

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté des sciences appliquées
Département de génie chimique

ÉTUDE DE LA PRÉPARATION DE POUDRES ET DE DÉPÔTS À PARTIR DE
SUSPENSION PAR PLASMA INDUCTIF
LE CAS DE L'HYDROXYAPATITE PHOSPHOCALCIQUE

Thèse de doctorat ès sciences, appliquées
Spécialité : génie chimique

Etienne BOUYER

Sherbrooke (Québec), CANADA

Avril 1997



"Si c'était à refaire, je ne le referais pas...mais le regretterais."

A.A.

RÉSUMÉ

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à la mise au point et à l'étude d'un nouveau procédé de projection plasma (SPS : Suspension Plasma Spraying) dans lequel le matériau à traiter prend la forme d'une suspension. Le procédé SPS est dédié soit à la réalisation de dépôts épais, soit à la préparation de poudres denses et sphériques.

Le principe du SPS est d'injecter par atomisation la suspension axialement dans le plasma. Les microgouttelettes résultantes sont successivement séchées, fondues, accélérées dans le jet plasma. Finalement les gouttelettes s'écrasent sur un substrat pour se solidifier (voie dépôt) ou bien se solidifient en vol puis sont collectées dans un réacteur (voie poudre). Le procédé SPS emprunte la technologie des plasmas r.f. et est appliqué à la mise en forme d'un matériau céramique : l'hydroxyapatite (HA), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. L'HA est une biocéramique qui trouve des applications dans le domaine des substituts osseux.

Une attention particulière est accordée à la synthèse chimique de la suspension d'HA afin de maîtriser ses propriétés chimiques et physiques qui sont déterminantes pour l'ensemble du procédé.

L'HA est un matériau susceptible de se décomposer à haute température. Par un ajustement adéquat des paramètres de projection plasma (nature des gaz plasmagènes, puissance, pression,...) la décomposition de l'HA peut être minimisée. De plus, il est possible de contrôler la texture du dépôt (orientation cristallographique), sa cristallinité, et l'adhésion dépôt/substrat en maintenant une vitesse de dépôt élevée ($>150 \mu\text{m}/\text{min}$). Pour l'élaboration de poudres, leur morphologie et leur taille découlent pour l'essentiel des conditions d'atomisation dans le plasma. Enfin, la présence de la phase liquide (l'eau) dans la suspension permet de stabiliser l'HA et de limiter sa décomposition en vol.

Le procédé SPS ouvre des voies potentielles de synthèse en vol en condition plasma de matériaux de compositions variées pour l'élaboration et la mise en forme de revêtements ou de poudres. Il offre l'avantage de potentiel économique grâce à la limitation du nombre d'étape en comparaison des procédés plasma conventionnels.

ABSTRACT

The work presented in this thesis has been directed to the study and the development of a new thermal spray process now known as the "SPS" (Suspension Plasma Spraying), in which the raw material to be treated is initially a liquid suspension. The SPS process is employed either for the preparation of thick coating or to the production of spherical and dense powders.

The principle of SPS is the axial injection of a suspension into the plasma core by gas atomization. The atomization droplets are successively dried, melted and accelerated in the plasma plume. Finally, melt droplets strike a substrate and solidify to build the coating (deposition route) or are solidified in-flight and are then collected from within the reactor (powder route). The SPS process is best achieved with the use of r.f. thermal plasma technology and has been applied to the complex shape forming of ceramic materials : e.g. hydroxyapatite (HA), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. HA, which is a bioceramic used in various biomedical applications such as bone substitute.

The original chemical synthesis of the HA is a key step for the control of physical and chemical properties of the HA suspension which in turn are fundamental to the success of the entire SPS process.

HA decomposes at elevated temperatures. With proper control of the plasma spraying parameters (i.e. the nature of the plasma gas and its composition, plasma power level, pressure, etc), the in-flight plasma decomposition can be minimized. Moreover it is possible to control the coating texture, its crystallinity and adhesion strength while maintaining high deposition rates ($>150 \mu\text{m}/\text{min}$). The morphology of powders prepared by the SPS technique and the size of resultant powders depends strongly on the atomization parameters of the spray suspension in the plasma. Water promotes the stabilization of HA during the plasma treatment and therefore helps to limit its in-flight decomposition.

The SPS process is a potentially powerful technology providing in-flight reaction routes for new materials synthesis and shaping, both as powders and as finished coatings. A further advantage of the SPS process concerns its economics through the use of a reduced number of process steps required in comparison to conventional plasma spray process.

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout d'abord au Pr. M.I. Boulos pour m'avoir accueilli au sein du CRTP, pour sa supervision accompagnée de judicieux conseils et pour son support financier. J'exprime ma reconnaissance au Pr. F. Gitzhofer pour son encadrement qui durant tout ce travail s'est agrémenté d'une collaboration truffée d'échanges et de discussions fructueux. Que mes codirecteurs soient remerciés de la latitude qu'ils m'ont laissés dans l'accomplissement de cette thèse ;

Ma reconnaissance va également aux Prs. C.C. Berndt (State University of New York, Stony Brook) et J. W. Jurewicz (Université de Sherbrooke) pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail de thèse respectivement en tant que correcteur externe et rapporteur du jury. Aussi, je remercie le Dr. R. de Médicis (Centre Universitaire de Sherbrooke Est, CUSE) pour avoir accepté d'être membre du jury comme correcteur externe et surtout pour m'avoir fait profiter autant de son érudition, de son expérience que de sa copieuse et exhaustive bibliographie sur l'hydroxyapatite ;

Comment ne pas associer à ces remerciements l'ensemble des permanents, Andrée Paradis, Serge Gagnon, Pierre Magny, Gérard Bédard, Marc Couture et les autres qui ont, dans l'ombre où la lumière (des plasmas), participé à la réalisation de cette thèse ;

Je n'oublie surtout pas de mentionner les compagnons de route pour la bonne ambiance qu'ils ont contribué à instaurer au sein du CRTP, du département de génie chimique et de la faculté des sciences appliquées ;

Merci à mes ami(e)s de la *Belle Province* à qui a incombé la lourde tâche de supporter, quatre années durant, un *maudit français* ;

Enfin, je remercie mes proches, néanmoins éloignés, d'outre-Atlantique pour leur soutien et encouragements proportionnels à la distance qui nous a séparé tout au long de cette thèse.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
REMERCIEMENTS	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
1. INTRODUCTION	1
2. REVUE DE LA LITTÉRATURE	4
2.1. Présentation des biomatériaux	4
2.2. Hydroxyapatite (HA)	8
2.2.1. HA biologique	9
2.2.2. Structure de l'HA	10
2.2.3. Synthèse de l'HA	14
2.2.4. Stabilité de l'HA	14
2.2.5. Méthodes de mise en forme de l'HA	18
2.2.6. Applications de l'HA	23
2.3. Alliage Ti6Al4V : substrat pour l'HA	26
2.4. Plasmas thermiques	27
2.4.1 Plasmas à courant continu (d.c.)	27
2.4.2. Plasmas à couplage inductif haute fréquence	28
2.4.3. Torches à plasma à injection axiale/injection de liquide	29
2.5. Applications des plasmas thermiques	31
2.5.1. Dépôt par plasma	31
2.5.2. Synthèse et la sphéroïdisation de poudres	33
2.6. Projection plasma d'HA	35
2.6.1. Projection plasma d.c. d'HA	35
2.6.2. Projection plasma r.f. d'HA	38

3	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	39
3.1.	Diffraction des rayons X	39
3.2.	Microscopie électronique à balayage	42
3.3.	Microscopie électronique à transmission	43
3.3.1.	Imagerie	43
3.3.2.	Diffraction électronique	44
3.4.	Spectrométrie infrarouge	45
3.5.	Surface spécifique	47
3.6.	Porosimétrie au mercure	48
3.7.	Tests d'adhésion	49
4.	SYNTHÈSE DE LA SUSPENSION D'HA	51
4.1.	Méthodologie	51
4.2.	Etude morphologique	53
4.3.	Etude des phases	68
4.4.	Etude rhéologique	73
4.5.	Conclusion	80
5.	PROCÉDÉ SPS APPLIQUÉ À LA PRÉPARATION DE POUDRES D'HA	82
5.1.	Principe du procédé SPS	82
5.2.	Atomisation de la suspension	85
5.3.	Montage expérimental	89
5.4.	Influence des gaz plasmagènes	92
5.5.	Etude morphologique	96
5.6.	Evaluation de la taille des particules	107
5.7.	Conclusion	113
6	PROCÉDÉ SPS APPLIQUÉ À LA DÉPOSITION D'HA	115
6.1.	Principe du procédé SPS appliqué à la déposition d'HA	115
6.2.	Montage expérimental	118
6.3.	Nature du substrat	122

6.4.	Influence de la nature et de la composition des gaz plasmagènes sur la décompositon de l'HA	123
6.5.	Influence de la pression sur la décomposition de l'HA	127
6.6.	Etude de l'orientation préférentielle	129
6.7.	Etude morphologique	138
6.8.	Adhésion des dépôts d'HA	143
6.9.	Conclusion	149
7	CONCLUSIONS GÉNÉRALES	151
	BIBLIOGRAPHIE	154
	NOMENCLATURE	170

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Phosphate de calcium usuels	8
Tableau 2.2	Principales méthodes de synthèse de l'HA	15
Tableau 2.3	Comparaison de l'efficacité de déposition	29
Tableau 3.1	Conditions d'acquisition du spectre de diffraction	42
Tableau 5.1	Comparaison des différents types d'atomiseur	88
Tableau 5.2	Conditions expérimentales pour la préparation de poudres d'HA par SPS	92
Tableau 5.3	Caractéristiques de la suspension d'HA	96
Tableau 5.4	Caractéristiques des poudres sphéroïdisées par SPS	103
Tableau 6.1	Conditions de projection	123
Tableau 6.2	Adhésions des dépôts d'HA	144

LISTE DES FIGURES

Fig. 2.1	Spectre des réactivités relatives in vivo des matériaux biocéramiques, d'après [HULBERT et coll., 1983]	5
Fig. 2.2	Diagramme d'existence d'un bioverre	7
Fig. 2.3	Perspective cavalière de la maille élémentaire d'HA, d'après [YOUNG, 1973]	11
Fig. 2.4	Vue de dessus de la maille élémentaire d'HA avec les tunnels hexagonaux occupés par les ions OH ⁻ (non visibles), d'après [YOUNG, 1973]	11
Fig. 2.5	Diagramme d'équilibre (a) diagramme de phase ternaire CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O	16
	(b) diagramme pseudo-binaire CaO-P ₂ O ₅ à PH ₂ O=500mmHg	16
	d'après [RIBOUD, 1973]	
Fig. 2.6	Influence de la pression de vapeur d'eau sur la stabilité de l'HA, d'après [RIBOUD, 1973]	16
Fig. 2.7	Prothèses revêtues d'HA par projection plasma (a) dépôt d'HA sur la partie fémorale d'une prothèse totale de hanche	25
	(b) dépôt d'HA sur une racine de prothèse de dent	25
Fig. 2.8	Torche plasma (a) à courant continu (d.c.)	27

	(b) à induction	27
Fig. 2.9	(a) Vue en coupe d'un dépôt obtenu par projection plasma, avec les défauts possibles	32
	(b) Principe de l'ancrage mécanique des lamelles sur les irrégularités du substrat	32
Fig. 3.1	Principe de la diffraction des rayons X	40
Fig. 4.1	Evolution des particules d'HA exposées au faisceau électronique	54
Fig. 4.2	Photo MET des nanocristaux d'HA de synthèse à différentes températures de synthèse	
	(a) T=25°C	55
	(b) T=35°C	55
	(c) T=45°C	56
	(d) T=55°C	56
	(e) T=65°C	57
	(f) T=75°C	57
	(g) T=85°C	58
Fig. 4.3	Evolution du facteur d'élongation des particules d'HA en fonction de la température de synthèse	59
Fig. 4.4	Photos MET des nanocristaux d'HA synthétisés à 45°C et traités à :	
	(a) T=850°C, 4 h sous air	61
	(b) T=1250°C, 4 h sous air	61
Fig. 4.5	Surface spécifique des nanoparticules d'HA de synthèse	62
Fig. 4.6	Cliché de diffraction électronique des particules d'HA de synthèse	
	(a) T=25°C	64

	(b) T=75°C	64
Fig. 4.7	Evolution de la taille des cristallites selon l'axe c des nanocristaux d'HA de synthèse	65
Fig. 4.8	Surface spécifique des particules d'HA de synthèse	66
Fig. 4.9	Photo MET de nanocristaux d'HA synthétisés avec une grande vitesse d'ajout d'acide (Vadd=2400 ml/min)	67
Fig. 4.10	Spectre de DRX de l'HA de synthèse (a) synthétisée à 45°C, séchée à 120°C	69
	(b) synthétisée à 45°C, séchée à 120°C + traitement à 1250°C, 4h sous air	69
Fig. 4.11	Spectre infrarouge de l'HA de synthèse (a) synthétisée à 45°C, séchée à 120°C	71
	(b) synthétisée à 45°C, séchée à 120°C + traitement à 1250°C, 4 h sous air	71
Fig. 4.12	Variation de la viscosité de la suspension d'HA (40% solide) utilisée pour le SPS stabilisée au Darvan 7 (10g Darvan/100g HA) en fonction du taux de cisaillement	75
Fig. 4.13	Variation de la viscosité de la suspension d'HA (12% solide) en fonction du taux de cisaillement pour différentes températures de synthèse	76
Fig. 4.14	Variation de la viscosité de la suspension d'HA (12% solide) en fonction du taux de cisaillement pour différentes vitesse d'addition d'acide	77
Fig. 4.15	Variation de la viscosité de la suspension d'HA (40% solide) en fonction de la quantité de défloculant (Darvan 7)	78

Fig. 4.16	Variation de la viscosité de la suspension d'HA (40% aolide) en fonction de la teneur en solide	79
Fig. 5.1	Schéma comparatif des différentes méthodes de préparation de poudres d'HA avec le procédé SPS	84
Fig. 5.2	Schéma des différents types d'atomiseurs	
	(a) atomiseur pressurisé	85
	(b) atomiseur rotatif	86
	(c) atomiseur à deux fluides	86
Fig. 5.3	Schéma du réacteur SPS pour la préparation de poudres	90
Fig. 5.4	Sonde d'atomisation de la suspension	
	(a) Schéma de l'extrémité de la sonde	91
	(b) Photo de la sonde en fonctionnement	91
Fig. 5.5	Influence de la composition du gaz de gainage sur la décomposition de l'HA	94
Fig. 5.6	Spectre infrarouge de poudres d'HA	95
Fig. 5.7	Poudres d'HA sphéroïdisées	
	(a) vue générale	98
	(b) vue de détail	98
Fig. 5.8	Particule d'HA sphéroïdisée	99
Fig. 5.9	Vue en coupe de particules d'HA sphéroïdisées	100
Fig. 5.10	Poudre sphéroïdisée, structure balle de golf	101

Fig. 5.11	Surface de poudre sphéroïdisée	102
Fig. 5.12	Distribution granulométrique des poudres d'HA obtenues par SPS	
	(a) poudres #4	104
	(b) poudres #5	104
	(c) poudres #6	105
	(d) poudres #7	105
	(e) poudres #8	106
	(f) poudres #9	106
Fig. 5.13	Calcul du SMD en fonction de la tension de surface pour les conditions normales d'atomisation de la suspension d'HA	109
Fig. 5.14	Schéma du procédé global de production de poudres	112
Fig. 6.1	Schéma comparatif de différentes méthodes de préparation de dépôts d'HA avec le procédé SPS	117
Fig. 6.2	Schéma du réacteur SPS pour la déposition	120
Fig. 6.3	Photographie du réacteur plasma pour SPS en fonctionnement	121
Fig. 6.4	Influence de la teneur en hydrogène dans le gaz de gainage sur la décomposition de l'HA (300 torr, substrat refroidit à l'eau)	124
Fig. 6.5	Influence de la teneur en oxygène dans le gaz de gainage sur la décomposition de l'HA (300 torr, substrat refroidit à l'eau)	124
Fig. 6.6	Influence de la pression dans le réacteur sur la décomposition du dépôt d'HA (10% d'hydrogène dans le gaz de gainage, substrat refroidit à l'eau)	127

Fig. 6.7	Spectre DRX de dépôt d'HA obtenu par SPS (10% H ₂ , 450 torr)	130
Fig. 6.8	Influence de la pression dans le réacteur sur la texture du dépôt (10 % hydrogène dans le gaz de gainage, substrat refroidit à l'eau)	131
Fig. 6.9	Influence de la teneur en oxygène dans le gaz de gainage sur la texture du dépôt (P=350 torr, substrat refroidit à l'eau)	131
Fig. 6.10.	Influence de la teneur en hydrogène dans le gaz de gainage sur la texture du dépôt (P=350 torr, substrat refroidit à l'eau)	132
Fig. 6.11	Facettage d'un cristal, lors de sa croissance	133
Fig. 6.12	Spectre de diffraction des dépôts d'HA suivant l'épaisseur	
	(a) surface du dépôt	137
	(b) intermédiaire	137
	(c) proche du substrat	137
Fig. 6.13	Vue de dessus d'un dépôt d'HA préparé par SPS	
	a) vue globale	139
	(b) détail	139
Fig. 6.14	Faciès de rupture d'un dépôt d'HA préparé par SPS	140
Fig. 6.15	Vue en coupe de dépôt d'HA préparés par SPS	
	(a) P=550 torr, 10% hydrogène	141
	(b) P=350 torr, 10% hydrogène	141
Fig. 6.16	Montage pour les tests d'adhésion	144

Fig. 6.17	Spectre de diffraction de dépôts d'HA sur alliage de Ti	
	(a) côté dépôt	146
	(b) côté substrat	146
Fig. 6.18	Influence des gaz plasmagènes sur l'adhésion des dépôts d'HA	147

Chapitre 1

INTRODUCTION

Les plasmas thermiques représentent une source de chaleur concentrée et intense qui possède un grand potentiel pour de nombreuses applications nécessitant de l'énergie pour fondre un matériau réfractaire, réaliser une réaction chimique ou encore une transformation physique. La déposition de matériaux fonctionnels pour améliorer les propriétés de surfaces (dureté, résistance à la corrosion, frottement, barrière thermique,...) constitue le principal débouché pour la technologie plasma. La découpe des métaux et le soudage sont aussi des applications bien connues. Plus récemment, la synthèse de poudres ultrafines (céramiques hautes performances telles que SiC, Si₃N₄, AlN,...), la destruction de déchets, la sphéroïdisation de poudres ouvrent d'autres axes porteurs pour la technologie plasma. Cette thèse traite d'un exemple où les plasmas thermiques sont utilisés à la fois comme réacteur chimique et source de chaleur pour la mise en forme de matériaux à l'état de revêtements ou pour la synthèse de poudres sphériques à partir d'une suspension.

En projection par plasma thermique, le matériau de départ est la plupart du temps sous forme de poudres calibrées, mais peut aussi être sous forme de fil. Les poudres subissent essentiellement une transformation physique : la fusion. Une seconde méthode appelée TPCVD (*Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition*) utilise une solution comme précurseur du matériau à déposer : la transformation qui prend place dans le plasma est une réaction chimique entre les espèces vaporisées provenant de la solution. Cette thèse présente une nouvelle méthode de déposition plasma se situant entre la projection plasma classique et la technique TPCVD puisque le matériau de départ est une suspension (solide dispersé dans une phase liquide). L'intérêt est de cumuler les avantages des deux techniques à savoir la possibilité de réactions chimiques et de transformations physiques lors d'un même procédé plasma tout en conservant une vitesse de déposition élevée. Ce procédé est dénommé SPS (*Suspension Plasma Spraying*). Le procédé SPS est développé dans cette thèse pour la préparation d'un matériau céramique.

Un des avantages de la méthode SPS est d'utiliser une suspension comme matériau de départ. Beaucoup de céramiques qualifiées de nouvelles ou encore avancées sont synthétisées par des méthodes chimiques humides (précipitation, co-précipitation, sol-gel). Le précurseur étant en phase liquide (suspension) il faut lui faire subir des traitements successifs longs et par conséquent coûteux (séchage, calcination, frittage,...) qui aboutiront à la formation de poudres à porosité et à morphologie plus ou moins bien contrôlées. Ces poudres calibrées en taille ($15 < \phi < 150 \mu\text{m}$) sont appropriées pour une utilisation en projection plasma (ou flamme) en vue de l'obtention d'un dépôt. Mais beaucoup d'autres applications nécessitent aussi des poudres calibrées en taille (e.g. filtrage, frittage).

Pour le traitement SPS, toutes les étapes de formation de la poudre prennent place pendant la seule phase de traitement dans le plasma, par conséquent dans un court laps de temps. Aussi, l'étape de fusion de la poudre a lieu dans le plasma. La méthode SPS donne la double possibilité de préparer des poudres sphériques à taille contrôlée et des dépôts à porosité contrôlée.

La technologie plasma qui a permis le développement du procédé est le plasma généré par couplage inductif radio fréquence (plasma r.f.). Les différentes caractéristiques intrinsèques de cette catégorie de plasma offrent de nombreux avantages dont le procédé SPS tire profit. Par exemple, le mode d'injection axial permet un meilleur traitement de la suspension dans le plasma et les gradients de température modérés permettent un traitement plus homogène des matériaux.

Le matériau qui a servi au développement du procédé est une biocéramique synthétique, l'hydroxyapatite (HA). L'HA existe à l'état de matériau biologique naturel puisqu'il entre comme constituant majeur dans les tissus durs des vertébrés. Logiquement, l'HA trouve ses applications dans les substituts osseux. Il est alors utilisé comme revêtement sur des métaux (prothèses articulaires, dentaires) ou en poudre (matériau de comblement osseux). Le choix de l'HA comme matériau test pour le procédé SPS est justifié par les particularités de ce matériau à savoir sa sensibilité à haute température puisqu'il a une forte tendance à se décomposer. De plus, la motivation du choix de l'HA s'est faite grâce à la possibilité de synthétiser l'HA à partir d'une réaction de précipitation. Un des objectifs de ce travail est donc de limiter la décomposition de ce matériau pendant le traitement plasma par un choix de paramètres expérimentaux adéquats. Aussi, la compréhension

des phénomènes mis en jeu pendant le traitement plasma est nécessaire pour contrôler et donc minimiser cette décomposition néfaste aux propriétés d'emploi de l'HA.

Le procédé SPS montre que le plasma n'est pas seulement une source de chaleur mais aussi un milieu où des réactions avec les gaz plasmagènes peuvent prendre place. Dans ce sens le SPS s'apparente à une méthode de projection réactive (*reactive plasma spraying*).

Un des objectifs associés à ce travail est de démontrer les potentialités du procédé SPS par l'exemple de l'HA et de suggérer d'autres possibilités d'applications et des solutions à des problèmes qui se posent dans le génie des matériaux. Il s'agit de montrer comment le procédé SPS met à profit les possibilités de réactions chimiques et de transformations physiques ayant lieu en condition plasma. Le potentiel de la méthode SPS peut s'étendre à des réactions en vol, et donc pour la synthèse de poudres sphériques avec un contrôle de leur taille.

Les différentes parties de cette thèse comprennent la synthèse de la suspension d'HA, la préparation de poudres d'HA ainsi que la réalisation et la caractérisation de dépôts par le procédé SPS. Evidemment toutes ces étapes du procédé sont couplées aux différentes caractérisations pour une meilleure interprétation des phénomènes physico-chimiques intervenants dans le procédé global.

Chapitre 2

REVUE DE LA LITTERATURE

Ce chapitre a pour objet de présenter les données et résultats majeurs de la littérature disponibles sur le sujet de ce travail, à savoir les biocéramiques et la projection plasma. D'autre part, cette revue permet de situer le travail qui va suivre dans un contexte plus général.

2.1. Présentation des biomatériaux

Avant d'aborder les travaux réalisés dans cette thèse, il semble bon de définir les biomatériaux, et plus spécialement les biocéramiques (sous-groupe des biomatériaux), puisque c'est ce type de matériau qui attirera notre attention. Une biocéramique est *toute substance ou combinaisons de substances non pharmaceutiques, de fabrication naturelle ou synthétique, susceptible d'être utilisée de manière illimitée dans le temps, soit comme un ensemble ou une partie d'un système, destiné à soigner, propager ou remplacer tous tissus, organes ou fonctions du corps humain* [VON MALLINCKRODT, 1987]. Un biomatériau est un matériau non vivant et destiné à interagir avec le système biologique, [BAQUEY, 1991 ; WILLIAMS, 1987a]. Plus de cinquante types d'implants existent et font appel à plus de quarante matériaux de nature différente pour leur constitution [HENCH, 1980]. Le défi que doivent relever les biomatériaux est le suivant : les systèmes implantés doivent remplacer des tissus vivants dont les propriétés physiques sont le résultat de millions d'années d'évolution et d'optimisation. Les tissus vivants ont la capacité de croître, de se régénérer et de s'autoréparer. Les biomatériaux représentent inéluctablement un compromis par rapport aux matériaux qu'ils sont chargés de remplacer. Les biomatériaux représentent un marché énorme puisque le niveau de vente annuel de produits biocompatibles est estimé à 1 milliard de dollars (US) au Etats-Unis et à un peu plus du double dans le monde entier [BRAYBROOK, 1991]. [HELMUS, 1991] a établi une revue extensive des différents biomatériaux avec leurs applications spécifiques.

Tel qu'indiqué sur la figure 2.1, on distingue trois types de biomatériaux différenciés par leur comportement dans le corps humain [HULBERT et coll., 1983 ; RUYS et coll., 1988] :

- biomatériaux inertes.
- biomatériaux actifs en interface ou bioactifs.

- biomatériaux résorbables.

Il existe aussi les biomatériaux toxiques qui empoisonnent l'environnement biologique direct lorsqu'ils sont introduits dans le corps humain, cela pouvant conduire à la nécrose des tissus. Si l'implant biotoxique est petit, il peut être phagocyté par des macrophages et détruit [KRIZEK, 1983]. Ce n'est toutefois pas le cas pour les implants orthopédiques.

Le point commun entre ces trois catégories de biomatériaux est leur compatibilité avec l'environnement physiologique (biocompatibilité). La biocompatibilité se définit par l'absence de réaction indésirables dans l'organisme à l'implantation d'un biomatériau pendant toute la durée de son contact avec lui, [COHENDET et coll., 1987].

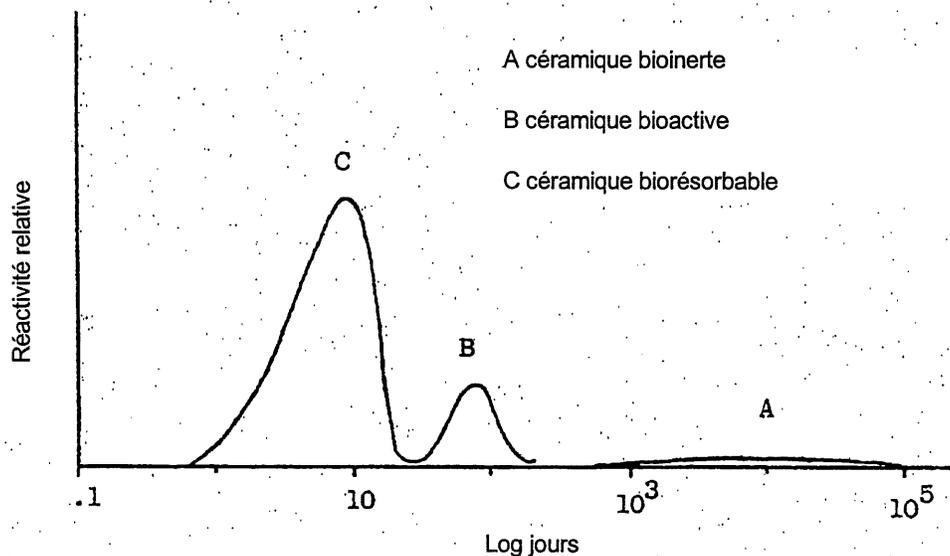


Figure 2.1 - Spectre des réactivités relatives in vivo des matériaux biocéramiques, d'après [HULBERT et coll., 1983]

Les biomatériaux inertes tels que l'alumine, le carbone pyrolytique, la zircone ne subissent aucune modification chimique une fois en place dans l'organisme. La plupart du temps ce sont des matériaux céramiques de type oxyde connus pour leur grande inertie chimique et biologique. De tels matériaux réagissent peu avec les tissus. Le fait d'implanter ce type de matériaux n'entraîne pas de réaction de rejet ni de réaction enzymatique ni d'information biochimique par des cellules sur la présence de l'implant. L'implant est donc caché au système immunitaire de l'hôte [HEIMKE, 1989]. Aucun matériau n'est parfaitement inerte, et, à long terme, on peut s'attendre à une dégradation chimique ou mécanique. Cela peut conduire à une libération de produits qui peuvent être contrôlés par des mécanismes de régulation de manière

à éviter des réactions néfastes de la part des tissus. La quantité de produits de dégradation tolérables dépend de la vitesse du métabolisme. Un ancrage d'implant peut être réalisé définitivement dès que la structure de la surface présente des possibilités de fixation suffisantes, i.e. porosité, des cellules osseuses nouvellement formées [FRANK et coll., 1986]. La fixation est de type morphologique ou mécanique.

Un biomatériau actif en interface est tel qu'une liaison chimique entre l'implant et le tissu est réalisée par des réactions chimiques ou biologiques accélérant ainsi l'attachement os-implant [HENCH et coll., 1984]. Une certaine porosité du biomatériau bioactif en interface permettra aux tissus de croître dans ces interstices, la taille optimale semble être supérieure à 100 μm [HENCH, 1991]. Les phosphates de calcium appartenant à la classe des céramiques bioactives sont capables d'établir des liaisons fortes avec les tissus environnants et le tissu osseux en particulier [FRAYSSINET et coll., 1993]. On est en présence d'une fixation bioactive encore appelée bioréactive [HEUGHEBAERT et coll., 1985]. Ces matériaux ont la capacité de contrôler et de limiter la dissolution en surface de l'implant en milieu physiologique. La précipitation de phosphate de calcium présent dans la phase minérale de l'os naturel est réalisée à l'interface biomatériau-os, et une liaison chimique entre l'HA associée au collagène et l'implant se forme à l'interface. Les matériaux actifs en surface et/ou en interface contiennent du calcium et des groupements phosphate, ceux-ci leur permettent d'interagir avec l'environnement biologique. Le seul fait que ces matériaux soient similaires, en ce qui concerne les constituants, à la partie minérale de l'os assure leur biocompatibilité. Les matériaux actifs en surface qui ont fait l'objet de nombreuses études à l'heure actuelle sont les bioverres et l'HA. Intermédiaires entre les bioverres et les matériaux cristallisés se situent les vitrocéramiques préparées par cristallisation contrôlée, c'est le cas des aluminophosphates de calcium [PERNOT et coll., 1979]. Les bioverres sont définis comme des verres possédant une réponse spécifique dans le milieu biologique, par le biais de réaction en surface. Ils sont principalement constitués de SiO_2 , Na_2O , CaO et P_2O_5 auxquels sont souvent ajoutés des composants minéralisateurs et formateurs de réseau. Des composants additionnels peuvent à leur tour être utilisés pour leur propriétés spécifiques intrinsèques comme CaF_2 , K_2O , ZnO ou B_2O_3 . Le comportement de ces bioverres dépend fortement de leur composition, voir le diagramme ternaire $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ [HENCH, 1987]. On y distingue fig. 2.2 plusieurs domaines différenciés par leur comportement *in vivo*. La zone A est caractérisée par une liaison avec l'os, le domaine B conduit à une encapsulation fibreuse, le C aboutit à une dissolution du verre et le D à la non-formation d'un

verre. Dans le domaine dentaire, un avantage esthétique non négligeable des bioverres est la parfaite concordance de couleur entre la prothèse et les dents naturelles. Un ajout judicieux de dopants permet le contrôle de la couleur du matériau [ICHINOSE, 1987].

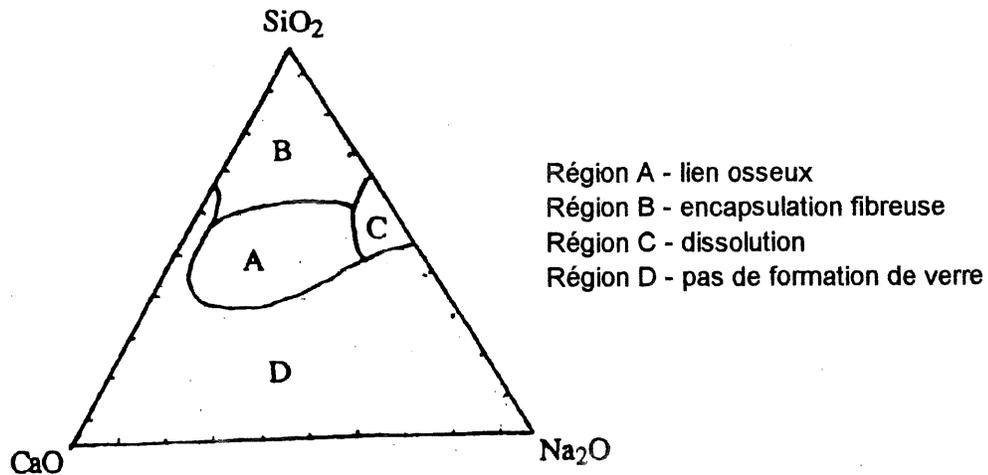


Figure 2.2 - Diagramme d'existence de bioverre

Enfin les **céramiques résorbables** tels le phosphate tricalcique sont généralement composées d'éléments comme le calcium et le phosphore que le métabolisme assimile aisément [BORETOS, 1985]. Conceptuellement, ce sont les céramiques les plus favorables pour l'implantation car l'hôte remplace progressivement l'implant dans un laps de temps relativement court. La reconstruction naturelle des tissus s'accompagne simultanément de la résorption de l'implant. Les propriétés mécaniques de tels implants diminuent à mesure que le matériau se résorbe à moins que la perte de propriétés mécaniques due à la résorption soit compensée par le gain de celle du tissu hôte de l'implant. La vitesse de biodégradation est fonction de la densité apparente du matériau. Ainsi, une haute densité apparente, donc une faible porosité, induit une faible biorésorption causée par la faible surface spécifique. Les biomatériaux résorbables servent de matériaux de remplissage temporaire jusqu'à ce que l'espace libéré par la résorption du matériau soit comblé par la repousse des tissus. Cette classe de matériau peut être utilisée dans le cas où l'implant n'est pas soumis à des contraintes mécaniques élevées.

2.2. L'hydroxyapatite

Les phosphates de calcium (hydroxyapatite, phosphate tricalcique,...) forment une classe privilégiée de biomatériaux du fait de leur bonne biocompatibilité, de leur possibilité de biodégradabilité et de leur bioréactivité éventuelle. Ils font l'objet de nombreuses recherches tant fondamentales qu'appliquées [BERNDT et coll., 1990a]. Par la suite, on ne s'intéressera qu'aux phosphates de calcium dont les principaux sont donnés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1- Phosphate de calcium usuels

symbole	nom usuel	formule chimique	Ca/P
-	monetite	CaHPO_4	1
DCPD	brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
-	pyrophosphate	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1
OCP	phosphate octocalcique	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
β -TCP	phosphate tricalcique β (whitlockite)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
α -TCP	phosphate tricalcique α	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
HA	hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67
TetCP	phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2

Une des caractéristiques importante des matériaux appartenant à la famille des phosphates de calcium est le rapport stoechiométrique des deux éléments chimiques principaux : calcium/phosphate.

Ces phosphates sont listés dans le sens de basicité accrue, qui coïncide avec la diminution de solubilité en milieu physiologique [BROWN et coll., 1986]. En rappelant que des sels d'acide sont d'autant plus stable que le pH du milieu est acide ce qui est l'inverse pour les sels basiques.

Le phosphate tricalcique existe sous deux variétés polymorphiques, la forme β est stable à basse température ($T < 1180^\circ\text{C}$), [FIX et coll., 1989]. La phase α est thermodynamiquement stable entre 1120 et 1470°C mais devient métastable à la température ambiante [MATHEW et coll., 1977]. Cette transformation $\beta \leftrightarrow \alpha$ réversible s'accompagne dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$ d'une augmentation de volume de l'ordre de 7%, donc par une diminution de densité [ROYER et coll.,

1993]. Le phosphate tétracalcique n'est pas d'intérêt biologique, il ne peut être synthétisé qu'à haute température et dans un système exempt d'eau, c'est le phosphate de calcium le plus basique connu [BROWN et coll., 1965].

2.2.1. L'hydroxyapatite biologique

Le choix de l'hydroxyapatite comme matériau de substitution de l'os est justifié par le fait que l'HA, sous une forme partiellement carbonatée, représente le principal matériau inorganique constitutif des tissus durs (os, dents) chez les vertébrés [MONTEL, 1973]. Sa teneur en masse dans les tissus durs est d'environ 70 % [SHACKELFORD, 1991], la partie organique, principalement du collagène, représente environ 22 % en masse, les 9 % restant correspondant à de l'eau [Mc INTYRE et coll., 1990]. Le squelette d'une personne adulte moyenne contient environ 2 kg d'HA [GROSS et coll., 1991]. Les tissus durs sont comparables à des matériaux composites du type céramique/organique. L'os peut être considéré comme un biocolloïde (suspension solide) constitué de la phase continue, le collagène et de la phase dispersée, l'hydroxyapatite [EVERETT, 1989]. Les dents (surtout l'émail) possèdent une proportion supérieure de phase inorganique que les autres os du squelette, et l'hydroxyapatite est partiellement fluorée car les ions fluorures (et dans une moindre mesure les ions chlorures) se substituent jusqu'à 10 % aux ions hydroxydes et confèrent à l'HA une meilleure résistance à la dissolution [YOUNG et coll., 1975]. La maille élémentaire de la fluoroapatite est semblable à celle de l'HA mais avec un volume sensiblement plus faible [BEEVERS et coll., 1945]. En particulier, l'émail dentaire contient plus de 97% de phosphate de calcium sous forme de large cristaux d'apatites. L'émail par sa microstructure (anisotropie de croissance cristallographique, forte texturation) est le matériau le plus dur existant dans le corps humain.

D'une manière générale, les carbonates sont sécrétés par les invertébrés tels que mollusques et gastéropodes, tandis que les phosphates sont sécrétés par les vertébrés et se forment au niveau des tissus calcifiés comme les os et les dents [MONTEL, 1977]. Dans l'organisme humain les phosphates et en particulier l'HA assurent deux principales fonctions : une fonction mécanique et une fonction physiologique. Au niveau mécanique, l'HA doit permettre aux os d'atteindre une certaine rigidité et donc de supporter des contraintes généralement complexes et élevées. La fonction physiologique est associée au métabolisme du phosphore et du calcium. Ils constituent pour l'organisme une réserve en calcium, en phosphore ainsi qu'en de nombreux éléments (e.g. oligo-éléments) qui entrent pour une part mineure dans la

composition des phosphates biologiques. De ce fait, la composition et la structure de ces phosphates sont variables et dépendent de l'âge, du type de nutrition du sujet et de l'emplacement du tissu dur considéré [MONTEL, 1971].

2.2.2. Structure de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HA) de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la classe des apatites. La formule générale des apatites est $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ où Me représente un métal alcalin ou alcalino-terreux, X des éléments tels que P, Si, As, S... et Y des anions hydroxyde ou halogénure (essentiellement F^- et Cl^-). Le terme apatite vient du grec *apatân* qui signifie tromper, car l'apatite se confond souvent avec d'autres minéraux [KLEIN et coll., 1993]. L'apatite est un minéral naturel répandu (Canada, état de New-York) la plupart du temps dans les roches éruptives, on la trouve aussi bien sous forme de fines aiguilles microscopiques que sous forme de gros cristaux prismatiques à base hexagonale. L'apatite est transparente, translucide ou opaque. Incolore ou teintée, l'apatite peut arborer des colorations les plus diverses. Par exemple, il existe une variété de couleur vert jaunâtre appelée pierre d'asperge et une variété vert bleuâtre, la moroxite. Ce minéral est important au niveau économique car il est le principal composé du régime minéral de l'acide phosphorique et est à la base de l'industrie des engrais. Les apatites présentent la plupart du temps un réseau cristallin de symétrie hexagonale (groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$), les paramètres de maille sont $a=0.9432$ nm et $c=0.6681$ nm pour l'HA [KAY et coll., 1964 ; POSNER et coll., 1958], fig. 2.3.

Plus rarement observée par synthèse thermique, on peut trouver aussi l'hydroxyapatite sous une forme de symétrie pseudo-hexagonale monoclinique identique à celle de la chloroapatite, groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{b}$, correspondant à une structure ordonnée des groupements OH^- dans la maille et impliquant une perte de symétrie [MACKIE et coll., 1972 ; ELLIOT et coll., 1973]. Au niveau cristallographique, on distingue deux types de tunnels parallèles à l'axe c : Le premier type de tunnels, dont les axes coïncident avec les axes ternaires du réseau, est occupés par certains ions Ca^{2+} notés Ca I.

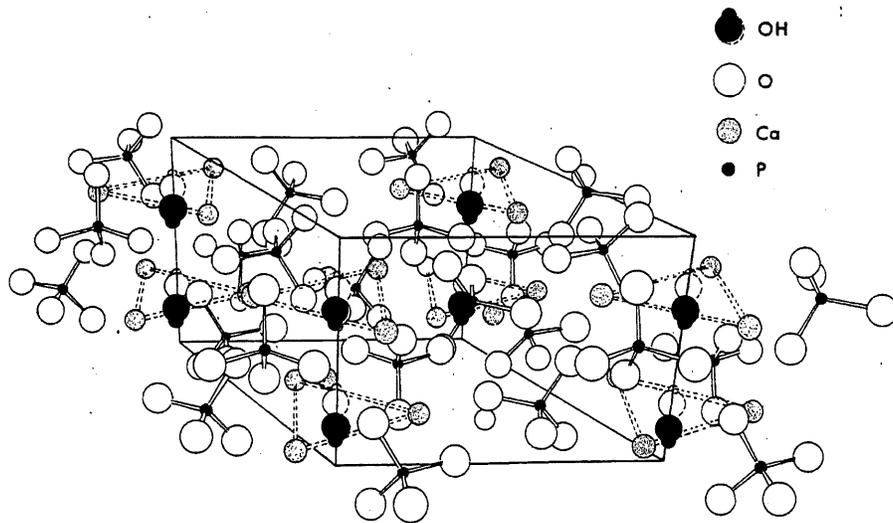


Figure 2.3 - Perspective cavalière de la maille élémentaire d'HA, d'après [YOUNG, 1973]

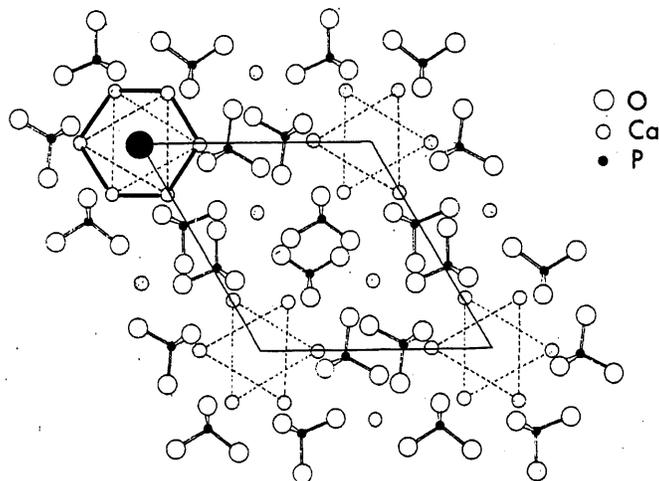


Figure 2.4 - Vue de dessus de la maille élémentaire d'HA avec les tunnels hexagonaux occupés par les ions OH⁻ (non visibles), d'après [YOUNG, 1973]

Le deuxième type de tunnel, dont les axes coïncident avec les axes sénaires hélicoïdaux (6_3) du réseau, est occupé par les ions OH^- orientés de manière aléatoire, soit vers le haut soit vers le bas. Les axes d'ordre 6 sont bordés par des atomes d'oxygène appartenant aux tétraèdres PO_4^{3-} , et par les autres ions Ca^{2+} (CaII) situés sur les plans de symétrie (miroirs) au niveau 1/4 et 3/4 suivant l'axe c, d'où la formule détaillée : $\text{Ca(I)}_4\text{Ca(II)}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Les apatites sont des solides cristallisés ioniques isomorphes de la fluoroapatite. Les apatites dérivent de cette dernière par substitution totale ou partielle des anions et cations. Les cations Ca^{2+} peuvent être remplacés par des cations bivalents comme Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} qui s'insèrent très facilement, comme Mg^{2+} qui s'insère à un taux limité ou encore comme Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} qui pour une teneur élevée bloquent la croissance cristalline [LEGEROS et coll., 1980]. La substitution peut s'effectuer par des cations mono ou trivalents. Les groupements phosphates peuvent être substitués à leur tour par des polyanions tels que SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} ou encore par des ions carbonates CO_3^{2-} , on parle alors d'HA carbonatée de type B [VIGNOLES et coll., 1988]. Enfin, les anions OH^- peuvent aussi être remplacés par des ions halogènes (F^- , Cl^- , Br^-) ou par des ions plurivalents (O^{2-} , O_2^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-}) [TROMBE, 1973]. La neutralité de l'édifice cristallin doit être vérifiée lors de substitutions aliovalentes, comme par exemple lorsque des cations bivalents sont substitués par des cations mono et/ou trivalents. L'électroneutralité est conservée soit par autocompensation cationique, un cation monovalent et un cation trivalent remplaçant chacun un cation divalent, soit par augmentation de la charge anionique, soit par création de lacunes dans le sous réseau anionique. Le réseau apatitique s'accommode bien de lacunes dans les sites occupés normalement par les ions OH^- . Ces ions sont situés dans des tunnels dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal de la maille, fig. 2.4. Les tunnels sont totalement ou partiellement remplis en fonction de la stoechiométrie donc de la nature et du nombre de substitutions, il peut même arriver que les tunnels soient totalement inoccupés. Leur diamètre varie entre 0.3 et 0.4 nm selon la nature des constituants. Compte tenu de ces tunnels, l'HA peut être considérée comme possédant une structure "ouverte" (faible compacité), car le volume libre inoccupé dans la maille élémentaire est de l'ordre de 37 % [Mc CONNELL, 1974]. Cela confère à la structure apatitique des propriétés d'échangeurs d'ions [MONTEL, 1971]. La structure apatitique peut-être le siège de nombreuses substitutions, et une petite différence structurale dans la maille peut causer de gros effets sur les propriétés de l'HA. Par exemple, le remplacement d'un groupement OH^- sur 500 par un ion F^- produit une différence de magnitude dans la diffusivité des ions OH^- et donc aussi sur la solubilité de l'HA en milieu acide

[YOUNG, 1980]. D'autre part l'HA est susceptible de fixer de gros ions dans ces tunnels. Il a été montré, [REY,1984], que la glycine ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), qui est un constituant principal du collagène des tissus durs, peut être fixée par les tunnels de l'HA. L'ion glycinat $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ (forme anionique) ou la forme dipolaire (zwitterion) $\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ peuvent s'insérer dans ces tunnels jusqu'à une teneur atteignant 1.5 % en masse, ce qui correspond environ à une molécule pour deux mailles [MONTEL et coll., 1989]. Cela s'accompagne évidemment d'une sous-stoechiométrie en ions OH^- . Cet exemple permet de donner un élément de réponse en ce qui concerne les liaisons entre la partie organique et inorganique des tissus osseux. Il semble que l'état de cristallisation des apatites s'améliore quand les tunnels se remplissent et que leur stabilité varie dans le même sens [POSNER et coll., 1980]. Les apatites biologiques ne peuvent être caractérisées par une formule précise due à la non stoechiométrie. Il est d'usage de considérer le réseau cristallin apatitique comme un assemblage rigide d'ions XO_4^{3-} et Me^{2+} renfermant éventuellement des lacunes. L'assemblage est traversé par des tunnels, vides, partiellement ou totalement remplis par des ions Y généralement très mobiles.

La couleur de l'hydroxyapatite stoechiométrique est le blanc, cependant l'hydroxyapatite et plus généralement les apatites sont colorées. Les diverses couleurs observées sont dues à plusieurs causes. Les apatites sont susceptibles d'être le siège de substitutions diverses. En particulier les substitutions d'ions métalliques induisent une coloration du fait d'une absorption sélective dans le spectre du rayonnement visible. Par exemple la contribution à la coloration du Co^{2+} est le pourpre, Cu^{2+} bleu, Fe^{2+} jaune pâle, Fe^{3+} rosâtre, Mn^{2+} beige et Ni^{2+} jaune vert [LEGEROS et coll., 1980]. La couleur bleue des apatites peut s'expliquer par la présence d'ions permanganate MnO_4^- dans les sites des ions phosphates PO_4^{3-} [JOHNSON et coll., 1963]. Les substitutions d'éléments de terres rares tels que La, Pr ou Nd produisent aussi une coloration des apatites [GRISAFFE et coll., 1970]. Aussi, des défauts ponctuels dans la structure apatitique peuvent induire une coloration du matériau apatite. C'est le cas des centres colorés de type F que l'on peut définir comme des électrons piégés par des lacunes anioniques, il ont un spectre d'absorption particulier dans le rayonnement visible particulièrement à haute température conférant une couleur au solide possédant ce type de défaut. Des centres colorés d'une autre nature nommés V1 peuvent être observés dans la structure de l'apatite, ils se décrivent comme des anions d'oxygène adjacent à un cation Ca^{2+} dans un environnement rhombique [SHARROCK et coll., 1992].

2.2.3. Synthèse de l'HA

Le procédé choisi pour la synthèse de l'HA est primordial et il décidera de ses propriétés ultérieures d'utilisation. D'une manière générale les HA de production industrielle sont souvent moins pures que celles préparés en laboratoire où le soin apporté est plus grand [RAVAGLIOLI et coll., 1994]. Cela est probablement dû au fait que les poudres d'HA manufacturées industriellement sont plutôt destinées au marché des réactifs chimiques qu'aux biomatériaux. Il existe une multitude de méthodes pour synthétiser de l'HAP sous forme pulvérulente [YOUNG et coll., 1982 ; ARENDS et coll., 1987]. Les méthodes chimiques par voie humide semblent les plus répandues [MOONEY et coll., 1961]. Le tableau 2.2 d'après [GROSS, 1990] résume les différentes méthodes de synthèse de l'HA, p 15.

2.2.4. Stabilité de l'HA

Deux types de stabilité sont à appréhender, la première est à haute température et la seconde est dans un milieu physiologique. Dans le plasma, suivant les conditions (gaz plasmagènes, pression, atmosphère,...) l'HAP peut se décomposer en différents phosphates de calcium possédant un rapport Ca/P autre que 1.67. D'autre part, compte tenu des applications biomédicales de ce produit, il est bon d'étudier la décomposition ou plutôt la dissolution *in vivo* ou *in vitro* dans un milieu physiologique naturel dans le premier cas et dans un milieu physiologique artificiel dans le deuxième cas (e.g. solution de Ringer, Gomori, Michaelis, Hank).

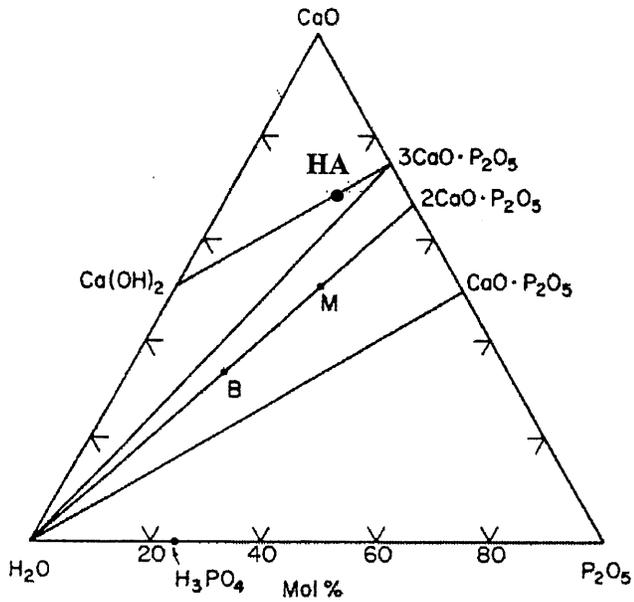
a) Stabilité de l'HA à haute température

Le diagramme d'équilibre de phases ternaire CaO-P₂O₅-H₂O montre la position de l'HA stoechiométrique, fig. 2.5(a). Le diagramme d'équilibre pseudo-binaire CaO-P₂O₅ sous une certaine pression de vapeur d'eau (500 mm de Hg) met en évidence le fait que l'HA est un composé à fusion non congruente, il se décompose avant de fondre, fig. 2.5 (b). L'HA est d'autant plus stable à haute température que la pression partielle de vapeur d'eau dans l'environnement de l'échantillon considéré sera élevée, fig.2.6. .

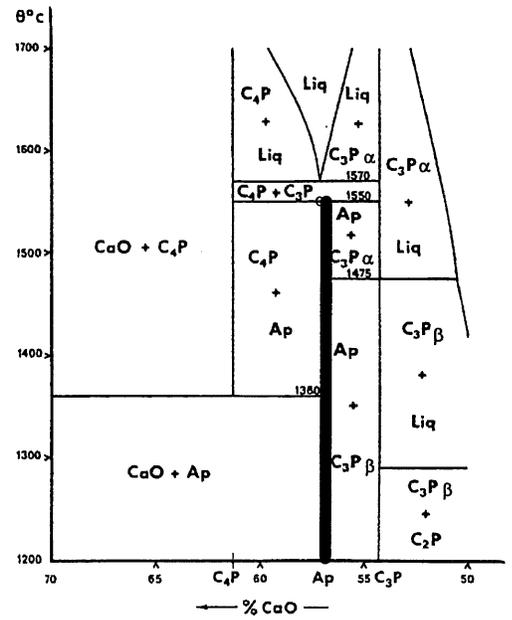
Des mesures de température de fusion de diverses apatites synthétiques ont été réalisées par [BHATNAGAR, 1969] et donne pour l'hydroxyapatite synthétique la température de 1614 °C. Cependant, cette valeur peut sembler contradictoire avec le fait que l'HA a un point de fusion incongruent. Cette température correspond en fait à l'apparition de la première goutte de liquide lorsque de l'HA est chauffée, la composition de cette goutte n'est pas celle de l'HA.

Tableau 2.2 - Principales méthodes de synthèse de l'HA

Procédé	Réactifs	Références
Hydrolyse	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6\text{H}(\text{OH})$ $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	
Synthèse hydrothermale	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et CaO	[YOSHIMURA et coll., 1994 ; HATTORI et coll., 1990]
Echange hydrothermal	CaCO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	[ROY et coll., 1974]
Réaction à l'état solide	os de bovins	
Sol-gel	Alkoxides de phosphore et de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	[TANAHASHI et coll., 1992]
Pyrolyse	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et H_3PO_4	
Méthodes humides	CaCl_2 et Na_2HPO_4 CaCl_2 et H_3PO_4 CaCO_3 et H_3PO_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et H_2O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et H_3PO_4	[OSAKA et coll., 1992 ;



(a)



(b)

Figure 2.5 - Diagramme d'équilibre
 (a) diagramme de phase ternaire CaO-P₂O₅-H₂O ;
 (b) diagramme pseudo-binaire CaO-P₂O₅
 PH₂O= 500 mm Hg ;
 d'après [RIBOUD, 1973]

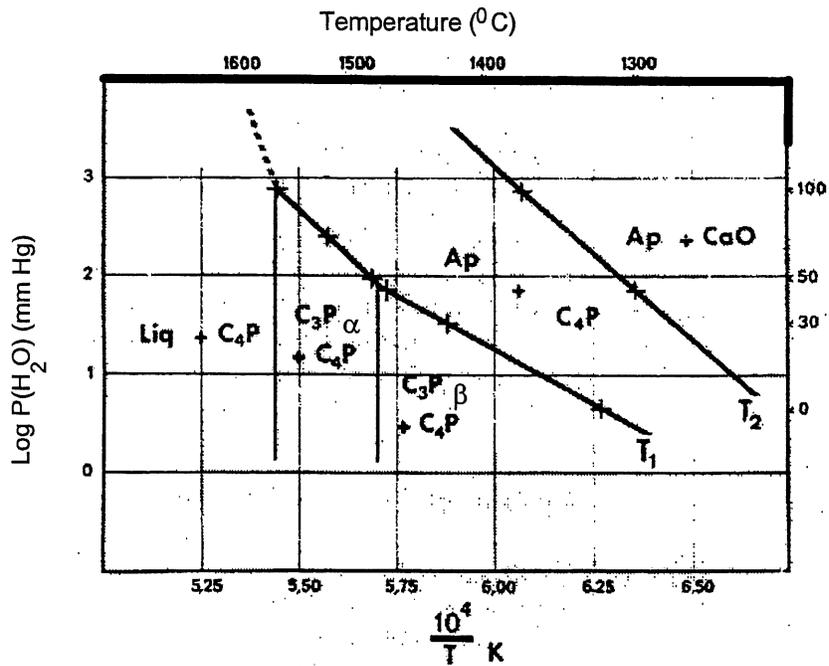
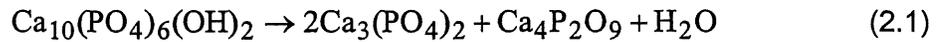


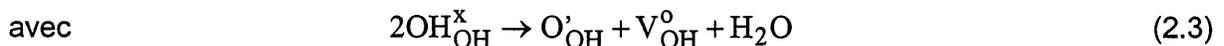
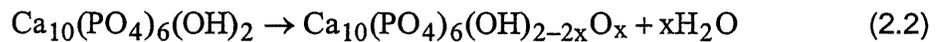
Figure 2.6 - Influence de la pression de vapeur d'eau sur la décomposition de l'HA, d'après [RIBOUD, 1973]

L'HA se dégrade avec la température et se décompose à partir de 1300°C selon la réaction suivante [LOCARDI et coll., 1993 ; SKINNER et coll., 1975]:



[YANG et coll., 1995a] ont trouvé que cette dernière décomposition n'apparaissait qu'au delà de 1450°C.

Si l'HA est chauffée sous un balayage de vapeur d'eau alors sa température de début de décomposition s'élève à 1400°C. A des températures supérieures à 1200°C L'HA commence à perdre ses groupements OH⁻ et à se transformer en oxyhydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$] en respectant la réaction suivante [ABABOU et coll, 1995] :



OH_{O}^x : site OH⁻ occupé par un groupe OH⁻;

O'_{O} : site OH⁻ occupé par un ion O²⁻;

$\text{V}_{\text{O}}^{\circ}$: site OH⁻ vacant (lacune).

L'équation (2.3) emprunte une écriture symbolique pour décrire les éléments de structure d'un solide cristallins, la notation est due à Kröger et Vink [SOUSTELLE, 1990]. Cette équation quasi-chimique permet de montrer la création de défauts ponctuels structuraux.

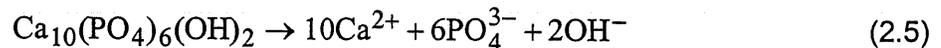
A la limite, pour x=1, on arrive à l'oxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$], un composé peu stable qui se décompose à son tour à partir de 1450°C pour former du α-TCP, pyrophosphate et phosphate tétracalcique [ZHOU et coll., 1993]. Outre ce départ d'ions OH⁻, des changements structuraux détectables par diffraction des rayons X montrent une variation des paramètres cristallins du à une distorsion de la maille et entre autre à une distorsion des tétraèdres PO_4^{3-} . Ces subtils changements structuraux influent sur la stabilité de l'HA en milieu physiologique [KNOWLES et coll., 1996].

b) Stabilité de l'HA en milieu physiologique

La stabilité à long terme de l'HA est en particulier garantie par sa pureté phasique [PFAFF et coll., 1994]. La rupture d'origine chimique d'un dépôt d'HA est provoquée par la forte solubilité des phases étrangères dans le milieu physiologique [YANG et coll., 1995b]. Les études portant sur la stabilité en milieu physiologique sont réalisées soit *in vitro* soit *in vivo*. L'HA est une biocéramique qui doit être considérée comme non résorbable. Pour preuve des études comparatives ont montré que la vitesse de résorption pour différents phosphates de calcium varie comme suit [DRIESENS et coll., 1992 ; KLEIN et coll., 1990] :



Pour une biocéramique comprenant un mélange HA/TCP, il semble que la présence de TCP induit une meilleure ostéointégration de la céramique poreuse [FRAYSSINET et coll., 1993b]. En terme de solubilité dans l'eau l'équilibre est le suivant :



Avec un produit de solubilité à la température ambiante de $K_{ps}=10^{-118}$, l'HA est effectivement très peu soluble dans l'eau.

2.2.5. Les méthodes de mise en forme de l'hydroxyapatite

Il est possible de mettre en forme l'HA à l'état de poudres, d'un échantillon massif ou de dépôt. L'HA est une céramique et comme la majorité des céramiques, c'est un matériau qui possède des propriétés mécaniques propres à cette catégorie de matériau, à savoir un comportement fragile.

a) Préparation des poudres d'HA

En fonction des propriétés physico-chimiques et de la morphologie requises, de nombreuses méthodes peuvent s'appliquer à la préparation de poudres d'HA. Comme il a été montré précédemment en 2.2.3, les méthodes de préparation de l'HA impliquent souvent une réaction chimique par voie humide conduisant souvent à un précipité. À partir de la solution ou du précipité l'étape nécessaire est l'élimination de la phase liquide pour laisser place uniquement à

la partie solide. Un chauffage en haut du point d'évaporation du solvant ou du liquide conduira à la formation d'un "gâteau". Lequel devra subir par la suite un traitement à plus haute température nommé calcination pour s'assurer de l'élimination de toutes les espèces inutiles dans le solide restant (e.g. nitrates). Ensuite un traitement de consolidation s'impose qui précède éventuellement le broyage du "gâteau". Pour augmenter la cristallinité des poudres un traitement à plus haute température doit suivre, il doit permettre entre autre une augmentation de la taille des grains des poudres considérées : c'est le frittage. Pour l'HA, la température de frittage se situe entre 1150 et 1250°C.

Dans certaines applications de l'HA il est nécessaire d'avoir des poudres de fortes granulométrie ($0.5 < \phi < 2$ mm) qualifiées de granules et dotées de porosité ouverte. Le mode de préparation faisant suite à la synthèse chimique humide implique une granulation par vibration suivie d'un frittage à 1200°C sous atmosphère d'oxygène humide [XINGDONG et coll., 1989].

Une autre méthode très utilisée dans le domaine des céramiques et en particulier dans celui de l'HA est l'atomisation pour permettre la formation de poudres sphériques, soit denses soit creuses [LUGSCHEIDER et coll., 1992].

Plus récemment, des poudres sphériques sont préparées par la méthode sol-gel, à partir de précurseurs suivant, acétate de calcium et acide orthophosphorique qui permettent la formation d'un sol concentré [DEPTULA et coll., 1992]. Bien qu'un contrôle de la taille des particules du sol soit possible, il n'en demeure pas moins que ces sphères ne sont pas denses et ont une importante porosité ouverte [LUO et coll., 1996]. Malgré tout, ce type de préparation est très versatile, peu onéreux et permet la synthèse de céramiques oxydes complexes [SCOTT et coll., 1982 ; DISLICH, 1985]. Il est à noter que les poudres d'HA dédiées à la projection plasma sont coûteuses (>500 \$US/kg, Plasma Biotol Ltd., U.K., 1997).

b) Préparation de pièces de forme d'HA

La méthode la plus répandue est le frittage à partir de poudres d'HA [BERNACHE-ASSOLANT, 1991]. Le terme frittage regroupe les phénomènes mis en jeu lors de la consolidation de matériau pulvérulent sous l'effet de la pression et d'un chauffage à haute température. La consolidation implique souvent un retrait et une diminution concomitante de la porosité [REED, 1995; BERNACHE-ASSOLANT, 1994]. L'HA étant susceptible de se décomposer à haute température, une des tendances actuelles pour éviter cette décomposition est de fritter les poudres d'HA en présence de vapeur d'eau. Les pièces frittées peuvent être denses ou

poreuses, pour cela différentes manières de procéder permettent leur mise en forme avec un contrôle de la porosité. Préalablement au frittage, un mélange de poudres d'HA avec des poudres calibrées en taille et généralement d'origine organique (composés éliminés lors du traitement de frittage) va permettre d'atteindre une microstructure après frittage avec la distribution volumique de pores voulue. La forme et la distribution des pores fermés influent pour beaucoup sur les propriétés mécaniques du solide fritté [LIU, 1996]. Le frittage en phase liquide est aussi envisageable, il permet de fritter à plus basse température donc d'éviter toute décomposition éventuelle de l'HA [SANTOS et coll., 1995]. D'autre part l'ajout de verre phospho-silicatés permet d'atteindre une meilleure densité du produit fritté. La résistance mécanique de l'HA frittée dépend fortement de la température de frittage : la résistance en tension atteint 80 MPa pour un produit fritté à 800°C, puis elle diminue avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à 10 MPa pour une température de frittage supérieure à 1350°C. Cette diminution catastrophique de la résistance mécanique est associée à la décomposition de l'HA [RUYS et coll., 1995]. Pour améliorer les propriétés mécaniques, le frittage en phase liquide peut être réalisé sous charge uniaxiale ou de manière plus uniforme par pressage isostatique. L'application de la charge réduit la température nécessaire au frittage. Les propriétés de résistance à la rupture sont améliorées mais le facteur d'intensité de contrainte (K_{Ic}) n'est pas meilleur. Le K_{Ic} s'améliorera si un renfort est ajouté dans l'HA, on parle alors de matériaux composites [HALOUANI et coll., 1994]. Pour la préparation de pièces aux formes complexes, le moulage par injection de l'HA est bien adapté. Les poudres d'HA sont mélangées à un liant organique et le mélange subit un traitement thermique comportant plusieurs étapes, à savoir la calcination (pour enlever les liants organiques), et le frittage. La résistance mécanique des pièces préparées par ce procédé (<60 MPa) est insuffisante pour des applications sous charge et le K_{Ic} demeure inférieur à 1 MPa.m^{1/2} [SHAREEF et coll., 1993]. Cependant une amélioration des propriétés mécaniques résulterait soit d'une diminution de la taille des particules d'HA de départ (poudres nanométriques) soit par un ajout d'additifs bloquant la croissance des grains pendant le frittage [CIHLAR et coll., 1966]. La calcination des poudres affecte la morphologie et la nature chimique de la surface des particules, donc affecte aussi leur mise en suspension dans le but d'obtenir un haut taux de solide. Une température de calcination située entre 500 et 900°C permet d'atteindre une teneur de 73 % en masse de solide dans la suspension, avec toutefois l'ajout d'un agent dispersant [LELIÈVRE et coll., 1996].

c) Préparation de dépôts d'HA

Comme les céramiques monolithiques possèdent souvent des propriétés mécaniques médiocres dues à leur comportement fragile dans une grande gamme de température. Deux solutions se présentent : soit préparer une céramique d'HA massive à laquelle est ajouté des agents de renforcement (fibres,...) soit utiliser la technique du revêtement. Il est préférable de les préparer sous forme de dépôt lorsqu'elles doivent subir et résister à des contraintes mécaniques élevées. Beaucoup de procédés sont disponibles pour la fabrication de revêtements d'épaisseur variable avec des vitesses de déposition très différentes en ordre de grandeur. Les principales techniques existantes sont les suivantes :

- . sol-gel,
- . déposition électrolytique
- . dépôt physique en phase vapeur (PVD)
- . ablation laser
- . projection thermique

(i) La technique sol-gel peut entre autre être utilisée pour la formation de couches minces (<quelques micromètres d'épaisseur), cette méthode consiste à recouvrir une pièce (métal, verre) par le liquide colloïdal (i.e. gel) puis à faire subir par la suite à l'ensemble substrat dépôt un traitement thermique pour vaporiser ou sécher la phase liquide et pour densifier par frittage le dépôt [LANGSTAFF et coll., 1996].

Le coulage en bande procède d'une manière identique au procédé sol-gel. Un mélange de poudres d'HA avec un liant et un plastifiant est coulé sur un substrat à basse température (150°C). L'opération subséquente de frittage permet de densifier la couche d'HA et d'éliminer les ajouts de la barbotine, [ARITA et coll., 1995].

(ii) L'électrodéposition peut être réalisée à partir de sels de phosphate mis en solution dans une solution saline (NaCl) [SHIRKHAZADEH, 1991]. Le pH de la solution est ajusté à 4.4 par ajout d'acide chlorhydrique, lequel favorise aussi la mise en solution de l'HA. Le liquide joue ensuite le rôle d'électrolyte dans une cellule du même nom. La cathode est constituée par le substrat (Ti6Al4V). Le dépôt ainsi obtenu à une température de 65°C est uniforme avec une structure poreuse. La microstructure est constituée d'un enchevêtrement de microcristaux (en forme de plaques) non orientés les uns par rapport aux autres [MONMA, 1994] . La vitesse de déposition

atteinte avec une telle méthode est relativement faible de l'ordre de 1 $\mu\text{m}/\text{heure}$ [SHIRKHAZADEH, 1995].

(iii) La méthode PVD (*physical vapor deposition*) est destinée à l'obtention de couches généralement denses et peu épaisses. Le principe consiste à bombarder par des ions (Ar^+) une cible constituée du matériau que l'on désire déposer, le matériau s'évapore et va se déposer sur le substrat. Cette technologie est très utilisée pour la préparation de dépôts durs (nitrures, carbures, etc...). Elle est toutefois utilisée aussi pour la préparation de dépôt d'HA sous une variante nommée IBDM (*Ion Beam Dynamic Mixing*), c'est une combinaison de PVD et d'implantation ionique [YOSHINARI et coll., 1994]. L'avantage est de promouvoir par cette méthode l'adhésion grâce à la diffusion des espèces à l'interface dépôt/substrat avec une vitesse de déposition médiocre ($<4 \mu\text{m}/\text{h}$).

(iv) L'ablation laser permet elle aussi de produire des couches minces. La majorité des travaux disponibles dans la littérature portent sur des matériaux supraconducteurs à haute température critique [SMITH, 1995]. Il est à noter que quelques travaux sur l'HA ont été publiés [SINGH et coll., 1994] : la cible d'hydroxyapatite frittée dense est bombardée par un faisceau laser (le plus souvent un laser à excimère fonctionnant en mode pulsé). Sous l'effet de l'impact du faisceau laser sur la cible, il y a évaporation de la zone superficielle bombardée par le faisceau laser accompagnée par la formation d'un microplasma dense proche et au dessus de la surface de la cible, dont la composition chimique est celle de la cible. La pression qui règne dans le microplasma comparé au vide poussé qui règne dans le système d'ablation laser conduit, au bout de quelques microsecondes, au phénomène de détente adiabatique. Les atomes constituant le microplasma et provenant de la cible sont dirigés grâce à la détente adiabatique vers le substrat qui peut être éventuellement chauffé et maintenu à une température constante. Les atomes se déposent en se recombinant sur le substrat pour former la structure apatitique présente dans la cible initialement. Cette méthode possède différents avantages comme la conservation de la stoechiométrie du matériau constituant la cible pendant le traitement plasma et aussi la possibilité d'effectuer une croissance épitaxiale sur un substrat adéquat. Cependant, le problème majeur réside dans le fait que la vitesse de croissance se compte en $\mu\text{m}/\text{h}$, ce qui est relativement peu élevé comparé aux autres technologies utilisées à l'heure actuelle [BAERI et coll., 1992]. Bien que l'adhésion de la couche d'HA sur le substrat en Ti soit bonne les

limitations sont donc dans l'épaisseur de la couche ainsi formée [TORRISI et coll., 1993]. Aussi, la technologie en elle-même qui exige des pressions de fonctionnement de l'ordre de 10^{-5} Pa s'avère onéreuse à mettre en oeuvre.

(v) La projection thermique est la méthode la plus utilisée à l'heure actuelle pour la préparation de couches épaisses (cent micromètres et plus). C'est majoritairement la projection par plasma qui représente la technique la plus utilisée. Elle offre deux avantages : la rapidité pour la préparation de dépôt épais et aussi un coût relativement peu élevé comparé aux techniques qui font appel à des vides le plus souvent poussés. Le rapport coût/performance du dépôt se trouve être relativement bas.

En marge de la projection plasma, il y a la méthode de projection HVOF pour *High Velocity Oxy Fuel* [PAWLOWSKI, 1995] et aussi le D-gun qui procèdent du même principe : une réaction de combustion entre un carburant et un comburant conduit à une détonation. La température de la flamme n'atteint pas la température d'un plasma thermique (3400 K à partir d'un mélange oxygène/acétylène) mais elle donne aux particules à fondre une très grande énergie cinétique compte tenu de la vitesse des gaz de la flamme. Des mesures de vitesses de particules pour ce type de système ont donné des valeurs de 1000 m.s^{-1} . Il est facile par cette méthode d'obtenir des dépôts denses d'HA, possédant de bonnes propriétés de résistance à la dissolution [OGUCHI et coll., 1992]. Ce procédé est assez récent et demande à être optimisé puisqu'il persiste toujours une certaine décomposition en vol de l'HA [HAMAN et coll., 1995a, 1995b].

Dans la section 2.6 seront développés de manière plus exhaustive les résultats de projection plasma appliqués à l'HA.

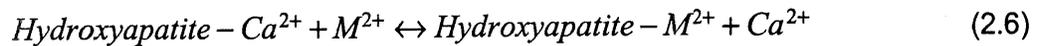
2.2.6. Applications de l'HA

Les principales applications de l'HA concernent évidemment le domaine biomédical. Grâce aux propriétés exceptionnelles de l'HA du point de vue biocompatibilité, son premier domaine d'application est celui des substituts osseux que ce soit sous forme de poudres (comblement osseux), de pièce de forme, ou de dépôts [de GROOT, 1991 ; THOMAS, 1994]. L'HA est aussi employée en tympanoplastie, pour la reconstruction de l'oreille moyenne [VAN BLITTERSWIJK et coll., 1985]. Des études cliniques à moyen terme (2 ans), dont celle de [TONINO et coll., 1995], réalisées sur des patients ont montré l'efficacité de prothèses de hanche revêtues d'HA

avec un taux inférieur à 4% de patients souffrant encore de douleur dans la cuisse. La surface de contact direct entre l'os et l'implant monte à 66 % de la surface totale de la prothèse revêtue contre un maximum de 5 % en l'absence de ce revêtement [MUNTING, 1996]. Outre ses vertus bioactives le dépôt doit jouer le rôle de barrière contre la libération d'ions métalliques [SOUSA et coll., 1996]. Le marché des prothèses articulaire est important puisque plusieurs centaines de milliers de personnes de par le monde reçoivent ce type de prothèses chaque année [WILLIAMS, 1987b] (fig. 2.7).

Mais l'HA possède d'autres nombreuses applications :

- filtration, l'HA a la capacité de filtrer des ions métalliques M^{n+} en solution (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}). Le principe de l'échange d'ion est le suivant :



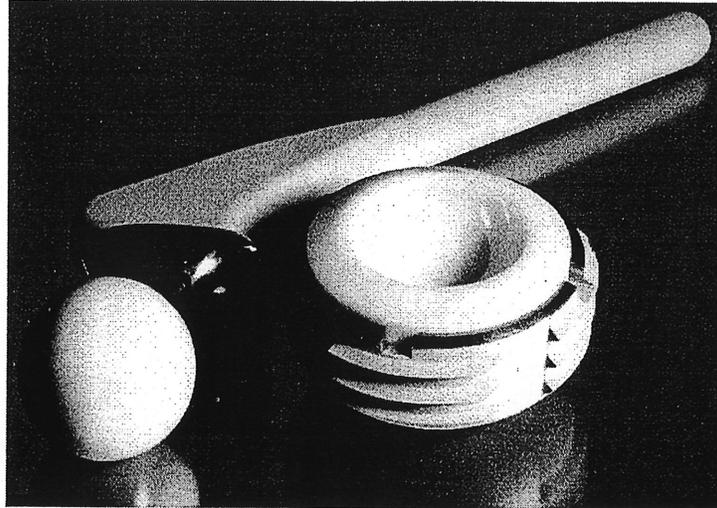
L'efficacité de filtration sera d'autant plus élevée que l'HA est impure, puisque dans ce cas elle possède un niveau supérieur de défauts cristallins dans sa structure [REICHERT et coll., 1996].

- colonne de chromatographie

Pour la purification de protéines (e.g. enzymes, fragments d'anticorps) et pour l'isolation de l'ADN. Les poudres d'HA doivent avoir une faible granulométrie pour augmenter la surface spécifique et par voie de conséquence son efficacité [LUO et coll., 1996].

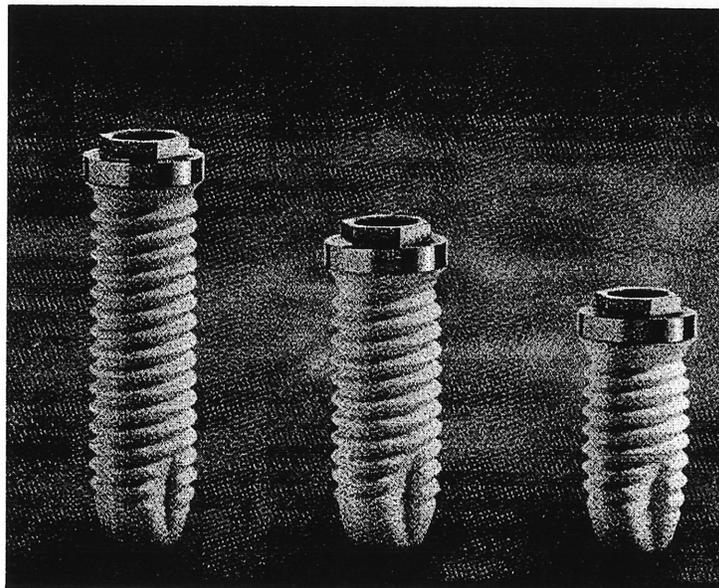
- divers

Actuellement l'HA trouve aussi des applications dans la synthèse organique comme catalyseur. L'HA sert aussi comme précurseur de différents engrais. L'effet double de la grande surface spécifique avec le pouvoir d'échangeur d'ions permet à l'HA d'être utilisé comme déodorant [NARASARAJU et coll., 1996].



[gracieuseté de CERASIV GmbH, Allemagne]

(a)



[gracieuseté de CALCITEK, États-Unis]

(b)

Figure 2.7 - Prothèses revêtues d'HA par projection plasma
(a) dépôt d'HA sur la partie fémorale d'une prothèse totale de hanche
(b) dépôt d'HA sur une racine de prothèse de dent.

2.3 L'alliage de titane Ti6Al4V : substrat pour l'HA

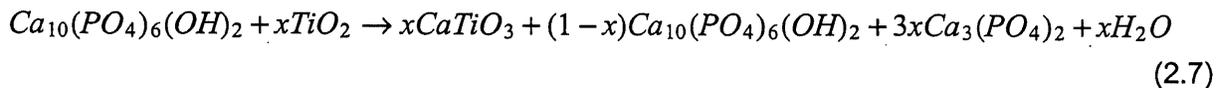
Historiquement, de nombreux alliages ont d'abord été utilisés seuls comme prothèse (hanche, genou,...), puis avec une surface poreuse, [PILLIAR, 1987], jusqu'à ce qu'ils soient utilisés comme substrat pour l'HA. Des études cliniques (après 3 à 5 ans d'implantation) ont montré que la présence de dépôt d'HA sur la partie fémorale de prothèse de hanche (en alliage Ti6Al4V) accélère le remodelage osseux autour de la prothèse par rapport à une tige fémorale en alliage de titane poreux [Mc PHERSON et coll., 1995]. Cela montre la supériorité clinique du couple alliage de titane/HA sur l'alliage de Ti poreux. L'intérêt d'utiliser l'alliage de Ti est justifié par ses propriétés suivantes :

- masse volumique (4.5 g.cm^{-3}), intermédiaire entre les alliages d'aluminium et l'acier ;
- rapport résistance/masse volumique supérieur à l'acier ou aux alliages d'aluminium ;
- résistance à la corrosion , elle est élevée car celle du titane est excellente, notamment grâce à une quasi insensibilité à l'action de l'ion chlore ;
- résistance à la fatigue élevée. Même quand la contrainte moyenne n'est pas nulle, la résistance à la fatigue reste satisfaisante [DE GÉLAS et coll., 1990].

Ces quatre propriétés sont primordiales pour les applications biomédicales car le milieu physiologique, avec lequel les biomatériaux sont en contact, est relativement corrosif. Les matériaux destinés à être implantés dans le corps humain doivent être relativement légers. D'autre part, les prothèses doivent résister aux sollicitations d'emploi qui sont de type contrainte de fatigue. Les alliages de titane à faible module d'Young s'approchent du comportement élastique des tissus durs humains.

Le titane possède une forte affinité pour l'HA, la couche de passivation d'oxyde (TiO_2) toujours présente sur le titane peut réagir avec les phosphates pour former un composé intermédiaire, le métatitanate de calcium (CaTiO_3) [CHAI et coll., 1993].

La réaction réalisée à 850°C est la suivante [LACOUT et coll., 1984] :



Il apparaît donc que l'oxyde de titane, oxyde amphotère, présente à haute température un caractère acide marqué vis à vis de l'HA. il conduit à la destruction partielle de l'HA et à la formation de pérovskite (CaTiO_3). Il semble qu'à 850°C une insertion de titane sous forme de titanate TiO_4^{4-} se produirait dans le réseau apatitique, ce qui explique la présence de titane dans les minerais phosphatés et ce qui apporte un élément de réponse sur l'adhésion chimique des dépôts d'HA sur les alliages de titane.

2.4. Les plasmas thermiques

2.4.1 Les plasmas à courant continu (d.c.)

Dans la technologie des plasmas thermiques, les plasmas d.c. ou plasmas d'arcs sont de loin les plus répandus. Deux types de plasmas d.c. existent, à savoir, les plasmas à arc soufflé et ceux à arc transféré. Un plasma d.c. est généré par un arc entre deux électrodes une cathode (le plus souvent en tungstène thorié) et une anode en cuivre dans le cas d'un arc soufflé, fig. 2.8 (a). Par contre, dans le cas de l'arc transféré, l'arc est généré entre la cathode et l'anode et est par la suite transféré vers une anode annexe. Cette anode annexe est généralement une pièce métallique ou un bain en fusion.

Les températures atteintes par ce type de plasma sont de l'ordre de 15000 K. La vitesse des gaz est de l'ordre de 100 m.s^{-1} à 1000 m.s^{-1} et plus. En effet, suivant la forme de la buse de sortie de la torche le jet plasma pourra être supersonique, et le nombre de Mach correspondant atteindra des valeurs de 1 et plus. Le principal avantage pour la projection plasma est de transférer aux particules à fondre, via le jet plasma, une grande énergie cinétique et donc de leur faire acquérir en vol une grande vitesse. Cela se traduit par une importante vitesse d'impact qui aide pour beaucoup à la bonne densification du dépôt.

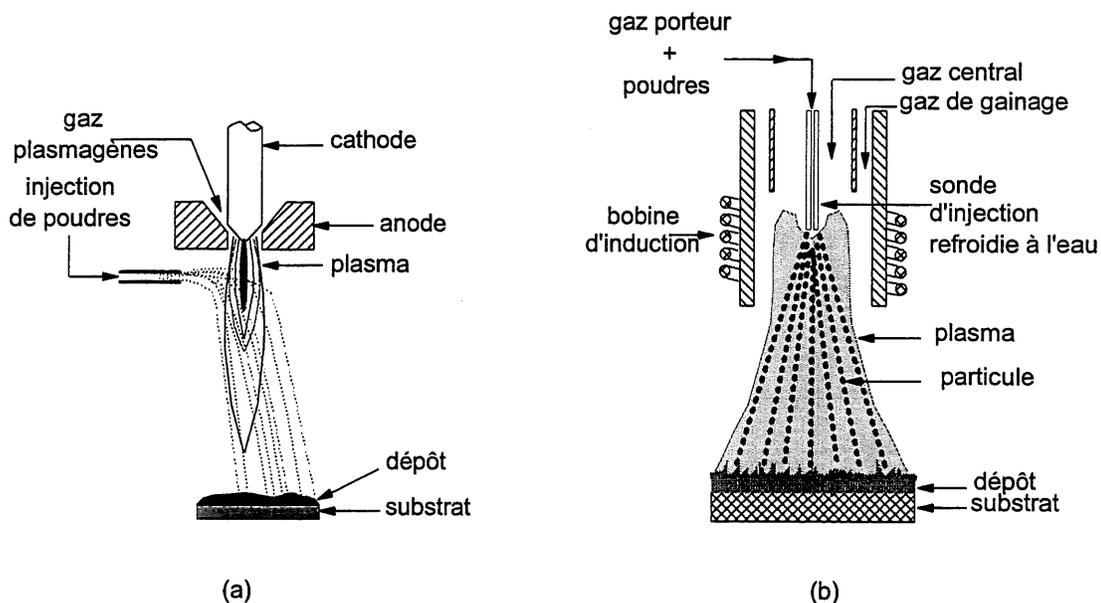


Figure 2.8 - Torche plasma
(a) à courant continu (d.c.)
(b) à induction

Les problèmes posés par ce type de plasma sont multiples. L'usure des électrodes entraîne inéluctablement une érosion de celles-ci et une libération d'impuretés qui se retrouveront dans le plasma et par voie de conséquence dans les matériaux traités. De plus, la projection plasma d.c. fonctionne dans la majorité des cas avec une injection radiale des poudres. Le plasma créé par une torche d.c. est visqueux et l'injection des poudres est rendue difficile : les poudres ne pénètrent pas dans la zone chaude du plasma et le rendement de déposition s'en trouve diminué. Pour contourner ce problème, de nouvelles conceptions de torches d.c. à injection axiale émergent depuis quelques années.

2.4.2. Les plasmas à couplage inductif haute fréquence

Un système plasma à induction comprend un générateur de courant haute fréquence qui alimente l'inducteur de l'applicateur plasma [BOULOS, 1985]. Pour les plasmas de puissance moyenne de quelques dizaines à quelques centaines de kW.

Les avantages sont multiples :

- absence d'électrode
- faible vitesse des gaz plasmagènes
- grand volume du plasma
- faibles gradients thermiques dans le plasma

Ces propriétés intrinsèques aux plasmas r.f. conduisent à de nombreux avantages. Il n'y a pas d'érosion d'électrode donc pas de contamination potentielle du plasma par les matériaux érodés. La faible vitesse des gaz plasmagènes couplée au grand volume du plasma (en comparaison au plasma d.c.) confère un long temps de séjour (10 ms) aux espèces à traiter dans le plasma. En particulier, ce temps de séjour élevé est adapté aux cinétiques des réactions chimiques. Pour des applications de déposition, un long temps de résidence pour atteindre un état de fusion des particules satisfaisant est nécessaire. Les propriétés du dépôt s'en trouvent améliorées et cela donne la possibilité de préparer des dépôts avec porosité faible et contrôlée, voir fig. 2.8 (b).

Le plasma n'étant pas généré entre deux électrodes (*cf.* torche d.c.), il est facile d'injecter les matériaux à traiter de façon axiale. Le flux de particules est injecté coaxialement avec le jet plasma. Et comme le volume du plasma est plus conséquent et le gradient de température radial moins élevé que pour un plasma d.c., il s'en suit que les particules sont traitées de manière homogène. Ce n'est que depuis une dizaine d'années que les plasmas r.f. trouvent

leurs applications dans la déposition de matériaux [BOULOS, 1992]. Les applications s'adressent surtout aux matériaux à haut point de fusion tels que les métaux réfractaires (W,...), les métaux durs encore appelés carbures (WC, TiC, ...) et aussi les céramiques pour lesquelles les propriétés thermiques sont relativement médiocres.

L'efficacité de projection définie comme suit : $\eta = \frac{m_i}{m_d}$ est plus élevée avec un système de déposition r.f. . L'exemple de dépôts de barrière thermique (ZrO_2) réalisés sur différents systèmes de projection (i.e. deux torches d.c. et une torche r.f.) [CRABOS et coll, 1996] donnent les résultats suivants résumés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 - Comparaison de l'efficacité de déposition

origine	type de torche	épaisseur du dépôt (µm)	efficacité de déposition (%)
Turboméca	7MB (d.c)	450	30
Plasma-Technik	F4 (d.c.)	450	50
CEA	PL50 (r.f.)	450	75

L'utilisation d'une torche r.f. pour la déposition conduit à un saut substantiel en efficacité qui s'explique par un traitement plus homogène des poudres dans le plasma causé par un volume plus important du plasma. Malgré cela des problèmes subsistent comme la mobilité d'une torche r.f.. En effet une torche d.c., souvent plus compacte (à puissance égale) qu'une torche d.c., peut être déplacée et se prête bien à la robotisation pour des applications industrielles de routine. Par contre, une torche r.f. est plus difficile à déplacer parce qu'un tel mouvement de la torche peut modifier le couplage réactif (couplage entre la bobine et le plasma) et donc les propriétés du plasma. Un désavantage des plasmas r.f. est le faible rendement énergétique total d'une telle installation, elle atteint une valeur au mieux de 50 %.

2.4.3. Les torches à plasma à injection axiale/injection de liquide

Le principe est d'utiliser trois torches orientée à 120° et inclinée. Les trois flammes de chaque torche se rejoignent et l'injection peut se faire axialement. Cependant, ce type de système est encore en cours de développement et s'avère assez complexe.

Compte tenu des propriétés de la viscosité élevée du plasma, il est assez difficile de faire pénétrer des poudres au centre du plasma. Le rendement d'injection dans une torche d.c. est relativement faible compte tenu du mode d'injection habituel radial (direction d'injection perpendiculaire à l'axe d'écoulement du plasma). Une partie seulement des poudres injectées va subir un traitement adéquat dans le plasma. C'est pourquoi, depuis plusieurs années déjà, de gros efforts ont été investis sur la conception de torches équipées d'une injection axiale de poudres ou de fil. Les premiers systèmes conçus sont basés sur l'utilisation de plusieurs torches d.c. positionnées autour d'un même axe et inclinées d'un même angle aigu par rapport à cet axe de telle sorte que les flammes respectives de chaque torche concordent [MARANTZ et coll., 1991; PFENDER, 1989]. De là découle la possibilité d'injecter quasi axialement dans la flamme du plasma qui résulte de la somme des flammes de chaque torche. L'inconvénient majeur de tels procédés est la "lourdeur" technologique qui résulte de l'utilisation de plusieurs torches de manière simultanée [YOUNG et coll., 1989].

Metcon thermal Plasma et Northwest Mettech, deux sociétés situées dans l'ouest canadien commercialisent depuis peu des torches d.c. à injection axiale qui sont basées sur leurs propres brevets avec une alimentation électrique pour Metcon et 3 pour Northwest Mettech. L'avantage principal réside dans le fait que le rendement de ce type de torche est amélioré par rapport à l'injection radiale. Récemment, des travaux ont été développés en vue de l'injection de solution dans le plasma, le liquide se substituant aux poudres. [LAU et coll., 1991] ont mis au point une méthode de déposition de supraconducteurs à l'aide de la technologie plasma r.f.. Le précurseur du matériau supraconducteur (type YBaCuO) est un mélange de différents sels d'yttrium, de baryum et de cuivre. Le liquide est ensuite injecté dans le plasma généré par couplage inductif radio-fréquence. Les sels en solution s'évaporent puis les espèces se recombinent pour former un dépôt qui va croître par nucléation croissance sur le substrat. Un contrôle de la nature du substrat, de son état cristallographique (orientation cristallographique, monocristal...) de sa propreté et de sa température permet de réaliser une croissance épitaxiale des dépôts. Comme le processus physique mis en oeuvre lors de la déposition fait appel aux étapes de nucléation et croissance, la vitesse de déposition est faible, de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres par minute [ZHU et coll, 1991]. En contrepartie, les dépôts réalisés sont denses et possèdent une bonne adhésion avec le substrat. Finalement, cette technique ne s'apparente plus vraiment à la projection plasma classique mais plutôt à de la TPCVD (*Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition*).

2.5. Les applications des plasmas thermiques

La technologie des plasmas thermiques s'applique à de nombreux domaines du traitement des matériaux en général [BOULOS, 1996a]. Dans ce qui suit seront présentés les applications pour la déposition, la sphéroïdisation et la synthèse de poudres. Toutefois d'autres utilisations particulièrement pour les traitements métallurgiques existent [FAUCHAIS, 1980 ; LAROCHE, 1991]. La projection plasma est en concurrence avec de nombreux traitements de surface et le coût relativement élevé du traitement et des équipements limite actuellement le développement de cette application aux produits à forte valeur ajoutée [JACQ et coll., 1992].

2.5.1. Déposition par plasma

La méthode de projection plasma permet de revêtir tout substrat par n'importe quel matériau sous réserve qu'il y ait une différence entre sa température de fusion et sa température d'évaporation ou de décomposition d'au moins 300 K [RYKALIN et coll., 1976]. Cette pseudo-règle peut, comme il sera mentionné par la suite, ne pas être satisfaite et donner pourtant des résultats corrects. Un matériau à point de fusion non congruent peut être projeté par plasma si ses constituants élémentaires peuvent passer en phase liquide [GERDEMAN, 1972]. Dans le cas d'un matériau qui se sublime on parle plutôt de déposition en phase vapeur. La projection plasma transforme un matériau pulvérulent en un revêtement recouvrant un substrat. La poudre (métallique, céramique, polymère ou composite) est injectée dans les zones les plus chaudes du plasma. Les particules sont alors soumises au transfert de chaleur avec le plasma ce qui conduit à leur fusion partielle ou totale et éventuellement à leur évaporation. De plus, les poudres sont entraînées par le jet de plasma dont la vitesse est généralement plus grande que la vitesse d'injection des particules dans le plasma. Il en résulte une augmentation de la vitesse des particules fondues avant l'impact. Ces dernières vont arriver sur le substrat avec une certaine vitesse d'impact pour s'étaler sur la surface à revêtir. Des paramètres importants concernant l'étalement de la particule fondue sur le substrat sont sa viscosité et la mouillabilité. Une faible viscosité accompagnée d'un bon mouillage de la particule fondue sur le substrat conduit à un bon recouvrement de la surface à recouvrir et à une augmentation de la surface de contact de l'écrasement. Il est évident qu'un compromis doit être atteint entre la vitesse d'impact, la viscosité (i.e. son degré de fusion) de la particule fondue pour ne pas que la particule explose sur le substrat en une myriade de gouttelettes ou encore que la particule rebondisse sur la surface à revêtir. La phase ultime est la solidification qui

s'opère dans un temps relativement court ($10 \mu\text{s}$), la vitesse de refroidissement après impact est brutale puisqu'elle varie entre 10^5 et 10^7 K/s.

Cette trempe peut créer des phases dites métastables et parfois même vitreuses. C'est pourquoi le dépôt obtenu n'a pas forcément la même composition que les particules de départ.

Le dépôt est formé particule par particule, il en découle donc une structure lamellaire. Evidemment un dépôt contient de nombreux types de défauts différents; en premier lieu il est formé de lamelles fondues et empilées les unes sur les autres, mais il contient aussi des particules infondues, des inclusions de gaz (porosité fermée), des décohésions inter-lamellaires entre les lamelles de la première couche et le substrat et aussi des porosités ouvertes. D'autre part, à cause des conditions de refroidissement sévères et des différences de coefficient de dilatation, des fissures (ou microfissures) parallèles et perpendiculaires à la surface apparaissent, voir fig. 2.9 (a).

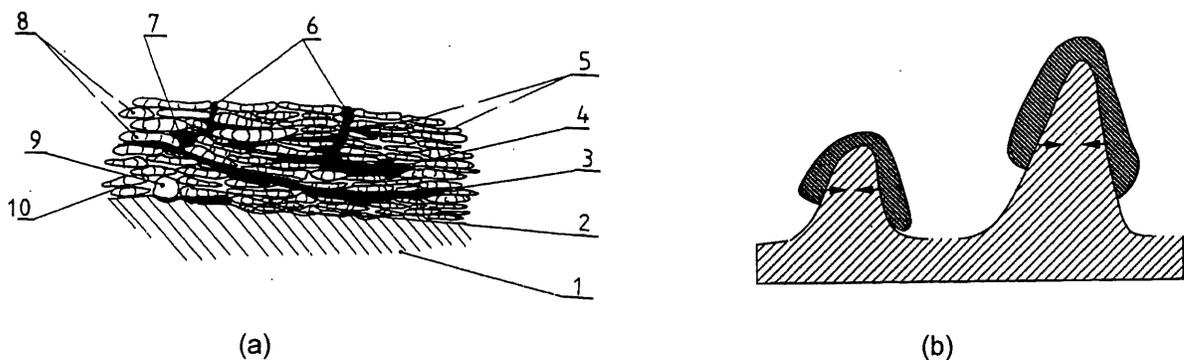


Figure 2.9 - Microstructure d'un dépôt

(a) Vue en coupe d'un dépôt obtenu par projection plasma, avec les défauts possibles

- 1- substrat
- 2- mauvais contact avec le substrat
- 3- fissure résultant de la relaxation des contraintes après une passe
- 4- fissure résultant de la relaxation de contraintes résiduelles
- 5- colonnes de solidification dans une lamelle
- 6- fissure résultant de la relaxation de contraintes résiduelles dans le plan des lamelles (porosité ouverte)
- 7- vide résultant d'une mauvaise déformation
- 8- lamelles formées de particules bien fondues
- 9- particule infondue
- 10- pore interlamellaire (submicronique) résultant d'un mauvais contact

(b) principe de l'ancrage mécanique des lamelles sur les irrégularités du substrat

Une grandeur critique pour un revêtement est son adhésion sur son support. Trois types d'adhésion sont à appréhender :

- adhésion par accrochage mécanique

La plupart du temps en projection plasma le substrat à recouvrir subi une préparation de surface avant la déposition par plasma. Un sablage préliminaire de la surface va créer une rugosité. Les particules fondues qui forment des lamelles en s'écrasant sur la surface rugueuse vont épouser la rugosité du substrat. L'accrochage mécanique est du à la contraction des lamelles autour des aspérités lors de la solidification, fig. 2.9 (b).

- adhésion physique

Ce type d'adhésion est contrôlé par des mécanismes diffusionnels. Si le substrat est maintenu à une température suffisante pour que de tels phénomènes soient activés, une interface sera créée entre les lamelles et le substrat.

- adhésion chimique

Quand le matériau déposé présente une certaine affinité d'ordre chimique avec le substrat il est possible de former un composé intermédiaire à l'interface (alliage, composé intermétallique, composé défini). Cette phase intermédiaire crée un lien chimique entre les deux matériaux considérés et contribue à l'amélioration de l'adhésion.

L'adhésion par accrochage mécanique est toujours présente avec un substrat sablé, les deux autres types d'adhésion n'apparaîtront que dans certains cas dépendant du couple dépôt/substrat et des conditions opératoires de déposition (e.g. température du substrat).

Ce bref survol de la déposition amène à la conclusion que de nombreux paramètres macroscopiques, plus de cinquante, permettent le contrôle de la qualité du dépôt [FAUCHAIS et coll., 1989]. Les paramètres peuvent se résumer aux propriétés des poudres de départ (nature, morphologie, distribution de taille et de vitesse d'injection,...) et aux paramètres intrinsèques au plasma (champ de température, vitesse, propriétés de transport) qui contrôlent les transferts de chaleur et de quantité de mouvement plasma-particules.

De nouvelles techniques ou variantes de projection émergent comme par exemple la projection plasma dans l'eau, ce qui permet entre autre de contrôler l'émission de matériaux toxiques durant la projection (e.g. diminution des émissions de poudres ultrafines) [STEFFENS et coll., 1994].

2.5.2. La synthèse et la sphéroïdisation de poudres

Les poudres ultrafines aussi appelées nanoparticules font référence à des particules de taille comprises entre 5 et 100 nm [GITZHOFER, 1996]. Des matériaux sous cette forme sont requis pour des applications où une grande réactivité de surface est nécessaire. En particulier la taille très réduite de ces poudres facilite leur mise en forme par un abaissement de la température de frittage. À partir de précurseur gazeux, liquides et/ou solides, des réactions en vol ont lieu dans le plasma. Les précurseurs passant par la phase vapeur, la nucléation est la plupart du temps homogène (ou hétérogène si elle est initiée sur les parois du réacteur). Les plasmas r.f. donnent la possibilité à des réactions de prendre place dans le plasma. L'utilisation des plasmas r.f. est privilégiée du fait du temps de résidence élevé. Ils permettent aussi de synthétiser des matériaux avec une grande pureté. Les céramiques techniques telles que Si_3N_4 , SiC , AlN sont des exemples typiques de matériaux obtenus par la technologie plasma. Plusieurs études tant expérimentales [LAFLAMME, 1991 ; SOUCY, 1992 ; GUO, 1995] que du point de vue modélisation [BILODEAU, 1994] ont été développées soit sur plasma d.c. soit sur plasma r.f.

À cause du mode de préparation (e.g. broyage), beaucoup de poudres ont des formes géométriques complexes. Certaines applications requièrent des poudres avec une morphologie contrôlée et en particulier sphérique. Les plasmas thermiques trouvent dans ce domaine une application à leur mesure. En injectant des poudres non sphériques dans un jet plasma, elles vont subir un traitement thermique induisant une fusion de la surface (ou de toute la particule). Les gouttelettes complètement ou partiellement fondues adoptent dans le plasma, pour des raisons de minimisation d'énergie de surface, la forme d'une sphère ou d'une goutte d'eau selon les vitesse et traînée. La solidification en vol qui suit pendant la trempe permet de conserver à celles-ci la forme obtenue à la fusion en vol. Pour la sphéroïdisation de particules de diamètre équivalent initial relativement grand ($<100 \mu\text{m}$), il faut que les particules résident suffisamment longtemps dans le plasma pour permettre un transfert de chaleur impliquant la fusion au moins partielle des particules. Un autre aspect de la sphéroïdisation est la possibilité de densifier des poudres [BOULOS et coll., 1996b]. Certaines techniques de préparation conduisent à des poudres de forme sphériques peu denses puisqu'agglomérées ou creuses. La sphéroïdisation permet de densifier ces poudres et de se rapprocher de la densité théorique du matériau considéré. Notamment, les plasmas générés par couplage inductif r.f. fonctionnant sous pression réduite offrent les conditions idéales pour sphéroïdiser des poudres qui ont été au préalable atomisées et frittées [HANSZ et coll., 1992 ; FAN, 1994].

2.6. La projection plasma de l'HA

Deux méthodes de déposition plasma, à savoir à l'aide de la technologie d.c. et à l'aide de la technologie r.f. s'appliquent à l'HA. Actuellement, la projection à partir de torche d.c. est la plus développée [de GROOT et coll., 1987 ; GROSS et coll., 1991]. Beaucoup d'études ont été menées sur les propriétés des dépôts ainsi que sur leur comportement à haute température mais aussi *in vitro* et *in vivo*.

2.6.1. La projection plasma d.c. d'HA

Beaucoup d'études publiées sur la projection plasma d.c. d'HA portent sur les relations structures/propriétés du dépôt et aussi sur l'influence des paramètres de projection sur les propriétés du dépôt dont les propriétés d'utilisation *in vivo* ou *in vitro*.

Le résultat d'une projection plasma d'HA est le plus souvent un mélange d'HA et de différents phosphate de calcium tels que le α,β -TCP, TeTCP et la chaux (CaO) [ELLIES et coll., 1992].

La nature, à savoir morphologie et cristallinité, des poudres de départ est primordiale quant à la qualité finale des dépôts. Cependant ce n'est pas une condition suffisante puisque des poudres bien cristallisées ne sont pas nécessairement la garantie de l'obtention d'un bon dépôt [CHEANG et coll., 1995]. Encore que la définition d'un bon dépôt varie selon les auteurs et leurs résultats respectifs concernant leurs dépôts. Néanmoins, les poudres denses et sphériques de granulométrie comprise entre 20 et 50 μm semblent donner de bons résultats pour leur faible taux de décomposition, la bonne cristallinité et la microstructure dense du dépôt [CHEANG et coll., 1996b]. Une granulométrie élevée des particules de départ induira un mauvais état de fusion en vol et donc une porosité élevée, mais aussi une meilleure cristallinité, ce qui conduit à un taux de dissolution *in vitro* élevé [TONG et coll., 1996]. La projection plasma compte tenu des vitesses de refroidissement conduit souvent à la formation de phases amorphes. Dans le cas de l'HA la partie amorphe se dissout préférentiellement dans les conditions d'usage. Un dépôt d'HA peut être comparé à un mur de briques, dont le mortier serait la phase amorphe d'HA et les briques la partie cristalline de l'HA [SALSBURY, 1991]. La stabilité de l'édifice dépend donc de la stabilité du mortier, donc de la quantité de phase amorphe. Certains dépôts présentent un croissance colonnaire qui résulte d'une rapide croissance (ou recristallisation) des cristaux et de larges gradients thermiques au sein du dépôt [ROOME et coll., 1995].

La déposition plasma conduit la plupart du temps à une décomposition, bien que partielle, de l'HA en vol [ZYMAN et coll., 1994]. Certaines dégradations de l'HA apparaissent aussi comme la diminution de la cristallinité et l'apparition de phases amorphes [ZYMAN et coll., 1993]. De même, pendant la déposition plasma des phénomènes de recristallisation sont activés surtout quand le substrat est à une température suffisamment élevée [TONG et coll., 1995]. Les phases pauvres au niveau de la cristallinité se dissolvent préférentiellement et rapidement en milieu physiologique artificiel [FRAYSSINET et coll., 1994]. Une déshydroxylation partielle de la structure apatitique peut apparaître pendant le traitement plasma déstabilisant la structure et facilitant ainsi sa décomposition en différents phosphates de calcium. Une voie récente de contrôle de la décomposition est d'utiliser des poudres d'HA ayant subi un traitement "d'humidification" (14 h, à 70°C dans une atmosphère sursaturée en eau) préalable à la phase de projection [WENG et coll., 1995]. L'eau absorbée par les poudres d'HA pendant ce traitement sert à compenser la perte d'OH⁻ durant la projection ce qui favorise la transformation amorphe/cristal et rend l'HA déposée plus stable. De plus, la présence de phases résultant de la décomposition de l'HA conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution *in vitro* [RADIN et coll., 1992].

Comme il a été signalé au paragraphe 2.3.5, la stabilité de l'HA dépend fortement de la présence d'eau dans son environnement. Une étude de projection plasma d'HA sur un substrat en glace a permis de montrer l'influence de l'eau et surtout son rôle nécessaire dans la cristallisation de l'HA [WENG et coll., 1993].

La température de cristallisation de l'HA commence à 630°C, un traitement thermique d'une heure à une telle température fait passer la cristallinité de 23 % à 54 % [CHEN et coll., 1994].

Puisque les dépôts ne sont pas toujours bien cristallisés et qu'ils sont sujet à des changements de phases ou décomposition, certains traitements postérieurs à la projection plasma sont nécessaires. Les traitements de post-déposition tel que le chauffage sous pression partielle de vapeur d'eau ou par refusion laser de surface sont les plus répandus. Le chauffage sous vide à 950°C favorise la transformation des phases amorphes en phases cristallines, l'uniformisation de la microstructure du dépôt et la formation de phase (Ti₃P) à l'interface dépôt/substrat [HUAXIA et coll., 1993]. L'augmentation de la cristallinité du dépôt par post-traitement induit une meilleure résistance à la dissolution *in vitro* [WOLKE et coll., 1992].

[CHEANG et coll., 1996] ont utilisé un laser en mode pulsé pour faire subir un post-traitement à un dépôt plasma d'HA. Deux types de post-traitement peuvent être mis en oeuvre : le premier à

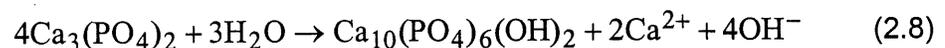
haute énergie (>5 J) permet de densifier des dépôts poreux mais peut induire une fissuration aux sein du dépôt. Le second, avec une plus faible énergie du laser mise en jeu, permet de cristalliser la phase amorphe sans passer par la fusion. Il s'agit là d'un traitement de surface, il ne concerne qu'une faible épaisseur en surface du dépôt.

Un autre mode de post-traitement à température beaucoup plus basse reporté par [CAO et coll., 1996], est réalisé à 125°C et sous une pression de 0.15 MPa de vapeur d'eau permet de convertir la majeure partie amorphe du dépôt d'HA en phase cristalline. A cela s'ajoute une transformation des différents phosphates (produits de la décomposition) en HA. Des expériences de dissolution montrent que les dépôts traités à la vapeur d'eau sont plus stables que les dépôts traités à plus haute température. Néanmoins l'adhésion diminue légèrement après post-traitement sous vapeur d'eau avec des valeurs passant de 45 à 39 MPa.

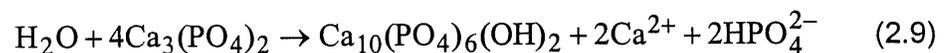
Un problème qui résulte de ce type de traitements de post-déposition appliqués aux dépôts est la diminution de l'adhésion de ces derniers sur le substrat. Ces traitements sont pourtant utiles quand il n'est pas possible de préparer des dépôts avec une cristallinité satisfaisante après la projection [BROSSA et coll., 1994]. Le post-traitement sur des couches minces d'HA obtenues par PVD semble avoir aussi un effet négatif sur l'adhésion du dépôt [ONG et coll., 1992].

Il est à noter qu'il est possible d'utiliser de l'hydroxyapatite biologique comme matériau à projeter. L'HA est extraite des dents. Après un lavage à l'eau puis à l'alcool suit une étape de déprotéinisation, un lavage supplémentaire précède le frittage à 650°C pour finir par l'étape de broyage et de tamisage [JOSHI, 1993]. Le problème posé par ce type de source d'HA est l'approvisionnement tributaire des stocks disponibles dans les hôpitaux.

Plusieurs auteurs soulignent la possibilité de réactions chimiques réalisables *in vitro* donc susceptibles de se réaliser aussi *in vivo*. Une réaction de recombinaison de phases résultant de la décomposition de l'HA et conduisant à la formation de l'HA. [GROSS et coll., 1994] proposent la réaction suivante pour la formation de l'HA à partir de TCP :



ou encore selon [de GROOT, 1980] :



Le dépôt possède des fissures et lors de l'immersion dans le liquide physiologique artificiel (solution de Hank), le liquide s'infiltré par les fissures et implique *in fine* un décollement des lamelles constituant le dépôt. Par la suite, ces lamelles se dissolvent et de l'HA va précipiter sur le dépôt sous forme de sphères.

Une autre manière d'éviter la décomposition est de travailler avec un matériau de même type que l'HA, la fluoroapatite (FA) $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$, ou une solution solide (hydroxyfluoroapatite). Pour une structure identique à l'HA la phase FA est beaucoup plus stable et ne se comporte pas à la fusion de manière incongruente [LUGSCHEIDER et coll., 1991]. Les dépôts de FA conservent leur intégrité, le comportement *in vitro* et *in vivo* de ce type de dépôt est très stable comparé à ceux d'HA.

2.6.2. La projection plasma r.f. d'HA

Comparé à la projection plasma d.c., très peu de travaux ont été publiés sur la projection plasma à couplage inductif r.f. d'HA. [KAMEYAMA et coll., 1991, 1992, 1993] ont travaillé sur la déposition de couches épaisses d'hydroxyapatite sur des substrats de zircone par plasma r.f.. Les dépôts ainsi réalisés possèdent une orientation préférentielle et sont denses avec toutefois une décomposition partielle en vol de l'HA en chaux et en phosphate tricalcique.

Les caractéristiques typiques d'un dépôt d'HA ainsi réalisé sont la bonne cristallinité du dépôt et une orientation préférentielle des cristaux selon l'axe c de la structure apatitique (plans de type (001) parallèle au substrat). Cette croissance dirigée sur le dépôt est pratiquement toujours observée [HASEGAWA et coll., 1992].

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Pour caractériser les matériaux (dépôts et poudres) produits par le procédé SPS ainsi que la suspension, une série d'outils d'analyse et de caractérisation sont utilisés. Ils sont brièvement décrits dans ce chapitre.

3.1. Diffraction des rayons X

Pour la matière cristallisée (possédant une périodicité dans les trois directions de l'espace), la structure cristallographique est importante car c'est un moyen de choix d'identifier un composé. La méthode présentée ci-dessous fait appel à la diffraction d'un rayonnement électromagnétique par un réseau périodique. Ce phénomène met à profit à la fois la périodicité du rayonnement électromagnétique (les rayons X) ainsi que celle du cristal.

La relation fondamentale qui régit la diffraction est la loi de Bragg [ROUSSEAU, 1995] :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} = \lambda \quad (3.1)$$

Il y a diffraction si la loi de Bragg est satisfaite, si les interférences entre les rayonnements X diffusés par la matière sont constructives. Le système faisceau de rayons X/matériau se comporte comme si il y avait réflexion du faisceau de rayons X incident sur les plans réticulaires en accord avec les lois de Snell-Descartes, fig. 3.1.

Le but est de déterminer les distances interréticulaires ($d_{(hkl)}$) qui sont des paramètres intrinsèques à une structure donnée et même à une phase particulière. Deux possibilités sont envisageables, soit λ varie à θ constant, soit c'est l'inverse qui se produit. La première alternative est plus adaptée aux monocristaux. Dans ce travail la méthode utilisée est la seconde à savoir celle des poudres encore appelée méthode de Debye-Scherrer. Le faisceau de rayons X est monochromatique et la variable est l'angle de diffraction θ . Le spectre résultant donne l'intensité des pics en fonction de l'angle de diffraction $I=f(\theta)$.

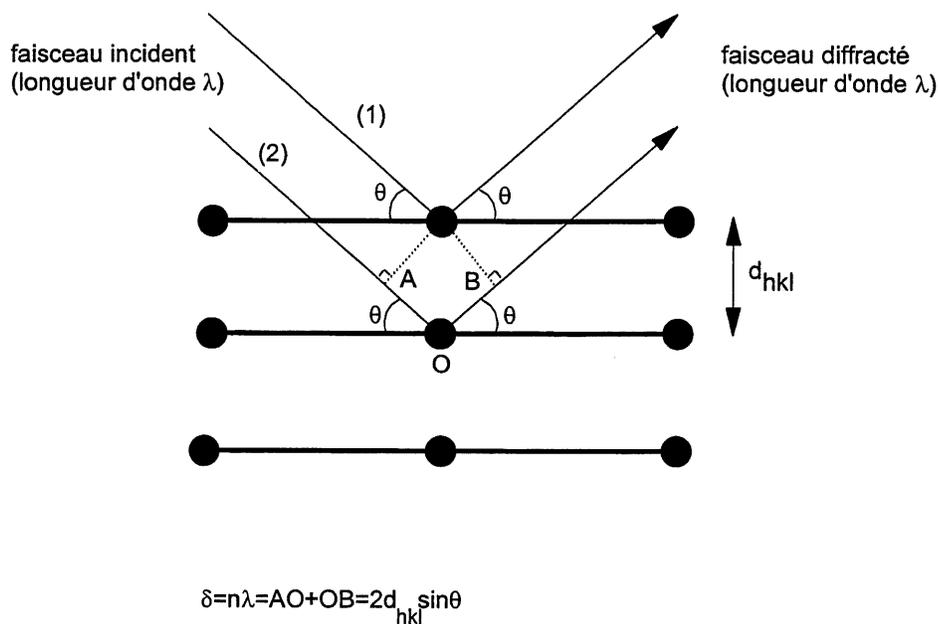


Figure 3.1 - Principe de la diffraction des rayons X

Quand la diffraction est réalisée sur un cristal dit infini (cristal idéal), le spectre est une distribution de pics de Dirac. Dans le cas d'un cristal limité, matériaux constitués de cristaux de faible taille (i.e. nanocristaux, matériaux mal cristallisés ou amorphe), chaque cristal diffractant est considéré de dimension finie. Dans ce cas l'intensité diffractée ne s'annule pas lorsque l'on s'écarte des conditions de diffraction exactes (conditions de Laue ou de Bragg). La fonction de diffraction présente des maxima principaux et des maxima secondaires séparés par des minima nuls. La diffraction se produit tant que l'extrémité du rayon diffracté (vecteur d'onde) reste à l'intérieur du volume de diffraction du noeud considéré. On parle alors de relâchement des conditions de diffraction. Ce volume diffractant est d'autant plus grand que le cristal est petit, compte tenu des relations liant le réseau direct au réseau réciproque du cristal. Ce phénomène se traduit sur le spectre de diffraction par un élargissement des pics passant d'un profil de Dirac à un profil de type Lorentzien. La mesure de cet élargissement permet de remonter à la taille moyenne des cristallites (partie d'un cristal monocristallin).

La relation de Debye-Scherrer donne la taille d'un cristallite $t_{(hkl)}$ dans la direction perpendiculaire à la famille de plan (hkl) considérée [CULLITY, 1978] :

$$t_{(hkl)} = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}} \quad (3.2)$$

λ : longueur d'onde du rayonnement X monochromatique, [nm];

$\Delta\theta_{(hkl)}$: largeur à mi hauteur du pic de diffraction relatif au plan (hkl), [rad];

$\theta_{(hkl)}$: angle de Bragg (diffraction exacte).

Toutefois il faut tenir compte d'un élargissement expérimental dû aux imperfections physiques du montage instrumental (focalisation du faisceau non exacte,...), donc il faut corriger la valeur calculée ci-dessus en retranchant la contribution instrumentale à l'élargissement des pics pour donner la valeur corrigée suivante [EBERHART, 1989] :

$$t_{(hkl)}^{corr.} = \frac{0.9\lambda}{\sqrt{(\Delta\theta_{(hkl)}^{exp.})^2 - (\Delta\theta_{(hkl)}^{std.})^2} \cos \theta_{(hkl)}} \quad (3.3)$$

$\Delta\theta_{(hkl)}^{exp.}$: largeur à mi hauteur du pic expérimental de diffraction relatif au plan (hkl), [rad];

$\Delta\theta_{(hkl)}^{std.}$: largeur à mi hauteur du pic du standard de diffraction relatif au plan (hkl), [rad];

Le standard est un matériau bien cristallisé si possible de même nature que le matériau à étudier. La relation de Debye-Scherrer doit être utilisée avec précaution sachant qu'il existe d'autres sources d'élargissement des pics de diffraction. En particulier les contraintes résiduelles peuvent conduire aussi à un élargissement des pics avec possibilité d'un déplacement couplé de ces mêmes pics. Pour éviter ce problème il est bon de travailler avec des poudres (les contraintes résiduelles sont relaxées). Toutefois la méthode de Debye-Scherrer donne des bonnes indications quant à la taille des cristaux et a l'avantage d'être facile à mettre en oeuvre. L'effet d'élargissement des pics de diffraction est sensible pour des cristallites dont la taille est inférieure à 200 nm.

D'autres techniques plus raffinées permettent une évaluation de la taille des grains et aussi des contraintes présentes dans le matériau. La méthode de Warren-Averbach rend ce service à partir du profil des raies de diffraction [WARREN et coll., 1950].

L'anticathode est en cuivre, les conditions standard de fonctionnement du tube sont :

- U=40 kV
- I=30 mA

L'appareil utilisé pour les investigations est de type RIGAKU geigerflex D2max.

Il permet de déterminer les phases en présence dans les poudres synthétisées et dans les dépôts obtenus par le procédé SPS. De même, il est possible d'effectuer des analyses quantitatives, dosage de phases. La texture ou orientation cristallographique préférentielle des dépôts est aussi rendue accessible par diffraction des rayons X.

Le tableau 3.1 résume les conditions opératoires utilisées lors de l'acquisition de spectres de rayons X. Le mode d'acquisition se fait en θ - 2θ .

Tableau 3.1 - Conditions d'acquisition des spectres de diffraction

vitesse de balayage	2°/min
rayonnement incident	λ K α Cu=0.15418 nm
pas d'acquisition	0.002°
filtre	Ni
Fentes	1°, 0.3 mm, 1°
plage angulaire (2θ)	20-60°

Une investigation en diffraction des rayons X ne donne pas d'information sur les phases amorphes. Pourtant, comme il a été mentionné au paragraphe 2.7.1, l'HA projetée par plasma possède souvent des phases amorphes. En complément de la diffraction des rayons X, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du phosphore (^{31}P) appliquée au solide renseigne sur les phases cristallines aussi bien que sur les phases amorphes. Récemment, [VOGEL et coll., 1996] ont étudié les phases amorphes avec une variante de cette technique dite à "angle magique".

3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cet outil d'investigation donne la possibilité d'observer la microstructure, la morphologie de matériaux avec un grand facteur d'agrandissement [GOLSTEIN et coll., 1992]. L'avantage principal du MEB par rapport au microscope optique est d'une part l'agrandissement et surtout la profondeur de champ qui est importante dans un MEB. Cela permet des études morphologiques.

Le principal mode de fonctionnement est de type imagerie, mais la majorité des MEB actuels sont couplés à un système d'analyse élémentaire. Deux types de formation d'image sont possibles. En électrons secondaires pour obtenir un contraste topologique ou en électrons rétrodiffusés pour un contraste de numéro atomique. Dans le dernier cas les éléments ou phases possédant un coefficient d'émission d'électrons rétrodiffusés η élevé (Z_{moyen} élevé) paraîtront plus brillantes/clairer que les phases plus légères.

La préparation des échantillons est une étape cruciale pour les observations au MEB (idem au MET). Le fait de travailler avec un faisceau électronique oblige à avoir un échantillon conducteur pour ne pas avoir d'effets de charge lors de l'observation. Dans le cas où le matériau n'est pas conducteur, ce qui représente le cas général pour les céramiques, il est nécessaire de recouvrir la surface de l'échantillon à observer d'une couche d'un matériau conducteur de l'électricité (quelques nm d'épaisseur d'Au-Pd). Si il s'agit de travailler en mode analyse élémentaire il est préférable de le recouvrir d'un matériau peu absorbant donc léger (Z faible), le plus usité est alors le carbone (graphite). Toutefois, il est possible de travailler sans dépôt conducteur et sans induire de phénomènes de charge à la surface de l'échantillon à condition d'ajuster la tension à un niveau relativement faible ($U < 10$ kV). Mais cela ce fait au détriment de la résolution et du grossissement.

L'HA n'échappant pas cette règle doit subir à son tour un traitement de recouvrement d'Au/Pd. L'appareil ayant servi aux investigations est de type Jeol JSM 840-A.

3.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie à image stigmatique (ou gaussienne) encore appelée microscopie à transmission est un outil très puissant puisqu'il permet entre autre d'observer à fort grossissement les matériaux [EBERHART, 1989]. Elle donne aussi accès à des données structurales comme les défauts (dislocations, inclusions, ...) et évidemment à la diffraction électronique pour l'identification des phases.

3.3.1. Imagerie

Au MET, les électrons sont fortement accélérés (100 à 300 kV), sous une telle tension d'accélération le pouvoir séparateur est de 0.4 nm et le grossissement peut atteindre 500000.

Pour qu'une image soit observable au MET, il faut qu'elle présente un contraste, un écart entre les différents points de l'image. Plusieurs types de contraste sont possibles :

- contraste de diffusion
- contraste de diffraction

3.3.2. Diffraction électronique

Les électrons en comparaison aux rayons X interagissent énormément avec la matière (8 ordres de grandeurs supérieurs par rapport aux électrons). La longueur d'onde associée est très petite par rapport aux paramètres cristallins du matériau à étudier, en référence à la loi de Bragg cela implique de petits angles de diffraction. Le rayon de la sphère d'Ewald est très grand par rapport aux paramètres du réseau réciproque, elle peut être assimilée à son plan tangent, et cela permet l'utilisation d'un film plan. En diffraction électronique par transmission sous incidence normale l'échantillon étant mince, il y a relâchement des conditions de diffraction suivant la normale à l'échantillon. Il en résulte que les domaines de diffraction ont la forme de bâtonnets perpendiculaire à la préparation. Le diagramme de diffraction, observé sur un écran fluorescent ou un film perpendiculaire au faisceau incident, reproduit une section plane de l'espace réciproque de diffraction.

Une des conditions imposées à l'échantillon est son épaisseur, qui ne doit pas excéder quelques dizaines de nanomètres en fonction de la tension d'accélération du microscope, car le faisceau électronique doit être transmis au travers de l'échantillon. A partir d'un échantillon massif une longue et délicate préparation s'impose jusqu'à l'obtention d'une lame suffisamment mince. La dernière étape d'amincissement est réalisée soit par voie électrochimique sur les métaux, soit par bombardement ionique sur des céramiques (matériaux mauvais conducteurs de l'électricité). L'observation d'échantillon à l'état pulvérulent est simplifiée si la taille des particules est faible. Alors l'amincissement n'est pas nécessaire. Les particules doivent juste être dispersées sur une grille support. En raison de sa grande sensibilité, la diffraction électronique sélective est particulièrement adaptée à l'étude de particules individuelles. C'est dans ce domaine surtout que la diffraction des électrons montre sa supériorité ou plutôt sa complémentarité par rapport à la diffraction des rayons X. En effet, cette dernière technique ne donne que des informations statistiques moyennées sur un très grand nombre de particules.

L'observation d'échantillon par MET peut-être la source d'un endommagement de l'échantillon. Les interactions électrons-matière sont susceptibles de provoquer une modification permanente du matériau irradié. Des matériaux hydratés ou encore hydroxylés peuvent subir une déshydratation ou déhydroxylation sous l'effet du faisceau électronique. Ces effets thermiques peuvent être amoindris par une évacuation plus efficace de la chaleur. Une particule située près d'un barreau de la grille support en cuivre s'échauffe moins qu'au centre de la maille. Une préparation avec une particule très mince absorbera peu et s'échauffera moins qu'une préparation plus épaisse. Enfin, en refroidissant la préparation (à l'azote ou à l'hélium liquide) l'évacuation des calories de la préparation sera plus efficace.

L'appareil ayant servi pour l'imagerie est un microscope Philips EM 300G, celui pour la diffraction électronique est un Philips CM-30 équipé d'un porte échantillon cryogénique.

3.4. Spectrométrie infrarouge

C'est une méthode de spectrométrie d'absorption pour l'identification des groupements moléculaires constituant la phase solide ou liquide à caractériser. Le rayonnement incident polychromatique est dans le domaine de l'infrarouge. L'énergie des rayons infrarouge est susceptible d'être absorbée par les molécules, et plus spécialement par les liaisons. L'énergie émise par l'équipement sous forme de rayonnement infrarouge ne sera absorbée par l'échantillon que si elle permet à la molécule constituant l'échantillon de passer de son état énergétique initial à un état énergétique supérieur. Il y aura donc pour cette fréquence un affaiblissement du rayonnement continu émis par l'appareil et donc apparition de bandes d'absorption. On distingue différents modes de vibration :

- vibration de valence due au battement de deux atomes l'un par rapport à l'autre suivant la liaison qui les relie.
- vibration de déformation due à une variation angulaire entre deux liaisons de valence dans le plan principal de la molécule ou hors de ce plan. Ces vibrations peuvent être de balancement, de rotation, de libration ou de torsion.

Le spectre se présente soit en absorption soit en transmission. A chaque pic correspond une énergie particulière et donc un mode de vibration propre à une liaison.

L'appareil utilisé pour ces investigations ne possède pas de monochromateur. Bien que le montage optique soit conservé, le monochromateur est remplacé par un dispositif interférentiel, et l'on recueille pour chaque position de ce dernier, une information globale sur l'absorption par l'échantillon à toutes les fréquences contenues dans le faisceau polychromatique émis par la source (filament de Nernst ou de Globar). Le signal enregistré est la somme des intensités des franges dues à chaque fréquence. Le spectre final d'absorption, $I=f(\lambda)$ ou $I=f(\nu)$, doit être déduit de l'interférogramme, $I=f(\delta)$ où δ est la différence de marche, à l'aide d'un algorithme particulier de transformée de Fourier dû à Cooley [ROUESSAC et coll., 1997]. Cela conduit à une étude plus rapide dans un plus grand domaine spectral avec aussi un rapport signal bruit de fond meilleur qu'avec un spectromètre infrarouge à deux faisceaux et monochromateur [MALINGREY, 1990].

La préparation de l'échantillon solide pour une analyse en FTIR est assez succincte. Elle consiste à sécher l'échantillon pulvérulent à analyser pour enlever l'eau, puis de le conserver dans un dessiccateur. Comme le principe de l'analyse repose sur l'absorption sélective de rayonnement infrarouge, il faut s'assurer d'avoir un échantillon de faible épaisseur. Et, pour éviter la saturation en absorption, le matériau à étudier est mélangé avec du bromure de potassium (KBr), ce dernier n'affectant pas le spectre puisqu'il n'absorbe pas ou très peu dans ce domaine du spectre électromagnétique.

L'appareil utilisé pour les investigations FTIR est de marque Nicolet 5-DX.

Le domaine spectral exploité en spectrométrie infrarouge s'étend en nombre d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} soit en longueur d'onde de 2.5 à 25 μm .

Il est bon de signaler une technique semblable en de nombreux points à la spectrométrie infrarouge : la spectrométrie Raman. C'est une technique qui fait appel à la diffusion inélastique et incohérente d'un rayonnement électromagnétique (visible ou ultraviolet) monochromatique et qui est basée sur l'effet Raman. Elle a servi à l'investigation de l'HA [WALTERS et coll., 1990]. Dernièrement, une évolution de la spectrométrie Raman appelée microsonde Raman fonctionnant à l'aide d'un laser a permis l'étude de phases phosphatées avec une résolution spatiale de 5 μm [WEINLANDER et coll., 1992]. La microsonde Raman est supérieure sur le point de la résolution spatiale à la spectrométrie infrarouge qui ne permet pas d'étudier de manière microscopique un matériau.

3.5. Surface spécifique

La surface spécifique de matériaux divisés (poudres) permet d'évaluer la surface développée de poudres, elle s'exprime par conséquent en m^2/g . Elle reflète la morphologie et donc la complexité de la surface [LOWELL, 1991].

Une des techniques les plus usitées pour évaluer la surface spécifique repose sur le principe de l'adsorption d'un gaz par le matériau à étudier. La méthode la plus répandue est appelée BET du nom des pionniers des phénomènes d'adsorption physique de gaz, à savoir Brunauer, Emmet et Teller [BRUNAUER et coll., 1938; BRUNAUER et coll., 1940].

Lorsqu'une poudre préalablement dégazée est exposée à un gaz dans une enceinte close de volume connu, le matériau adsorbe une certaine quantité de gaz. L'effet est une augmentation de poids de l'échantillon et une baisse de pression du gaz. Après un certain temps, le poids et la pression s'équilibrent et la quantité adsorbée peut être calculée soit par pesée soit par application de la loi des gaz parfaits. La quantité adsorbée est une fonction de la nature du solide, de sa masse et de sa texture, de la nature du gaz, de la température (T) et de la pression (P). L'adsorption physique (interactions faibles, type Van der Waals) permet de construire des couches adsorbées de plusieurs couches moléculaires et est la plus utile pour caractériser les propriétés texturales d'un matériau divisé.

L'équation dite BET qui décrit la construction d'une multicouche moléculaire est la suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{N_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{N_m c} + \frac{(c-1)}{N_m c \left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (3.4)$$

N_m : nombre de molécules nécessaires pour couvrir la surface d'une monocouche ;

c : terme énergétique décrivant l'interaction adsorbant-adsorbat (solide-gaz) ;

P : pression partielle de l'adsorbat ;

P_0 : pression de vapeur saturante à la température de l'essai.

Pour des valeurs de $c > 2$, l'équation BET est celle d'une courbe avec un point d'inflexion bien marqué qui traduit le remplissage de la première couche moléculaire.

Le gaz le plus couramment utilisé dans la méthode BET est l'azote. Pour des raisons de précision lors de mesure de très faibles surfaces spécifiques (jusqu'à 0.01 m²/g), le krypton compte tenu de sa faible tension de vapeur à 77 K (P₀=2 torr) est employé comme adsorbat. L'appareil utilisé ici est de marque Micromeritics modèle Flowsorb II 2300, le gaz utilisé est un mélange azote/hélium (30/70 %).

La surface spécifique peut aussi être évaluée grâce à la mesure de la chaleur d'immersion du solide divisé (ayant subi une adsorption de liquide préalable) dans un liquide, puisque le phénomène d'immersion s'accompagne d'un dégagement de chaleur lié à la disparition d'une interface liquide/vapeur.

3.6. Porosimétrie au mercure

Cette méthode intrusive permet de mesurer la porosité ouverte d'un échantillon massif ou pulvérulent, elle est basée sur la pénétration du mercure dans les pores ouverts [LOWELL, 1991]. Le mercure est un liquide non mouillant pour pratiquement tous les solides (angle de contact de 140°). Pour faire pénétrer du mercure liquide dans les pores d'un solide il est nécessaire d'exercer une pression suivant la relation de Washburn [CHERMANT, 1992] :

$$r_p = \frac{2\gamma \cos \varphi}{\Delta P} \quad (3.5)$$

r_p : rayon du pore [nm] ;

γ : tension superficielle [N.m⁻¹] ;

φ : angle de mouillage [°] ;

ΔP : différence de pression [MPa].

En considérant le mercure ($\gamma=0.48$ N.m⁻¹), les pores de taille 75 μ m sont envahis à la pression atmosphérique. A l'inverse, pour accéder à des pores de taille 3.5 nm il faut appliquer une pression de 200 MPa (ce qui est la limite habituelle des instruments). L'adsorption physique et l'intrusion de mercure couvrent donc des domaines complémentaires de tailles de pores. Expérimentalement, la technique consiste à mesurer le volume de mercure injecté dans les pores en fonction de la pression appliquée. Le volume V_i injecté à la pression P_i correspond au

volume cumulé de tous les pores dont le rayon est égal ou supérieur à r_{pi} . La situation réelle est plus complexe puisque ce qui précède implique une distribution de la porosité telle que les pores les plus grands soient les plus proches de la surface et soient par conséquent les premiers accessibles. Les autres pores doivent être distribués suivant une cascade d'accessibilité bien ordonnée à savoir en allant des pores les plus grands aux pores les plus petits. Il est évident que cette situation est rarement rencontrée et cela conduit à l'apparition fréquente d'une boucle d'hystérésis.

L'appareil utilisé pour les mesures est un Micromeritics pore sizer modèle 9320.

Malgré l'inconvénient d'être un test destructif, la porosimétrie au mercure demeure la méthode la plus usitée à l'heure actuelle s'appliquant aux matériaux pulvérulents et massifs. Toutefois, il existe une méthode calorimétrique basée sur la transformation liquide/solide et appelée thermoporométrie. Elle repose sur l'abaissement de la température de congélation que subit un fluide lorsqu'il est dans un état très divisé. Cette technique est sensible dans le domaine des pores de faibles tailles ($d < 20$ nm).

3.7. Tests d'adhésion

Il existe une multitude de tests d'adhésion destinés aux revêtements obtenus par projection plasma. [BERNDT, 1990b ; BERNDT et coll., 1993] ont établi une liste exhaustive des méthodes utilisées en présentant les bases de mécanique de la rupture reliées à ce type de tests. Pour les dépôts épais réalisés par plasma un test bien adapté est le test d'arrachement (*pull-off test*). Il suit la norme ASTM C-633, [ASTM, 1985].

On mesure la contrainte à la rupture. Deux types de ruptures sont possibles :

- rupture cohésive si elle a lieu à l'intérieur du dépôt.
- rupture adhésive si elle se produit à l'interface dépôt-substrat.

Si la rupture est cohésive cela prouve que la force d'adhésion du dépôt sur le substrat est supérieure à la force de cohésion du dépôt lui-même. Seule une rupture adhésive permet réellement de mesurer la contrainte d'arrachement du dépôt au substrat. Les ruptures cohésives et adhésives constituent deux cas limites. Bien souvent la rupture est de type mixte, avec des domaines cohésifs et adhésifs.

La rupture peut éventuellement apparaître dans la colle, qui peut imposer sa limite de cohésion au test.

Cette méthode décrite ci-dessus pose certains problèmes surtout dans le cas de dépôts poreux. La colle peut diffuser dans les pores interconnectés et venir en contact avec le substrat ce qui invalide les test puisque l'adhésion de la colle et du dépôt sur le substrat est évaluée simultanément. Il existe d'autres techniques de mesure d'adhésion qui ne nécessitent pas l'emploi de colle [SHARIVKER, 1966]. Malheureusement, la plupart de ces dernières méthodes ne sont pas normalisées, elles sont donc d'un intérêt pratique limité.

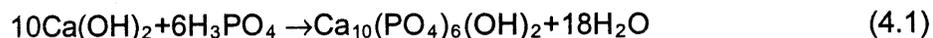
Chapitre 4

SYNTHÈSE DE LA SUSPENSION D'HYDROXYAPATITE

Ce chapitre a pour objectif de montrer la démarche suivie pour préparer la suspension d'HA, une suspension susceptible d'être atomisée dans le plasma lors de l'étape ultérieure : le procédé SPS. Différents paramètres de la réaction, tels que la température de réaction, la vitesse d'ajout des réactifs, ont été étudiés quant à leurs effets sur les propriétés de l'hydroxyapatite ainsi synthétisée.

4.1. Méthodologie

La méthode suivie pour la synthèse de l'HA est la méthode développée par [TAGAI et coll., 1980]. C'est une réaction de précipitation à partir de réactifs basique et acide, la réaction est la suivante :



L'acide est ajouté dans la solution d'hydroxyde de calcium. Les concentrations respectives des réactifs sont 0.5 mole/l et 0.3 mole/l pour la solution d'hydroxyde de calcium et pour l'acide orthophosphorique. Cela conduisant à une suspension contenant 0.05 mol/l de nanocristaux d'HA. La réaction est réalisée dans un bécher à double parois et chauffé par une circulation d'eau provenant d'un bain thermostaté. Les températures de réaction sont maintenues entre 25 et 85°C. L'agitation du milieu réactionnel est assurée par un agitateur magnétique à des vitesses variables.

Quelques essais de synthèse ont été réalisés avec une agitation à l'aide d'un générateur d'ultrasons à la place de l'agitateur magnétique. L'appareil utilisé, appelé homogénéiseur à ultrasons, est plongé dans la solution d'hydroxyde de chaux qui est le milieu réactionnel. L'acide est introduit dans le milieu réactif le long du cornet ou sonde. Ce dernier agit comme un amplificateur du signal émis par le transducteur piézoélectrique. La puissance maximale développée par cet agitateur ultrasonore est de 600 W (la fréquence de fonctionnement est de

20 kHz et l'amplitude maximale de vibration de la sonde est de 240 μm). Dans la série d'essais de synthèse, l'agitateur ultrasonore a été utilisé à la puissance de 100 W. L'utilisation d'ultrasons dans ce cas a deux effets distincts : le premier est de conduire à la fois à une augmentation de la vitesse de formation mais aussi à une augmentation de la vitesse de dispersion des différents centres de nucléation (germes). De là résulte une diminution de la taille des cristaux accompagnée d'une distribution de taille des particules assez serrée [MASON, 1990]. L'avantage d'une telle technique permet un transfert efficace de l'énergie ultrasonore de la sonde vers la solution. Par contre, un désavantage de cette technique est causé par l'érosion due à la cavitation à l'extrémité de la sonde. L'effet est une contamination potentielle de la solution et donc des produits de la réaction.

La suspension aqueuse qui en résulte est de couleur blanchâtre et possède une teneur en matière solide (nanocristaux d'HA) de 2.5 % en masse.

La suspension ainsi préparée doit subir quelques traitements pour éliminer le maximum d'eau de la suspension et par voie de conséquence augmenter le rapport solide/liquide. De même, la viscosité doit être ajustée pour permettre une atomisation correcte de la suspension dans le plasma.

Une première étape de décantation naturelle ou vieillissement de la suspension permet de retirer l'eau claire au-dessus de l'HA. Par la suite, la centrifugation conduit à une augmentation de la teneur en solide jusqu'à une valeur de 12 % masse en solide.

Pour monter par la suite à une teneur de plus de 35 % masse en solide, il faut chauffer la suspension en maintenant une agitation constante. De plus, pour conserver une bonne fluidité de la suspension il est nécessaire d'ajouter un défloculant (agent dispersant) qui a pour objet d'améliorer la dispersion des particules dans le liquide en changeant leur charge superficielle. Le défloculant employé est le Darvan 7 (R.T. Vanderbilt Company, Inc.), qui est à base de polymétacrylate de sodium (poids moléculaire=16000) en solution aqueuse à raison de 25 %. De plus le Darvan 7 ne pose pas de problème de contre-indication quant à son utilisation comme biomatériau puisqu'il satisfait les recommandations de la FDA (Food and Drug Administration).

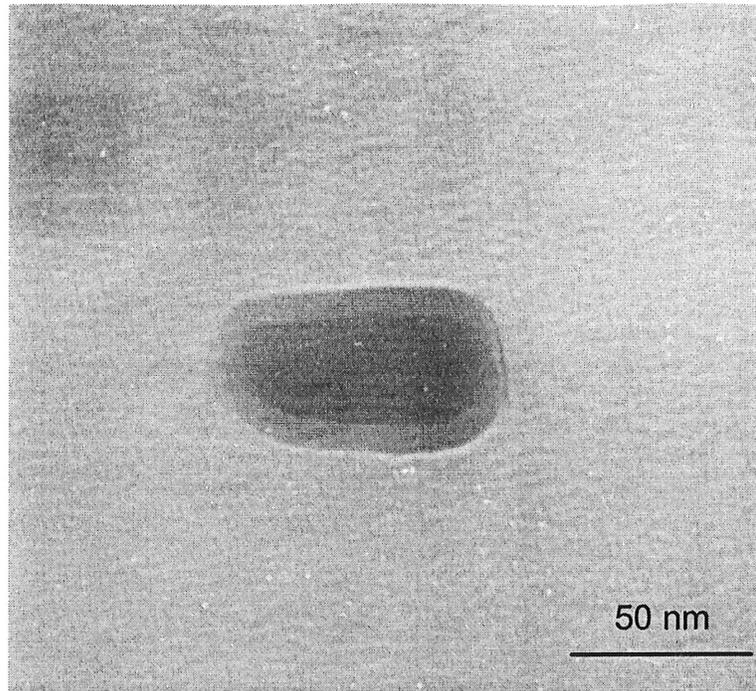
4.2. Etude morphologique

Les particules d'HA utilisées pour l'étude morphologique proviennent directement de la suspension après synthèse. La suspension est diluée dans de l'alcool et une faible quantité de défloculant est ajoutée pour éviter l'agglomération des nanoparticules.

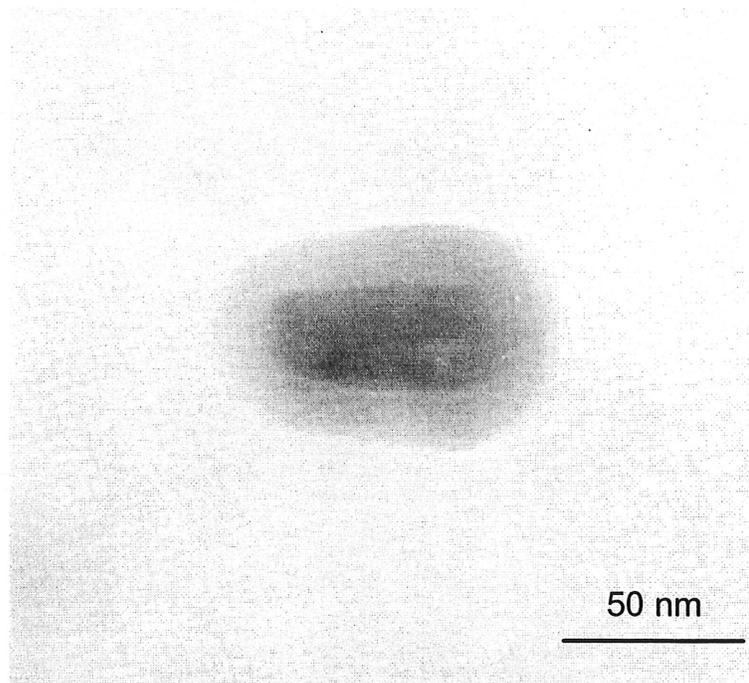
Compte tenu de la taille submicronique des particules synthétisées par précipitation, l'étude morphologique est réalisée à l'aide du microscope électronique à transmission (MET). Avant la déposition de la suspension sur la grille d'observation au MET, la suspension est passée dans un bain à ultrasons pour séparer les particules.

L'observation des cristallites d'HA au MET a permis de mettre en évidence une évolution morphologique des particules sous le faisceau électronique. La périphérie des particules devient amorphe et l'épaisseur de cette couche entourant la particule augmente en fonction du temps, voir la figure 4.1 (a,b). Un phénomène de dégradation identique a déjà été observé par [HUAXIA et coll., 1991], il semble que la structure de l'hydroxyapatite se dégrade sous le faisceau électronique du fait de la sensibilité connue des matériaux de type hydroxyde. Ce problème expérimental amène à limiter le temps ($t < 1$ min) d'observation des cristaux au MET pour éviter la dégradation du matériau.

L'essentiel des investigations montre l'évolution de la forme des particules synthétisées d'HA en fonction des variables de synthèse (température, vitesse d'addition de l'acide). A basse température de synthèse les particules adoptent une forme en aiguille, fig. 4.2 (a). La température augmentant, la forme des aiguilles devient de plus en plus régulière et s'approche d'une forme arrondie, fig. 4.2 (g). Il est à noter que la suspension est stable puisque le temps écoulé entre la synthèse et l'observation au MET n'induit pas une évolution détectable sur les échantillons.

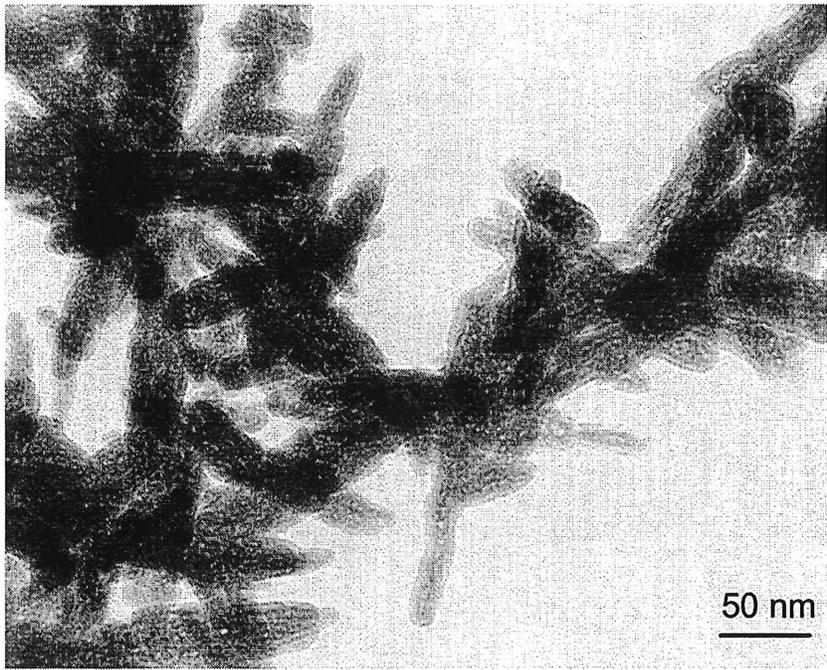


(a) $t=0$

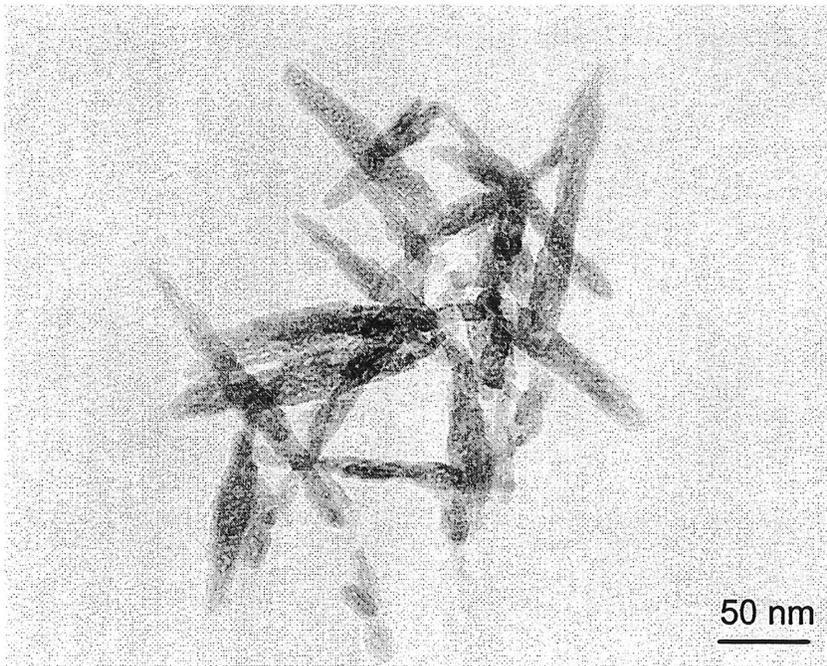


(b) $t=3 \text{ min}$

Figure 4.1 - Evolution des particules d'HA exposées au faisceau électronique

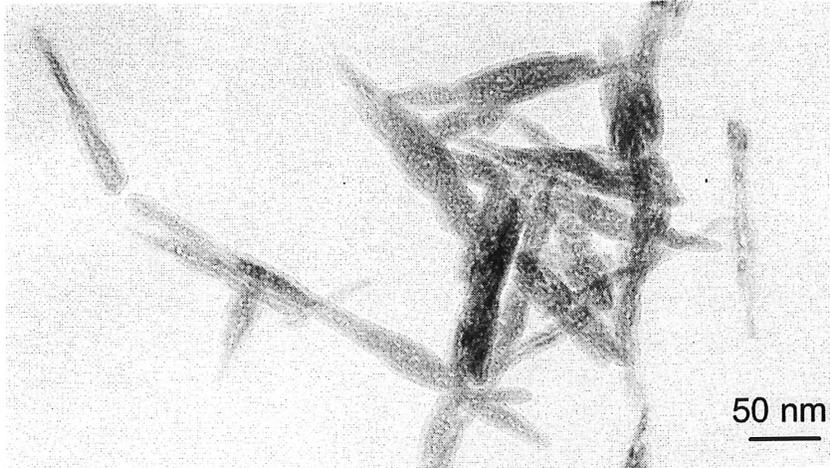


(a) T=25°C



(b) T=35°C

Figure 4.2 - Photos MET des particules d' HA de synthèse



(c) T=45°C

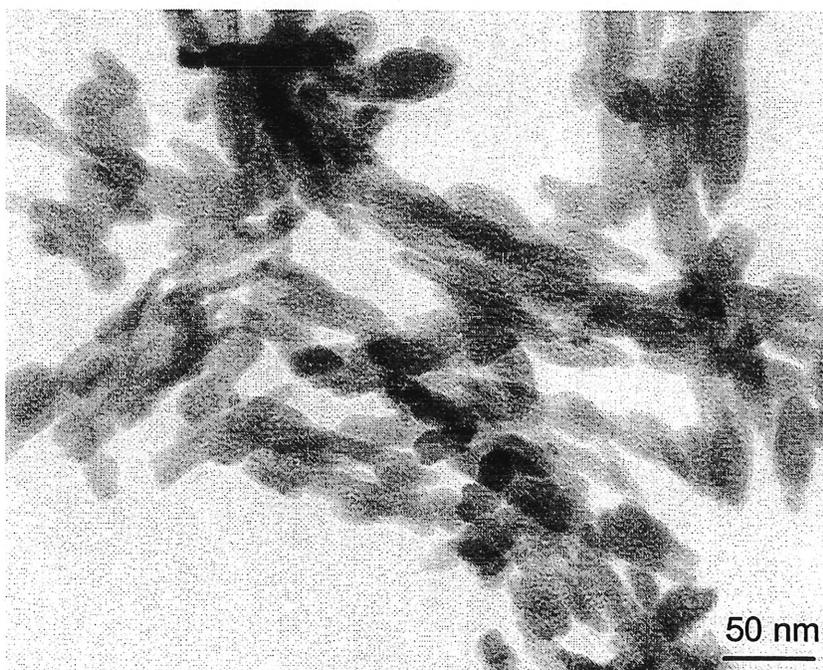


(d) T=55°C

Figure 4.2 - (suite)

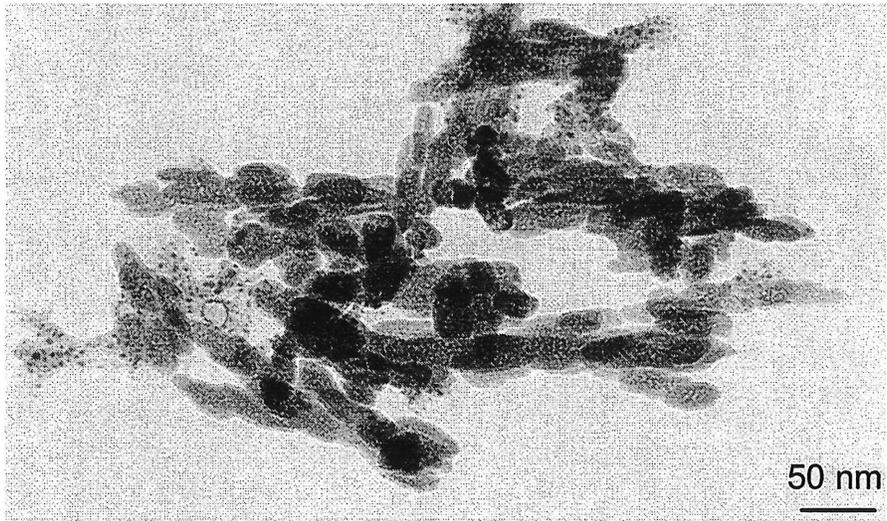


(e) T=65°C



(f) T=75°C

Figure 4.2 - (suite)



(g) T=85 °C

Figure 4.2 - (suite)

Le facteur d'élongation est défini par le rapport de la longueur sur la largeur des particules d'HA de synthèse :

$$F_e = \frac{L}{l} \quad (4.2)$$

F_e : facteur d'élongation ;

L : longueur de la particule, [μm] ;

l : largeur de la particule, [μm]

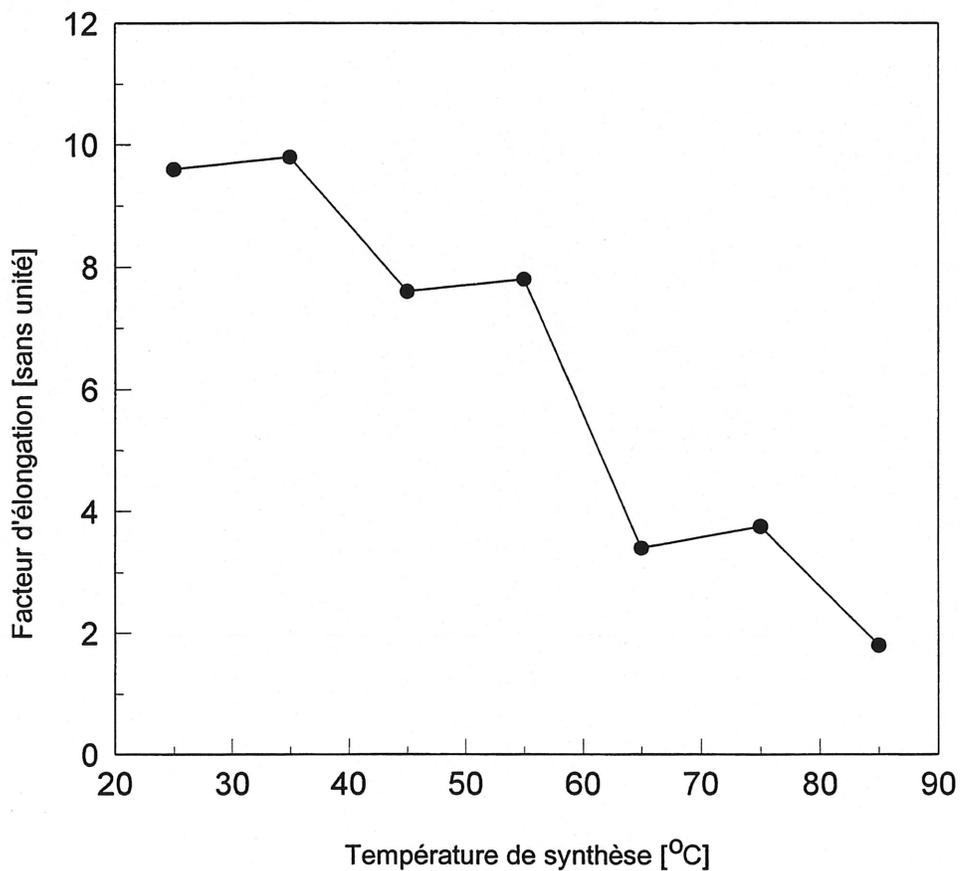


Figure 4.3 - Evolution du facteur d'élongation des particules d'HA en fonction de la température de synthèse

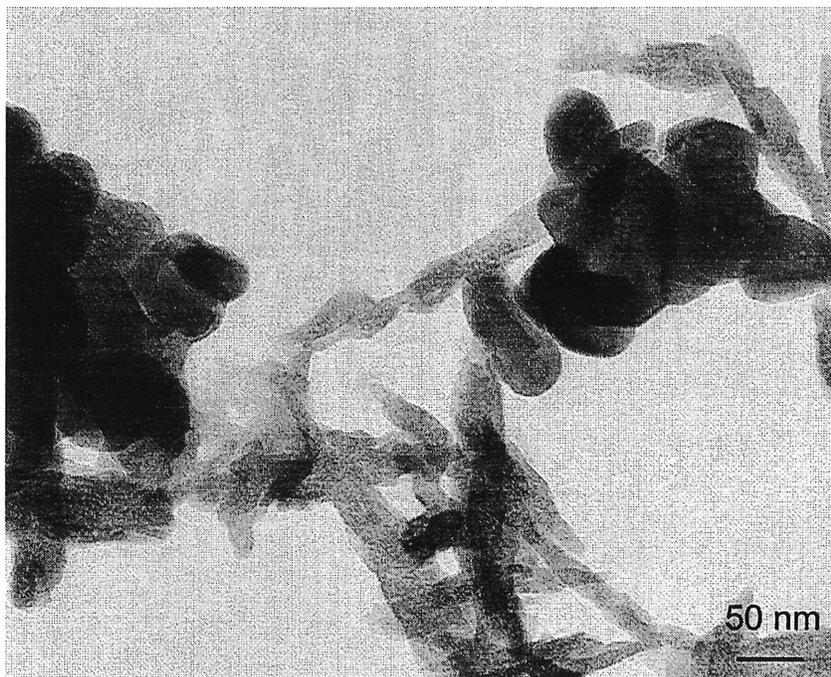
Le facteur d'élongation, F_e , diminue en fonction de la température de synthèse des particules. Par un chauffage à plus haute température (850°C, 4 h) puis (1250°C, 4 h) des particules d'HA de synthèse, leur morphologie change du tout au tout. Elles adoptent une forme de plus en plus arrondie voire prismatique, fig. 4.4 (a,b).

On peut noter une différence entre les deux photos, puisque après le traitement à 850°C, deux types de particules sont visibles :

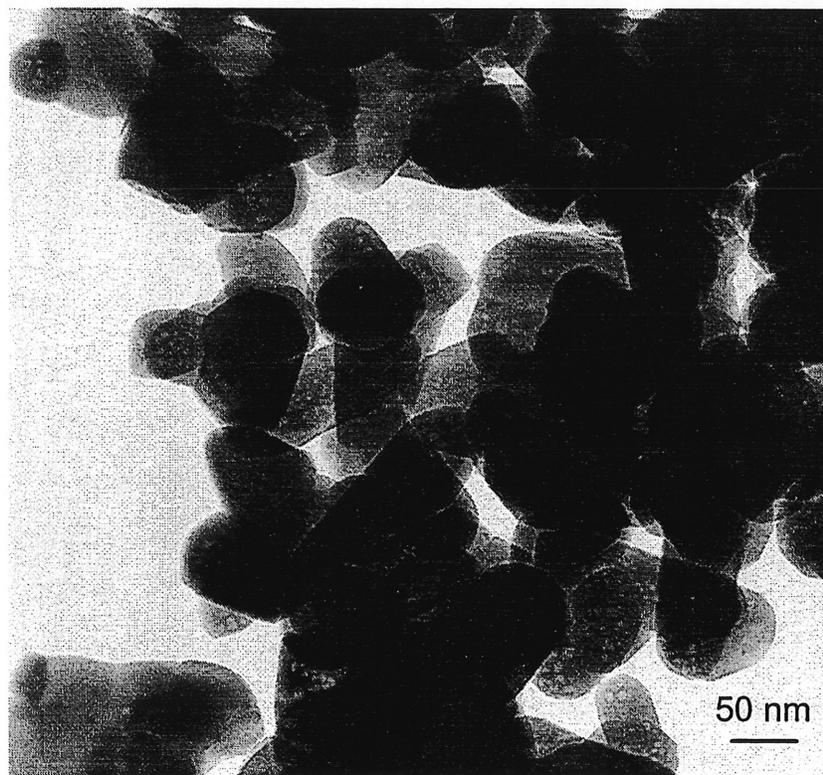
- des particules en forme d'aiguilles telles que celles synthétisées à 45°C ;
- des particules de forme plus homogène et plus épaisses.

Les particules de la deuxième catégorie sont denses et résultent du frittage des nanoparticules d'HA obtenues lors de la synthèse à 45°C.

Après le traitement à 1250°C, toutes les particules sont devenues denses et bien cristallisées.



(a)



(b)

Figure 4.4 - Photos MET des nanocristaux d'HA synthétisés à 45°C et traités à : (a) 850°C, 4 h sous air ; (b) 1250°C, 4 h sous air ;

D'après la figure 4.5, on remarque que la surface spécifique des particules diminue avec la température avec ou sans utilisation des ultrasons ($P_{us}=0/100\text{ W}$). L'augmentation du débit de réactant acide semble conduire à une augmentation de la surface spécifique des particules. L'augmentation de la température de réaction et de la vitesse d'addition de l'acide dans le milieu réactionnel produisent des effets qui s'opposent quant à la valeur de la surface spécifique. En effet, augmenter la vitesse d'addition d'acide tend à former des particules plus allongées (voir addition d'acide instantané p 66), tandis que l'augmentation de la température tend à former des particules plus arrondies.

L'effet des ultrasons appliqués au milieu réactionnel lors de la synthèse n'est toutefois pas très marqué même si on observe une tendance à une synthèse de cristaux possédant une surface spécifique plus élevée.

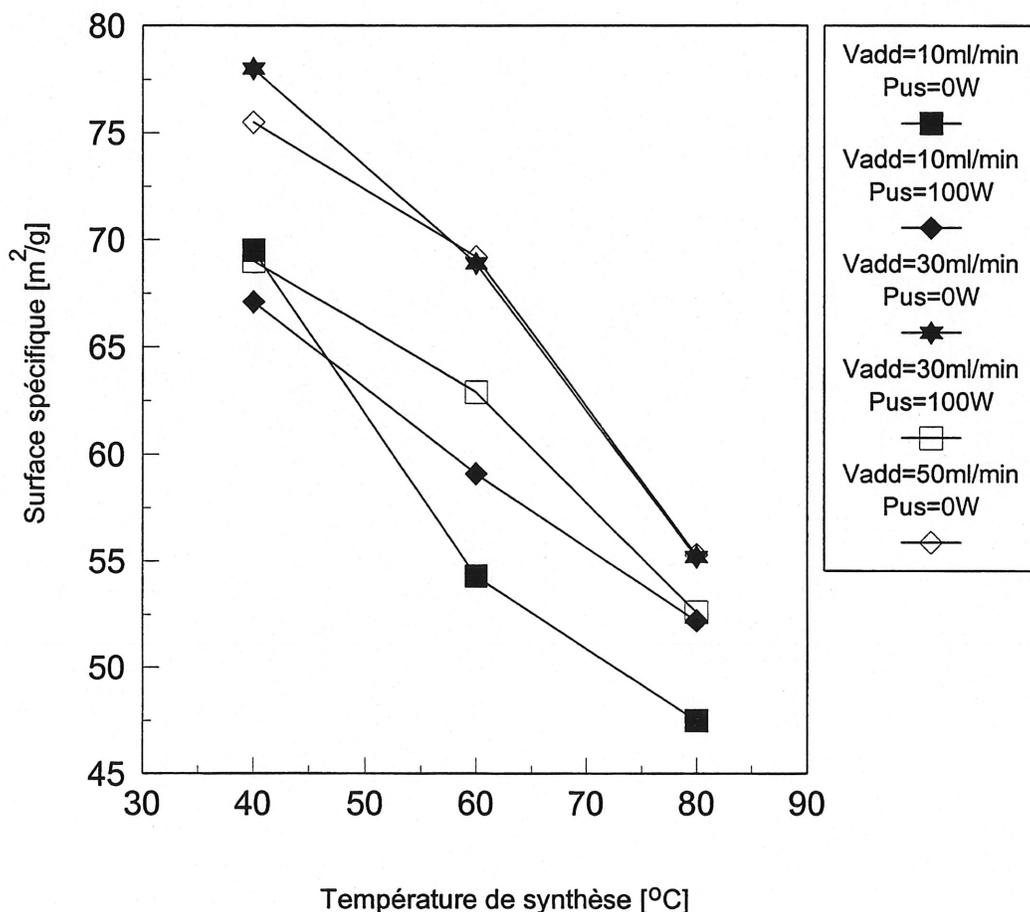


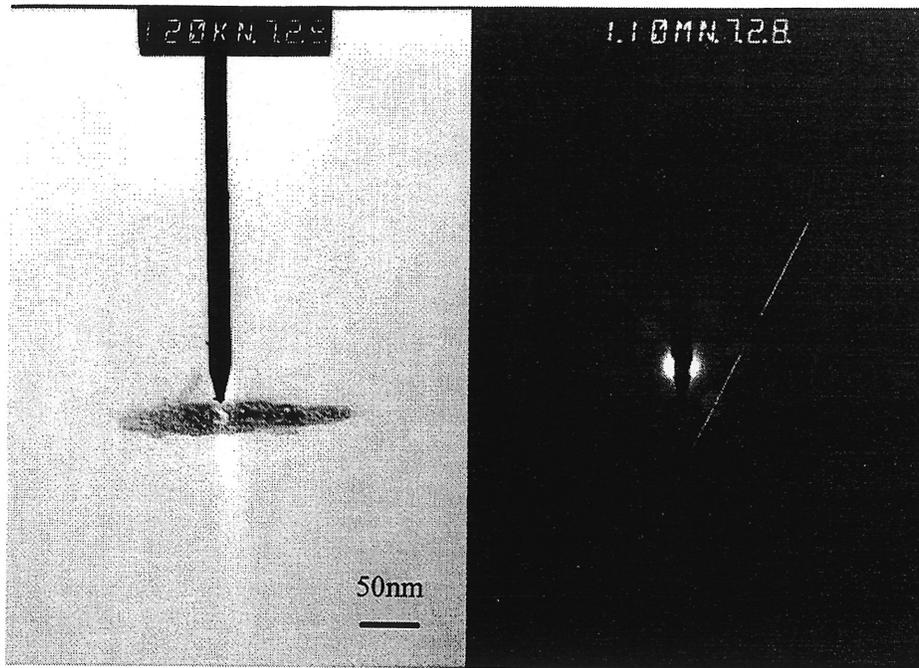
Figure 4.5 - Surface spécifique des nanoparticules de synthèse

L'élargissement des pics de diffraction des rayons X donne accès à la taille des cristallites dans une direction perpendiculaire au plan cristallin relatif au pic considéré. Le pic correspondant à la famille de plans (002) et situé à 25.9° (2θ) a un profil beaucoup moins large que les autres pics (cf. paragraphe 4.3). Ceci montre la tendance pour la croissance suivant l'axe c préférentiel ou cristallisation préférentielle selon l'axe c de la structure de l'HA [YUBAO et coll., 1994b]. Compte tenu des informations obtenues par diffraction électronique, l'axe principal des aiguilles d'HA correspond à l'axe c de la structure apatitique pour des faibles températures de synthèse, fig. 4.6 (a). A plus haute température de synthèse, les cristaux perdent la tendance à croître de manière monocristalline suivant l'axe c de la structure de l'HA, fig. 4.6 (b).

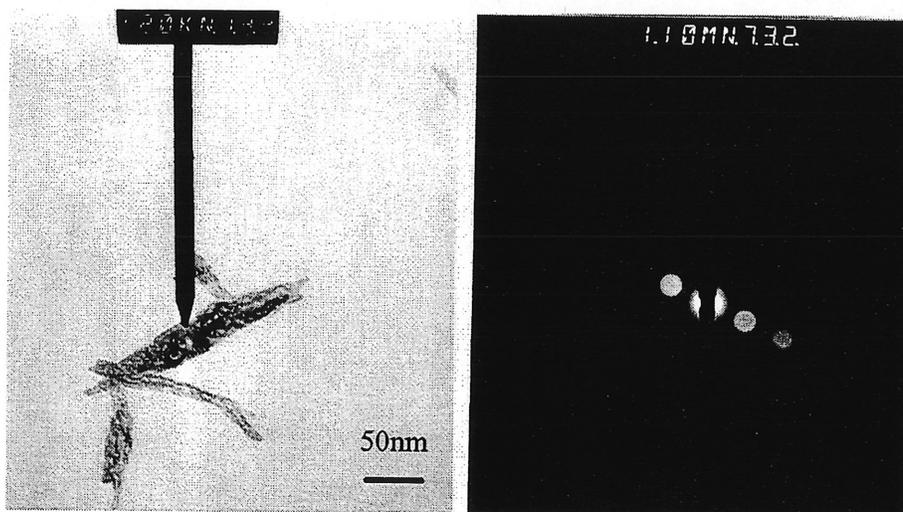
La figure 4.7 montre que la taille des cristallites suivant l'axe c de la structure de l'HA passe par un maximum en fonction de la température de synthèse, ce maximum se situe aux alentours de 60°C . Ce phénomène peut s'expliquer par deux effets de la température qui sont en concurrence. Premièrement, l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la cristallinité de l'HA, la température joue toujours en faveur d'une meilleure cristallisation. Deuxièmement, l'élévation de la température limite la tendance à la croissance monocristalline suivant l'axe c de la structure de l'HA. Puisqu'à partir d'une certaine température les particules adoptent une forme plus régulière et sphérique et la tendance à la croissance orientée des cristaux suivant l'axe c s'estompe. Cela explique la présence d'un maximum pour la taille des cristallites.

Il est à noter sur la figure 4.8 que cette température de 60°C semble être aussi critique en ce qui concerne la surface spécifique des particules. Puisque c'est à 60°C que l'on observe une baisse brutale de la surface spécifique.

Cette température critique peut être interprétée comme la limite à partir de laquelle la vitesse de germination devient supérieure à celle de croissance des cristaux d'HA. Autrement dit, au delà d'une température de synthèse d'environ 60°C , la vitesse de création des germes (vitesses de nucléation) devient supérieure à leur vitesse de croissance.



(a)



(b)

Figure 4.6 - Cliché de diffraction électronique des particules d'HA de synthèse

(a) $T=25^{\circ}\text{C}$

(b) $T=75^{\circ}\text{C}$

T : température de synthèse

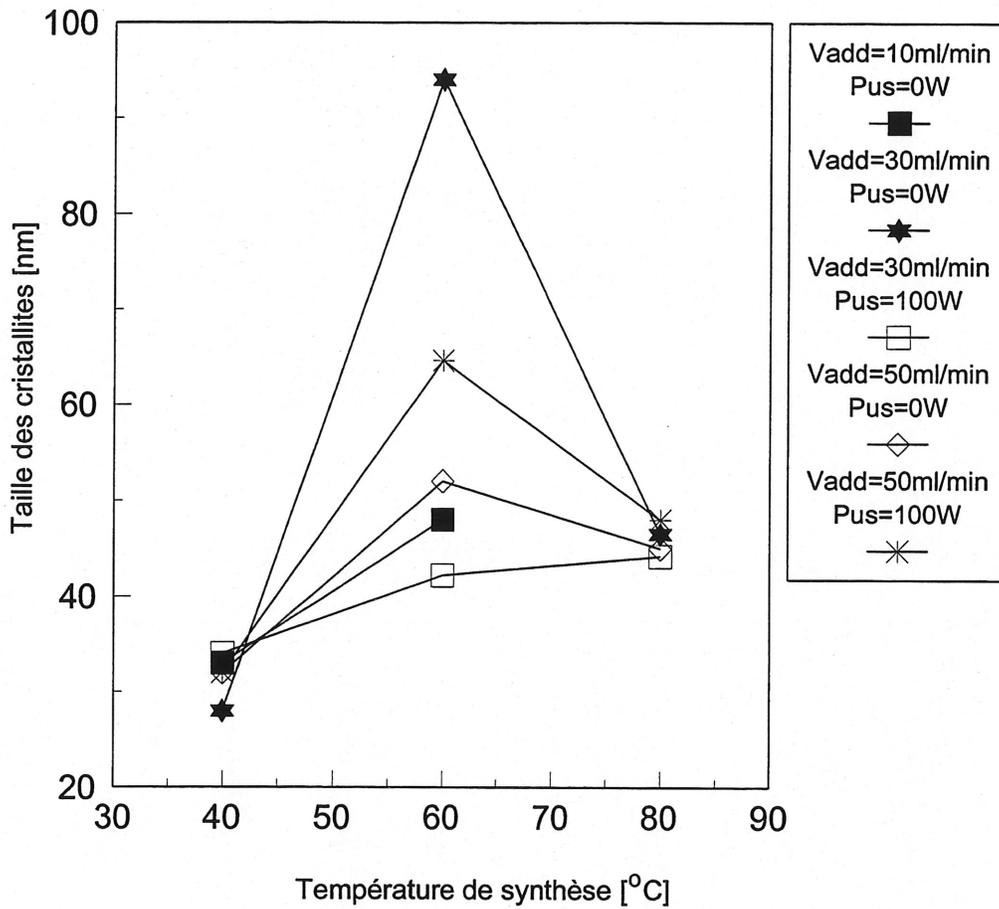


Figure 4.7 évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de synthèse

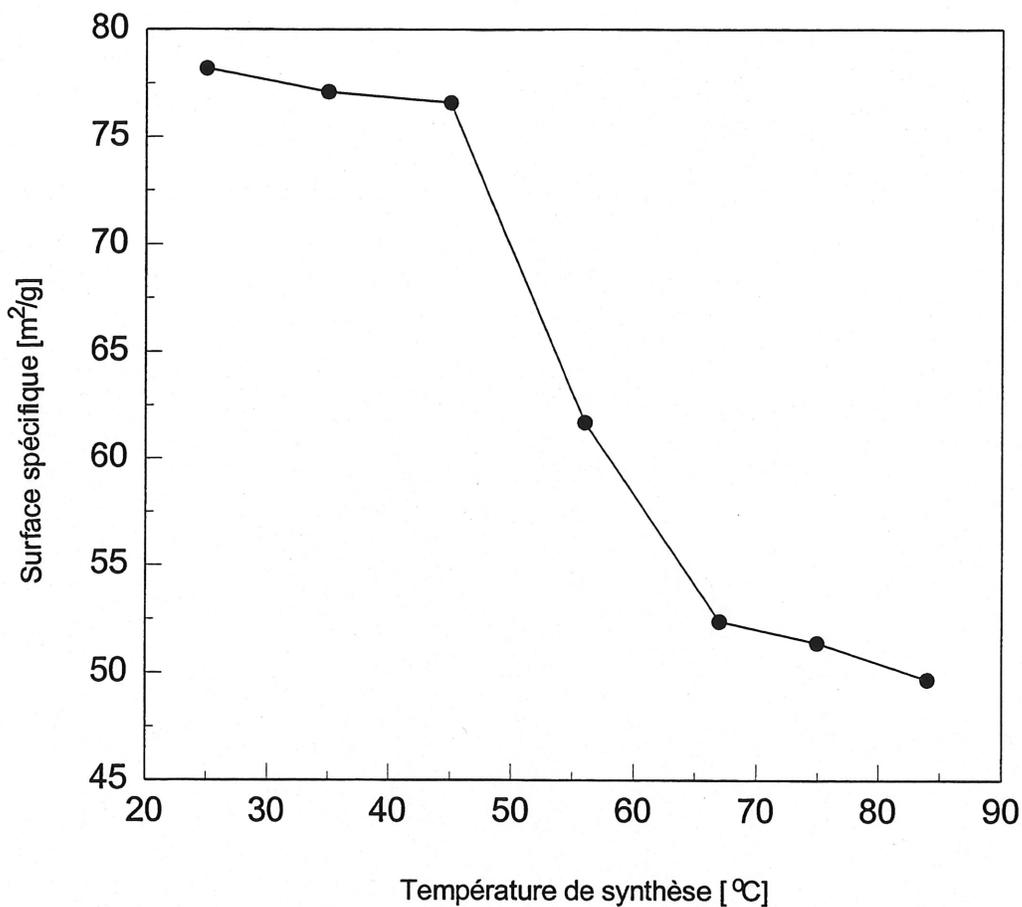


Figure 4.8 - Surface spécifique des particules en fonction de la température de synthèse

La synthèse de l'HA avec ajout instantané d'acide ($v=2400\text{ml/min}$) dans la solution basique conduit à une morphologie des particules d'HA très particulière. Les particules adoptent une forme très allongée avec un diamètre très faible, fig. 4.9. Les particules ont en fait une forme de fibre longue avec un facteur d'élongation très élevé ($F_e > 20$).

Leur surface spécifique est évidemment élevée puisqu'elle atteint une valeur supérieure à $90\text{ m}^2/\text{g}$.

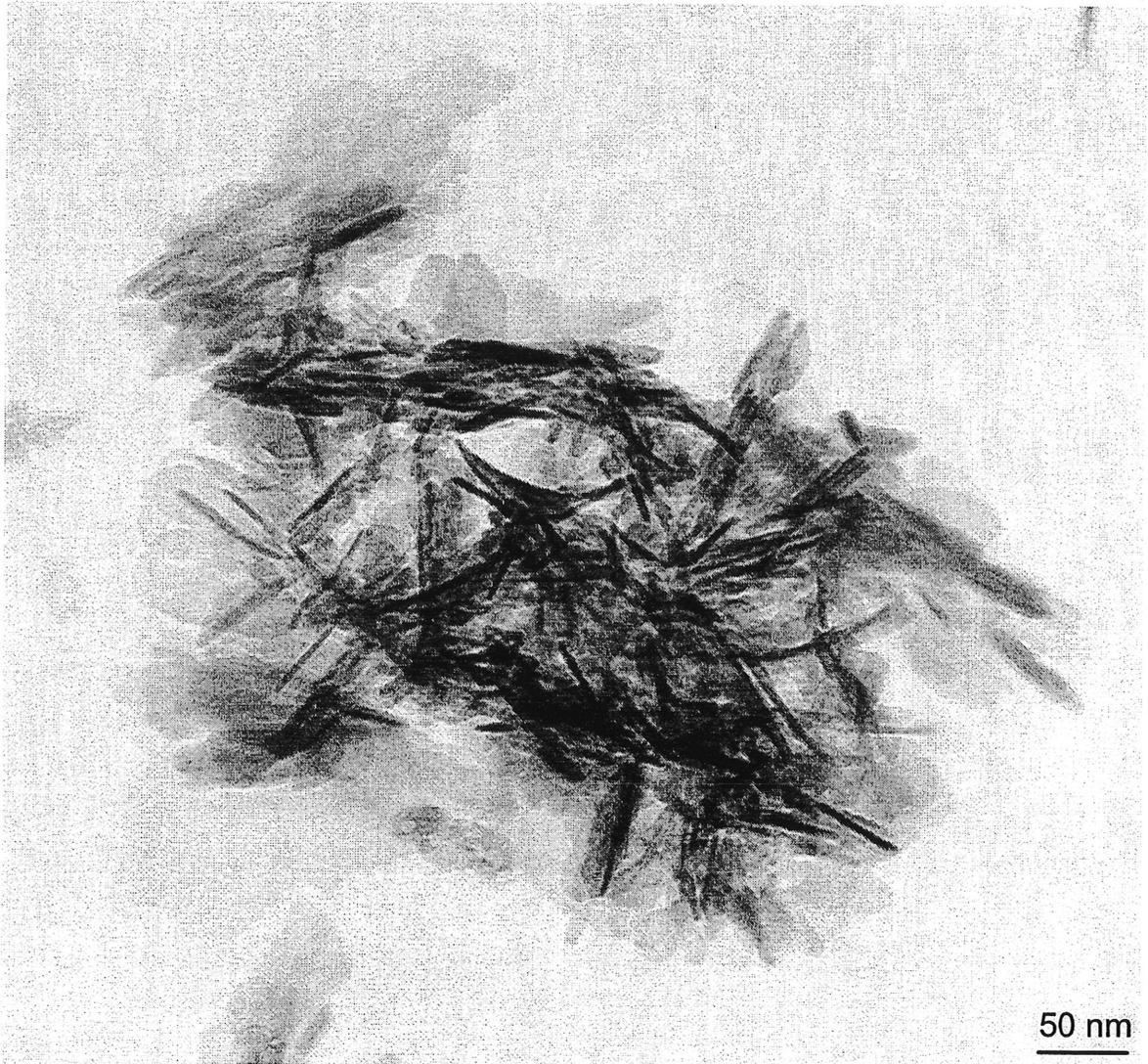


Figure 4.9 - Photo MET de nanocristaux d'HA synthétisés avec une grande vitesse d'ajout d'acide ($V_{add}=2400$ ml/min)

4.3. Etude des phases

Les phases en présence dans le précipité de synthèse sont identifiées par diffraction des rayons X.

Pour cette investigation, il faut d'abord enlever toute l'eau de la suspension. Pour ce faire, le précipité est séché pendant 6 heures à une température de 120°C. Le "gâteau" qui en résulte est broyé dans un mortier. Les poudres peuvent alors être caractérisées par diffraction des rayons X. Un des problèmes associés à la caractérisation de l'HA synthétisée à basse température est la présence de Ca(OH)_2 résiduel dont les pics de diffraction se confondent avec ceux de l'HA. En effet, le pic d'intensité relative 100 % de l'hydroxyde de calcium qui correspond au plan (101) se situe sur le spectre à 34.1° en 2θ (JCPDS n° 4-0733). Il se superpose avec le pic d'intensité relative 25% de l'HA correspondant au plan (202) et situé aussi à 34.1° en 2θ . Un des moyens pour détecter cette phase est de faire subir à l'échantillon un traitement thermique (600°C) qui a pour objectif de décomposer l'hydroxyde de calcium et de former de la chaux (CaO) suivant la réaction de déshydratation suivante :



La chaux quant à elle a son pic d'intensité 100% qui correspond au plan (200) situé à 37.4° en 2θ dans le spectre (JCPDS n° 37-1497). Dans ce domaine angulaire, ce pic est bien isolé.

Les spectres de diffraction de poudres donnent à la fois une information sur les phases en présence et aussi sur la cristallinité du matériau de synthèse.

En effet, pour tous les spectres de diffraction relatifs à l'HA de synthèse, les pics sont relativement larges prouvant une cristallinité médiocre donc une taille de cristallites peu élevée , fig. 4.10 (a).

Pour vérifier la présence éventuelle de Ca(OH)_2 (ou de CaO) dans l'HA de synthèse on la calcine à 600°C puis on la fritte à 1250°C sous atmosphère d'air pendant 5 h. Sur le spectrogramme représenté figure 4.10 (b) on n'observe pas de pic parasite situé à 39° en 2θ et correspondant à la chaux. Donc la phase synthétisée correspond bien à de l'HA.

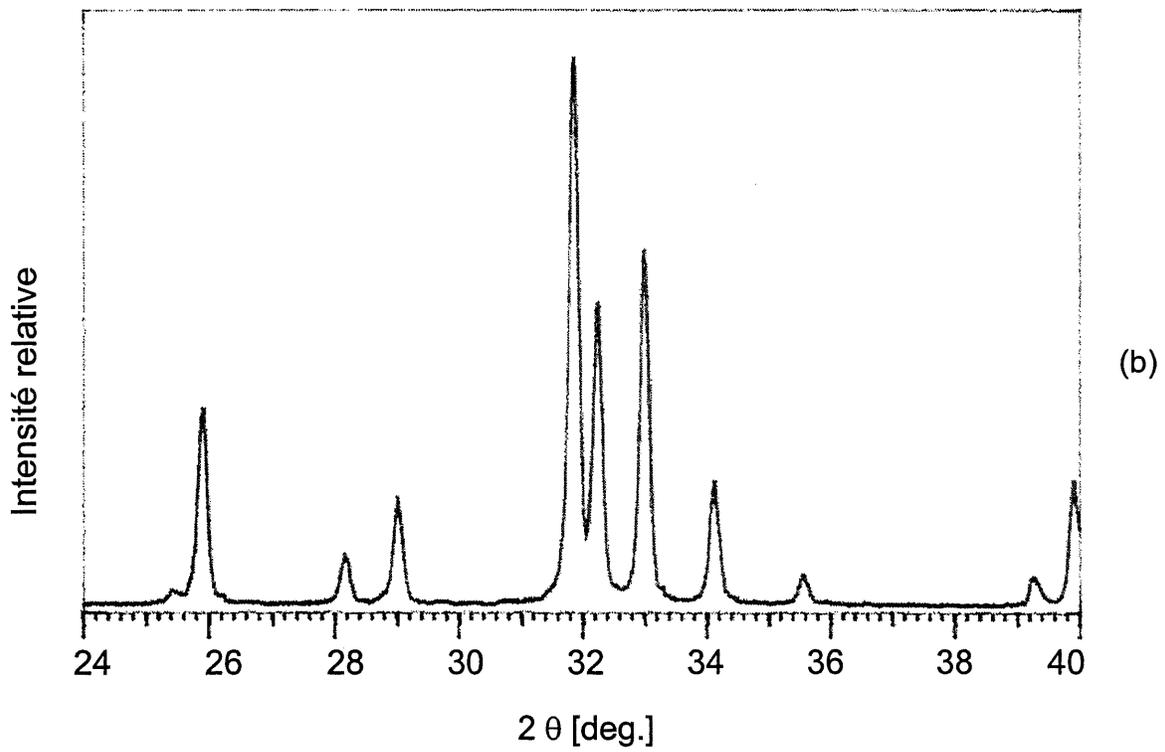
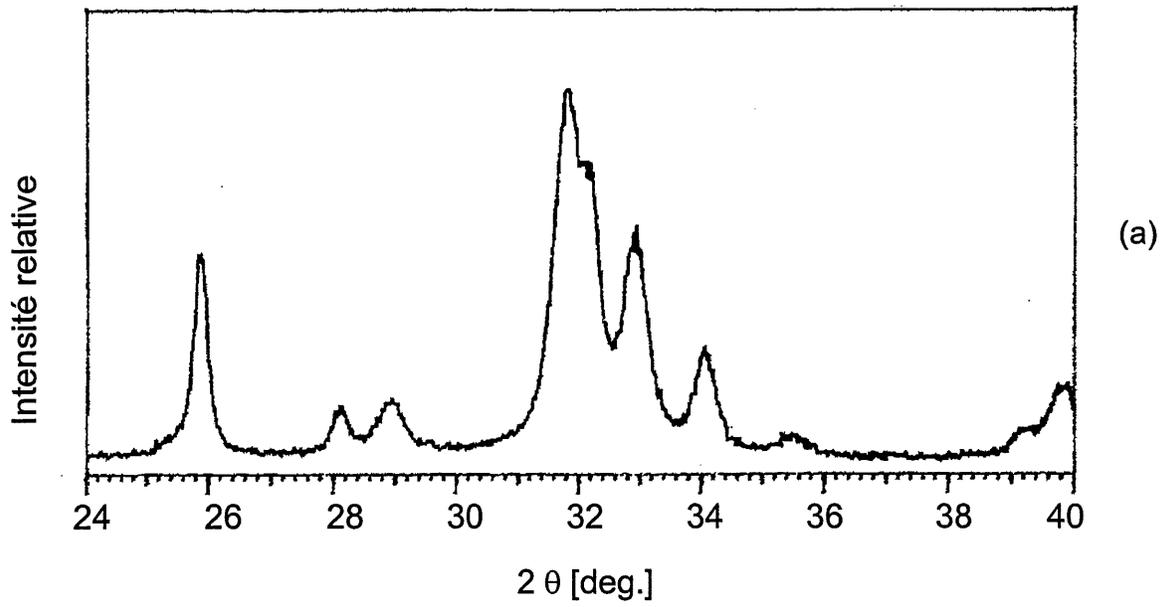


Figure 4.10 - Spectre de DRX de l'HA de synthèse
(a) séchée à 120°C
(b) séchée à 120°C + frittage à 1250°C (5 h, sous air)

La diffraction des rayons X indique que la réaction de synthèse a été complétée, puisqu'il n'y a pas de trace (détectable par diffraction des rayons X) de réactif résiduel. En d'autres termes, le taux de conversion de la réaction de synthèse est donc de 100%. La seule condition expérimentale où la conversion n'est pas totale correspond à une vitesse d'addition de l'acide considérée comme instantanée ($V_{\text{add}}=2400$ ml/min). Lorsque la vitesse d'addition de l'acide reste dans une gamme raisonnable (quelques dizaines de ml/min), alors la conversion peut être considérée comme totale.

La spectrométrie infrarouge donne des renseignements sur le contenu de la maille, sur les groupements présents dans la maille élémentaire. Le spectre infrarouge de poudres d'HA de synthèse séchées à 120°C est montré figure 4.11 (a). Il montre la présence des groupements OH⁻ à 3571 cm⁻¹, et le triplet (564, 574 et 603 cm⁻¹) est caractéristique des groupements PO₄³⁻. Le large pic situé à 3550 cm⁻¹ est attribué à de l'eau de cristallisation donc des molécules d'eau piégées dans le réseau apatitique [FOWLER, 1974 ; BLAKESLEE, 1971]. Généralement, l'HA stoechiométrique ne peut pas contenir de molécule d'eau dans sa structure tandis que l'HA non-stoechiométrique peut en contenir [YUBAO et coll., 1994a]. On peut donc supposer que l'HA synthétisée est non-stoechiométrique. Il est à noter que l'HA synthétisée est pas ou très peu carbonatée (absence de pics relatifs aux groupements CO₃²⁻), lors de la synthèse peu de groupements carbonates se substituent aux groupements phosphates.

La largeur des pics constituant le spectre infrarouge donne une indication sur l'état de cristallinité du matériau en question. Toutefois, il n'y a pas de lien direct et quantitatif entre la largeur des pics et la taille des cristallites comme il en existe en diffraction des rayons X avec la loi de Scherrer.

L'observation du spectre infrarouge relatif à l'HA synthétisée à basse température (T=45°C) montre la présence de pics relativement larges, la convolution des pics du triplet du phosphate le démontre. Par contre, fig. 4.11 (b), le spectre relatif à l'HA de synthèse chauffée à 1250°C possède des pics d'une plus grande finesse.

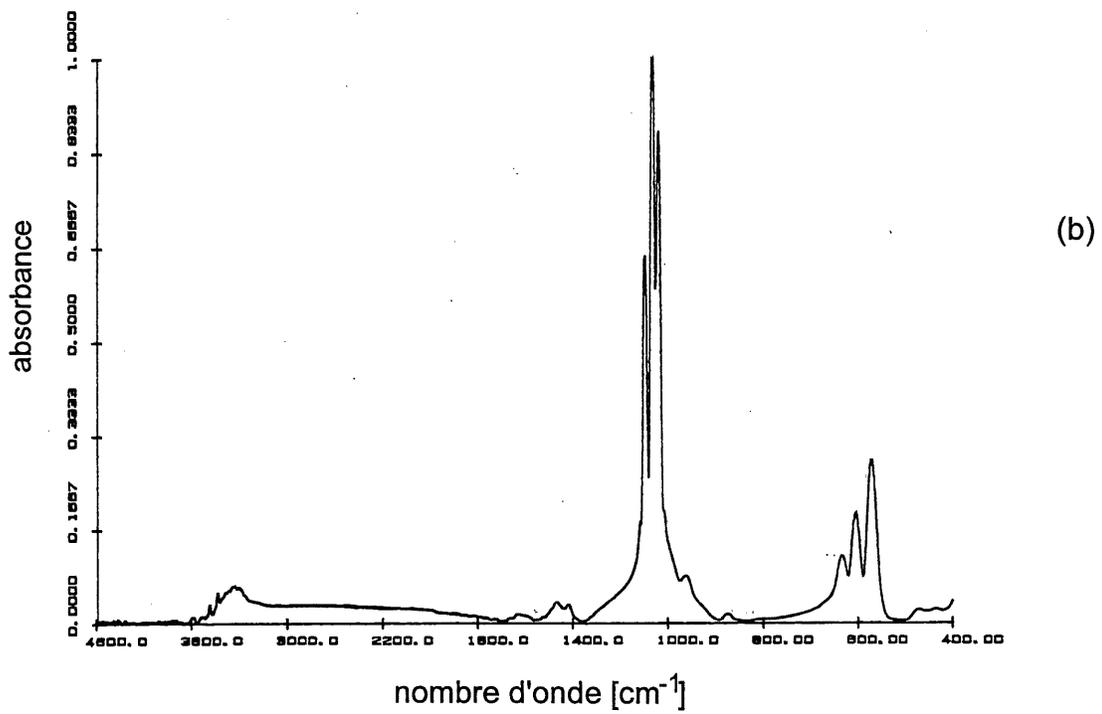
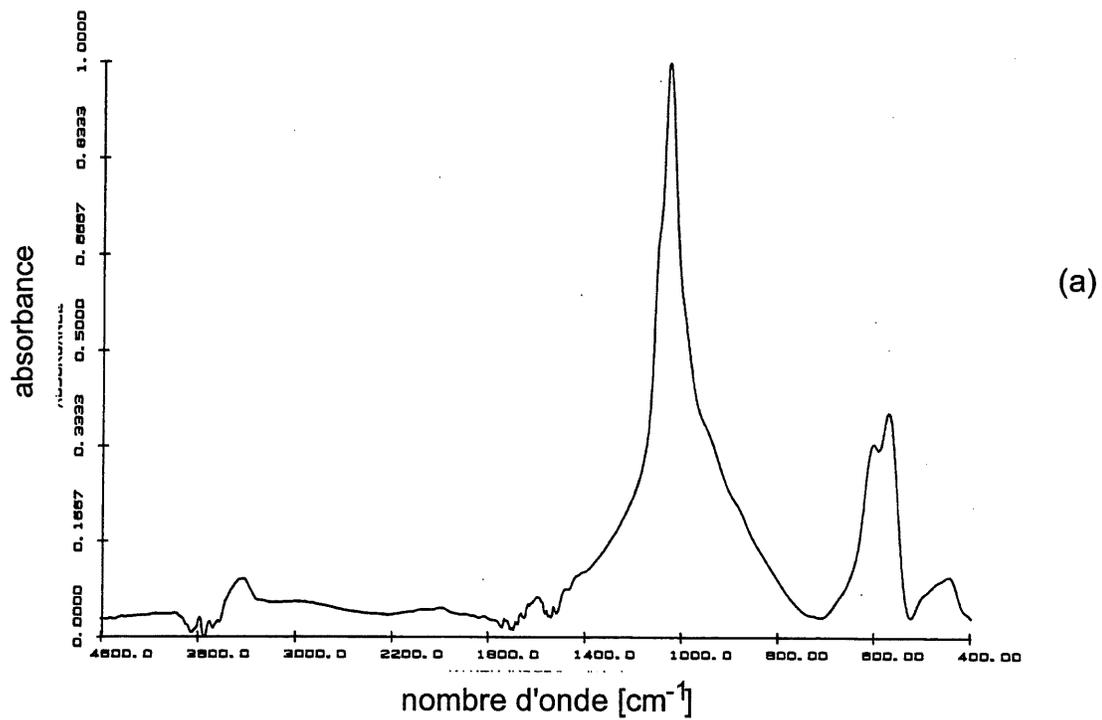


Figure 4.11 - Spectre infrarouge de l'HA de synthèse
(a) séchée à 120°C
(b) séchée à 120°C + traitement à 1250°C (5 h, sous air)

Le débit d'acide phosphorique introduit dans le milieu réactionnel a fait l'objet de variation dans une gamme allant de quelques cm^3/min à l'introduction brutale d'acide dans la solution basique (i.e. $V_{\text{add}}=2400\text{ml}/\text{min}$). Comme on l'a vu au paragraphe 4.2, la morphologie des nanoparticules d'HA de synthèse dépend pour beaucoup de la vitesse d'addition de l'acide.

Il en est de même pour la composition. Il semble que plus la vitesse d'addition augmente plus la phase synthétisée est impure puisqu'elle contient de l'hydroxyde de calcium.

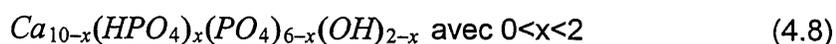
Ce phénomène est attribuable au fait que le pH du milieu réactionnel diminue de manière drastique. L'acide phosphorique est un triacide faible dont les potentiels d'acidité (pK_a) sont les suivant, [LAFFITTE et coll., 1991] :



Si le pH du milieu réactionnel est supérieur au pK_a , la dissociation aura tendance à se faire, en vertu de la loi de Le Chatelier. Dans le cas contraire c'est la recombinaison qui aura lieu.

Quand l'acide est ajouté de façon instantanée dans le milieu réactionnel le pH diminue et la dissociation de l'acide demeure incomplète. En l'absence de groupements PO_4^{3-} la formation d'hydroxyapatite est compromise. D'où la présence de d'hydroxyde de calcium résiduel qui se transformera en chaux sous l'effet d'un traitement thermique.

L'hydroxyapatite formée peut contenir alors une fraction d'ions dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) ou hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) substituée aux ions phosphate (PO_4^{3-}), ce qui explique l'excès d'hydroxyde de calcium. Ces phases d'apatite hydrogénophosphatées sont difficiles à détecter par diffraction des rayons X. La présence de ces ions induit des modifications infimes au niveau des paramètres de maille. Ces phases peuvent s'écrire de la manière suivante :



4.4. Etude rhéologique

La suspension d'HA est destinée à être alimentée dans le plasma grâce à une pompe péristaltique. Les propriétés requises pour le procédé SPS sont une bonne fluidité, c'est à dire une faible viscosité pour que la pompe soit capable de l'aspirer et atomiser.

La suspension obtenue par synthèse se comporte comme un fluide non-Newtonien, elle a les caractéristiques d'un fluide thixotrope. Il est caractérisé par le fait qu'il adopte un aspect solide (ou très gélatineux) au repos et un aspect fluide dans l'agitation. L'opération peut être répétée indéfiniment en montrant ainsi que la cause de changement de propriété n'est pas due à une modification chimique irréversible. La thixotropie est en effet un phénomène physique propre à de nombreuses substances, parmi lesquelles les huiles animales, l'asphalte, les colles, les gras, les mélasses et les suspensions argileuses type bentonite ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$). Toutes ces substances sont généralement constituées de particules élémentaires en forme de disques ou de bâtonnets, c'est le cas des argiles colloïdales de la famille des bentonites [ALIPRANDI, 1989].

On admet que ces particules allongées ont tendance, au repos, à s'entrelacer en s'opposant à tout mouvement. Il faut donc un effort initial relativement élevé pour provoquer l'écoulement ayant comme effet de rompre un certain nombre de liaison et d'orienter un certain nombre de particules dans l'unité de temps. La viscosité d'un fluide thixotrope diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement.

La viscosité de la suspension juste après la synthèse (teneur massique en solide de 40%) a pour valeur 5210 Pa.s pour un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} .

Du fait de cette viscosité élevée, la suspension fraîche de synthèse ne peut pas être alimentée via la pompe péristaltique, *a fortiori* après l'élimination partielle (étape de centrifugation de la suspension et donc augmentation du ratio solide/liquide). Pour remédier à ceci il est nécessaire d'ajouter un additif destiné à améliorer la fluidité de la suspension la rendant apte à son alimentation. On parle de défloculation ou de peptisation. Le principe est de disperser les particules dans la solution pour stabiliser la suspension. Ceci est réalisable en augmentant les forces répulsives entre les particules soit par augmentation de la charge de surface soit en créant un encombrement stérique autour de chaque particule limitant la distance interparticule et donc leur interaction.

Des particules céramiques de faible taille (colloïde) en suspension dans un liquide ont tendance à se charger en surface. Le rapport surface/volume étant important, ces effets de charge deviennent non négligeables. La surface de la particule devient chargée par :

- la désorption d'ions à la surface ;
- une réaction chimique entre la surface et la phase liquide ;
- une adsorption préférentielle d'additif ou d'impuretés provenant de l'environnement proche des particules.

Le potentiel de surface associé aux particules est appelé potentiel zêta (ζ), il est s'exprime par la loi de Smoluchowski, [REED, 1995] :

$$\zeta = \frac{f_H m_e \mu}{\epsilon} \quad (4.9)$$

ζ : potentiel zêta, [V] ;

f_H : constante de Henry ;

m_e : mobilité électrophorétique, [m/s] ;

μ : viscosité du milieu, [kg/m.s] ;

ϵ : permittivité du milieu, [F/m].

On définit le point isoélectrique (IEP) ou point de charge nulle comme étant la valeur du pH associée à un potentiel ζ nul. En ce qui concerne l'HA, son IEP à une valeur comprise entre 4 et 6. Pour une suspension qui a un pH dans cette gamme, la stabilité de la suspension sera médiocre. Pour avoir une bonne stabilité de la suspension, il suffit d'ajuster le pH à une valeur éloignée de celle de l'IEP. Pour des raisons de stabilité d'ordre chimique, il est préférable de se situer au dessus de l'IEP, à un pH basique.

Le pH de fin de précipitation pour la réaction de synthèse de l'HA se situe au alentours de 10 pour des vitesses d'addition d'acide allant jusqu'à une valeur de 18 ml/min. Au delà de cette vitesse d'introduction de l'acide le pH final de la solution descend alors à 7.5.

Le temps de décantation naturelle dépend de la vitesse d'addition de l'acide. Pour une addition instantanée de l'acide la décantation prend de 2 à 5 min. Ceci permet d'atteindre par décantation naturelle une teneur en solide variant de 10 à 13 %. Par contre, dans le cas d'une addition graduelle de l'acide, le temps de décantation tombe à des valeurs comprises entre 0.5 et 2 h, pour atteindre une limite du rapport solide/liquide de 2.5 %.

La stabilisation de l'HA est réalisée par l'ajout d'un défloculant ionique (Darvan 7), le polymétacrylate de sodium. La quantité de Darvan 7 ajoutée à la suspension est de 10 ml pour une quantité équivalente de 100 g de masse sèche. Ce type de défloculant agit à la fois sur la charge de surface des particules et contribue aussi à créer un encombrement stérique autour des particules par l'adsorption des macromolécules qui le constitue.

Le comportement rhéologique de la suspension stabilisée au Darvan 7 demeure toujours de type thixotropique. L'addition du défloculant se traduit par un effet spectaculaire sur la viscosité entraînant sa diminution de trois ordres de grandeurs. Pour améliorer l'alimentation, il est toujours nécessaire d'agiter activement la suspension.

La figure 4.12 montre la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de la suspension défloculée telle qu'utilisée dans le procédé SPS.

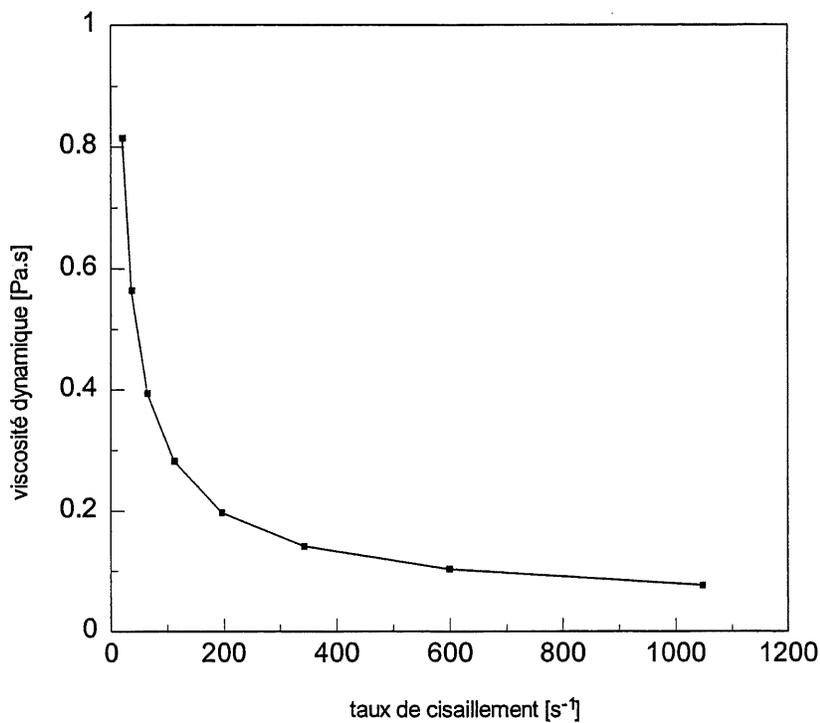


Figure 4.12 - Variation de la viscosité de la suspension d'HA (40% solide) utilisée pour le SPS stabilisée au Darvan 7 (10g Darvan/100g HA) en fonction du taux de cisaillement

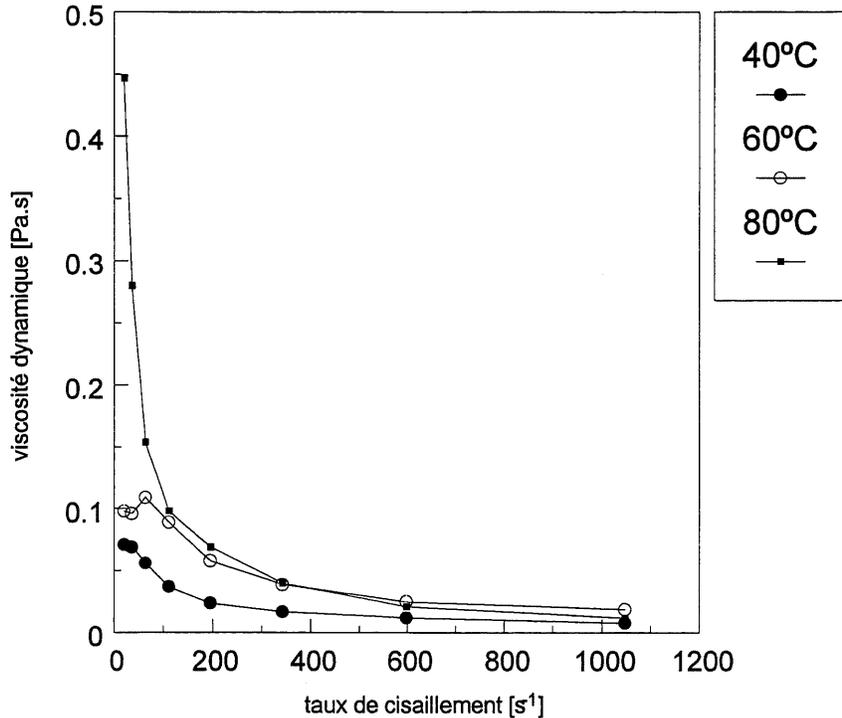


Figure 4.13 - Variation de la viscosité de la suspension d'HA (12%solide) en fonction du taux de cisaillement, pour différentes température de synthèse

La viscosité varie en fonction des différentes conditions de synthèse, la fig. 4.13 montre l'influence de la température de synthèse.

La différence de viscosité entre les différentes conditions de températures de synthèse s'estompe pour les grandes valeurs de taux de cisaillement. La tendance est à la diminution de la viscosité avec la diminution de la température de synthèse, ce qui correspond à une diminution de la viscosité avec l'augmentation du facteur d'élongation des particules. En d'autre terme, la viscosité de la suspension diminue lorsque les nanoparticules adoptent une forme moins régulière. Il peut sembler paradoxal que les propriétés d'écoulement d'une suspension contenant des particules solides de forme régulière soient meilleures que dans le cas d'une suspension où les particules adoptent une forme arrondie. Ce phénomène est probablement du aux effets de surface.

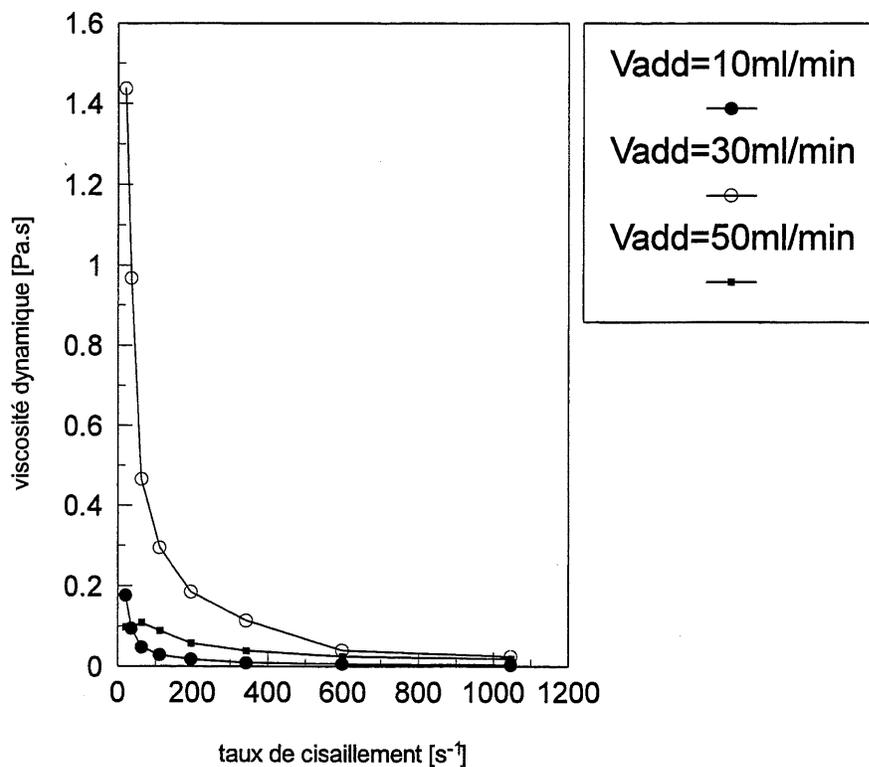


Figure 4.14 - Variation de la viscosité de la suspension d'HA (12% solide) en fonction du taux de cisaillement, pour différentes vitesse d'addition d'acide

La figure 4.14 montre que quelque soit la vitesse d'addition de l'acide la suspension suit toujours une loi de comportement de type thixotropique. L'effet de la vitesse d'addition est non négligeable pour les faibles taux de cisaillement. Toutefois, il n'est pas possible de tirer de conclusion quant à l'influence de la vitesse d'addition sur la viscosité de la suspension qui résulte. Il semble que dans la gamme de vitesses utilisées - 10, 30 et 50 ml/min - il n'y a pas de tendance qui ressort de ces résultats.

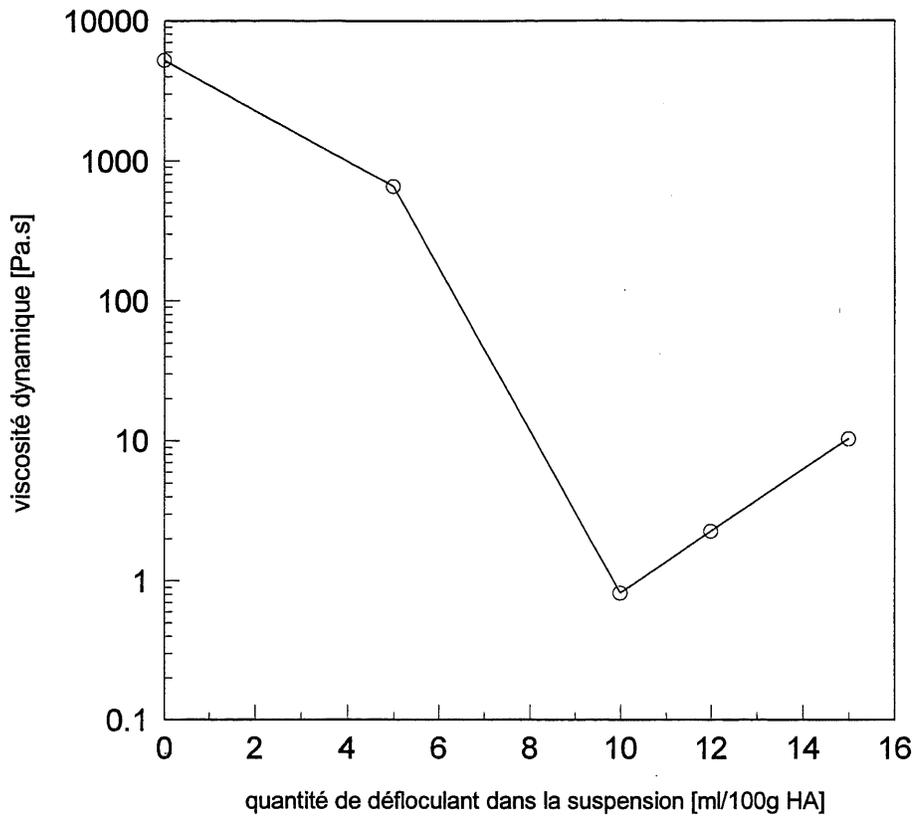


Figure 4.15 - Variation de la viscosité de la suspension d'HA (40% solide) en fonction de la quantité de défloculant (Darvan 7)

La fig. 4.15 montre l'influence de la teneur en défloculant sur la viscosité de la suspension d'HA de synthèse. Les tests ont été réalisés sur des suspensions contenant 40% de solide. Il existe un minimum de viscosité correspondant à une quantité optimale de défloculant qui se situe aux alentours de 10ml/100g d'HA. Une quantité trop élevée de défloculant dans la suspension induit une augmentation de la viscosité. Ce phénomène est dû à une interaction qui devient attractive entre les nanoparticules. La suspension prend comme un gel.

Pour l'HA qui concerne cette étude, une viscosité maximale de quelques Pa.s est tolérable, au delà de cette valeur la suspension n'est plus atomisable ni alimentable vers l'atomiseur. Cela constitue une limite physique pour le procédé de traitement de cette suspension.

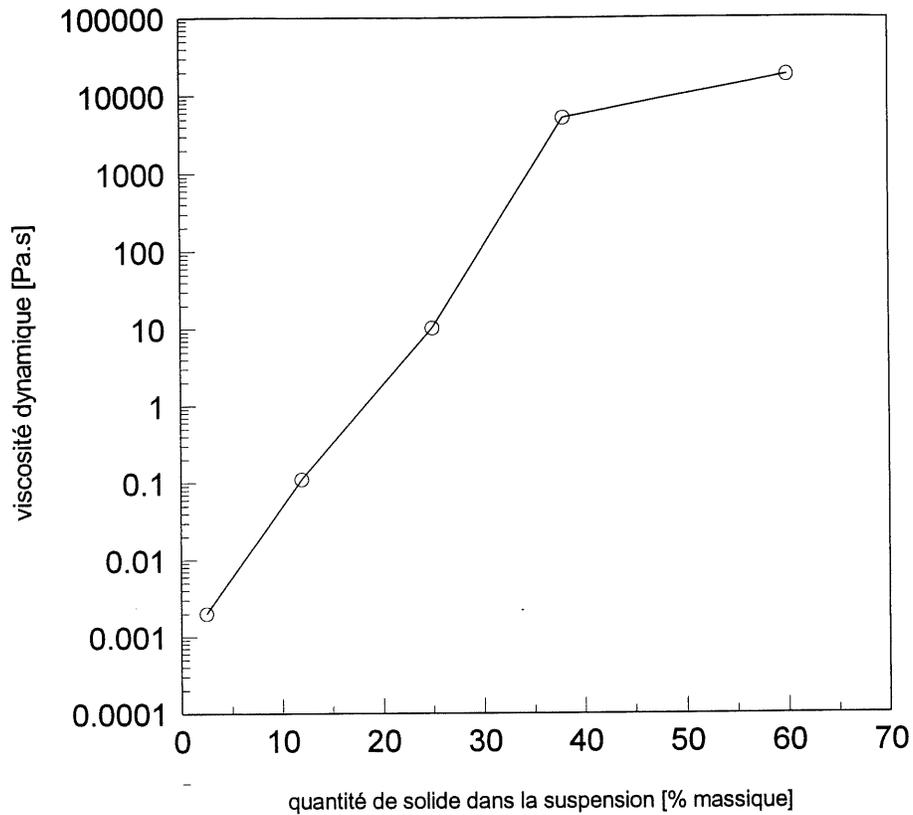


Figure 4.16 - Variation de la viscosité de la suspension d'HA (40% solide) en fonction de la teneur en solide

La fig. 4.16 illustre le comportement rhéologique de la suspension lorsque sa teneur en solide augmente, pour une suspension pure sans ajout d'agent de surface. Il est à noter que la gamme de variation est assez large en passant de 2.5 % à 60 % d'HA solide dans la suspension, puisque la viscosité fait un bond de sept ordres de grandeur : la viscosité de la suspension juste après synthèse (2.5% d'HA en masse, sans défloculant) est de l'ordre de celle de l'eau ($\nu=10^{-3}$ Pa.s).

4.5. Conclusion

La synthèse chimique d'HA par la méthode présentée offre l'avantage d'être simple à mettre en oeuvre. De plus, le sous-produit de la réaction est de l'eau, ce qui n'est pas nuisible pour l'ensemble du procédé.

Les nanoparticules de la suspension ont des tailles et formes variables en fonction de la température de réaction et aussi de la vitesse d'addition de l'acide orthophosphorique.

Pour des vitesses d'addition lentes les particules adoptent une morphologie de type aiguille. La surface spécifique de ces aiguilles varie fortement avec la température, l'augmentation de la température de réaction limite le facteur d'élongation. La synthèse sous ultrasons n'a pas démontré d'effet significatif comparé à l'agitation mécanique si ce n'est une tendance à former des particules de plus faible surface spécifique.

On peut définir une température de transition, de l'ordre de 60°C, qui sépare les domaines de prépondérance entre les phénomènes de croissance et de germination.

L'addition instantanée d'acide ($V_{add}=2400$ ml/min) conduit à une morphologie totalement différente : les particules ont la forme de fils très allongés et de diamètre très faible (quelques nanomètres) et contiennent de l'hydroxyde de calcium résiduel.

La composition des particules est contrôlée par la vitesse d'addition de l'acide qui doit rester faible. L'apparition de phase étrangère, l'hydroxyde de calcium, est due à une réaction incomplète. Le pH de fin de précipitation, qui dépend de la vitesse d'addition de l'acide, donne une bonne indication sur le taux d'hydroxyde de calcium résiduel.

L'effet de l'ajout du défloculant dans la suspension d'HA conduit à une diminution substantielle de la viscosité tout en conservant la même loi de comportement rhéologique qui demeure thixotropique. Une plage de quantité d'agent de surface optimale a été mise en évidence, dans cette gamme la viscosité demeure minimale pour la teneur en solide et pour le défloculant donnés. Il existe un lien entre le comportement rhéologique et la morphologie des particules synthétisées. En effet une forme plus circulaire (synthétisées à plus haute température) des particules conduira à une viscosité plus faible surtout pour les faibles valeurs de cisaillement. Cette effet disparaissant pour des valeurs plus élevées de taux de cisaillement.

Finalement, les conditions favorables à la synthèse de poudres d'HA pures et monocristallines sont une vitesse d'addition de l'acide moyenne et une température de réaction peu élevée

($T < 60^{\circ}\text{C}$), cela implique un pH de fin de réaction assez élevé ($\text{pH} \approx 10$). Ces conditions satisfont aussi à l'obtention d'une stabilisation correcte de la suspension, à savoir une bonne dispersion des particules associée à une faible viscosité permettant par la suite le transport et l'atomisation de la suspension lors du procédé SPS.

Chapitre 5

PROCÉDÉ SPS APPLIQUÉ À LA PRÉPARATION DE POUDRES

La suspension d'HA dont la synthèse a été étudiée dans le chapitre quatre est utilisée comme matériau de base dans le procédé SPS [GITZHOFER et coll., 1997]. Ce chapitre a donc comme objectif de décrire le procédé SPS appliqué à la formation de poudres d'HA et de montrer les résultats concernant la morphologie et la composition des poudres ainsi produites.

5.1. Principe du procédé SPS

La déposition plasma de suspension diffère de la déposition plasma classique par le fait qu'elle procède avec un matériau biphasique comme matériau de départ. Le fluide comprend la phase solide dispersée- correspondant au matériau à déposer- en suspension dans la phase liquide continue. Cette suspension biphasée est injectée directement dans le plasma sous forme de fines gouttelettes. Ces dernières sont produites par atomisation.

Ces fines gouttelettes ou microgouttelettes qui contiennent à la fois la phase dispersée et la phase dispersante vont subir lors du traitement dans le plasma les modifications suivantes :

- évaporation du solvant (phase dispersée) ;
- agglomération des particules solides (frittage flash) ;
- fusion des particules ;
- réaction en vol (éventuelle) ;
- solidification soit sur un substrat pour la formation de dépôt, ou de poudres par solidification en vol ;

Les différents procédés classiques de préparation de poudres d'HA font appel à des réactions chimiques humides essentiellement [TANAHASHI et coll., 1992]. Après l'obtention d'un gel ou d'une suspension d'HA par une réaction chimique il faut sécher ladite suspension pour enlever

toute la phase liquide. Par la suite un traitement de calcination est nécessaire pour enlever les produits de la réaction de synthèse non nécessaires. Puis, vient ensuite l'étape de frittage ayant pour but de consolider le matériau. Le matériau obtenu doit alors être broyé pour atteindre la taille voulue. L'étape finale est le triage ou tamisage pour sélectionner la bonne gamme granulométrique. La figure 5.1 illustre les différents modes de préparation de poudres.

Dans ce qui suit, le type de plasma qui a servi au développement du procédé est un plasma r.f. Comme il a été mentionné au chapitre 2.5.2., les plasmas générés par couplage inductif haute fréquence offrent de nombreux avantages qui vont être mis à profit dans le procédé SPS. Le premier point concerne l'injection de la suspension atomisée réalisée de façon axiale, ce mode d'injection est facile à mettre en oeuvre sur une installation r.f.. Cela permet un traitement plus homogène de la suspension dans le plasma en comparaison à l'injection radiale. Une caractéristique des plasmas r.f. est le faible gradient thermique existant au sein de la flamme, cela procure à chaque particule un traitement thermique à peu près identique, donc une même histoire thermique. Le grand volume du plasma ($>100 \text{ cm}^3$) assure aussi un traitement homogène de la suspension. Sachant que le cône d'ouverture du spray est assez grand (15°) impliquant un volume assez important à traiter, un volume de plasma minimal est nécessaire. Le troisième point est une conséquence de la faible vitesse du jet plasma couplée à un grand volume du plasma conduisant à un temps de résidence du matériau à traiter dans le plasma d'un ordre de grandeur supérieur à celui des plasmas d.c. Sachant que dans le procédé SPS le matériau injecté sous forme de suspension doit subir un certain nombre de transformation, ce temps de résidence est mis à profit.

La température d'un plasma r.f. est sensiblement plus faible que celle d'un plasma d.c. (5 à 6000 K versus 10 à 14000 K), cela permet de limiter la surchauffe du matériau à traiter. Enfin l'absence d'électrode nous permet de travailler avec une gamme de gaz plasmagènes non limitative.

Toutes ces raisons expliquent le choix de la technologie des plasmas r.f.. Evidemment, avec l'avènement récent des torches à plasma d.c. à injection axiale (e.g. Metcon ou Mettech, Colombie Britannique, Canada), on peut penser appliqué le procédé SPS avec ce type de torche. Il n'en demeure pas moins que les propriétés intrinsèques du plasma compte tenu du mode de génération du plasma sont conservées, c'est à dire que le plasma est toujours généré entre deux électrodes.

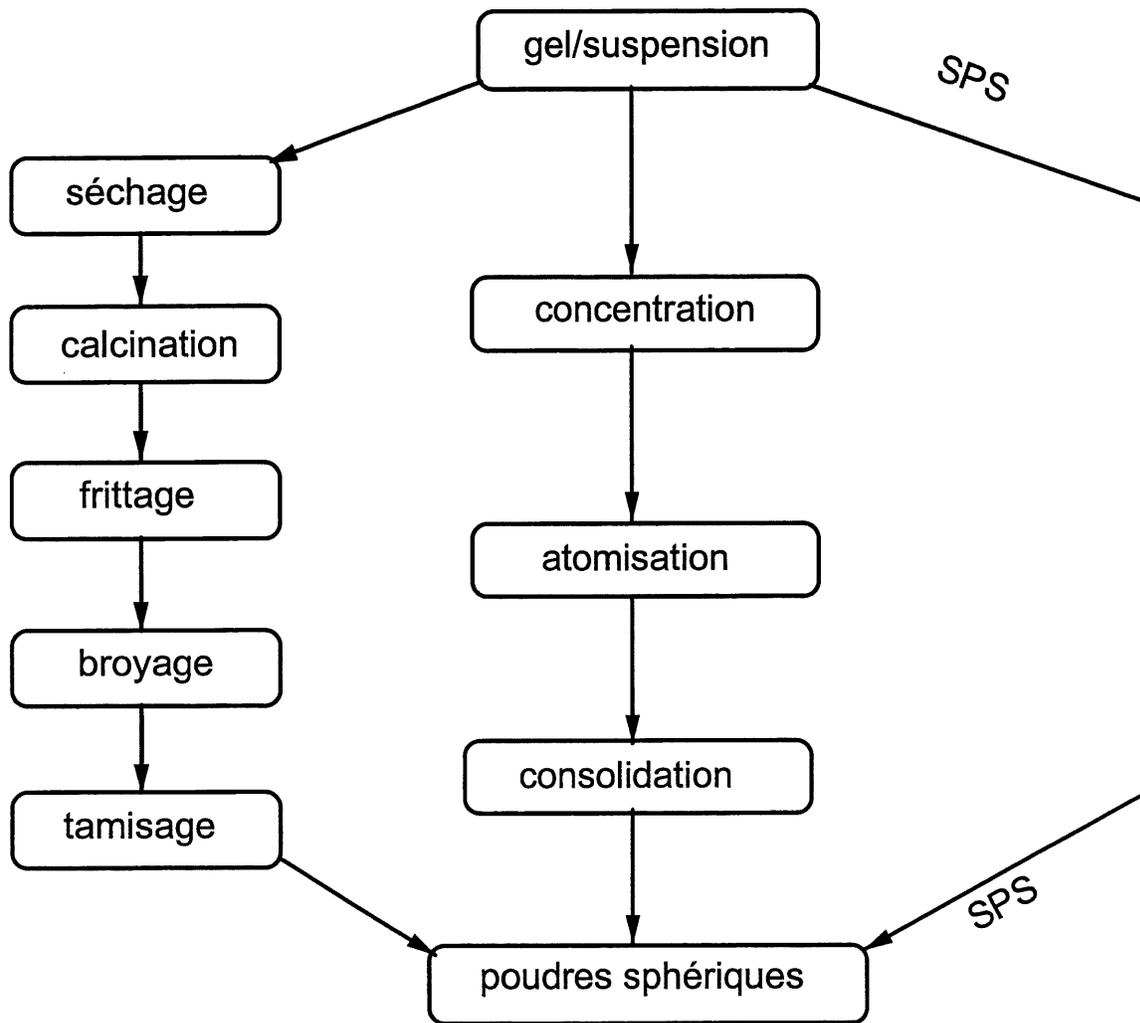


Figure 5.1 - Schéma comparatif des différentes méthodes de préparation de poudres d'HA avec le procédé SPS

5.2. Atomisation de la suspension

L'atomisation repose essentiellement sur la conversion d'une masse liquide continue en une masse discontinue du même liquide que l'on nommera gouttelettes ou microgouttelettes. L'atomisation doit lutter contre la tension de surface du liquide qui le maintient dans une géométrie continue. Un jet de liquide va être atomisé quand les forces disruptives seront supérieures aux forces de tension de surfaces. Cette disruption peut être apportée de différentes manières. Dans l'atomisation, le jet liquide peut être désintégré par l'énergie cinétique du liquide lui-même. Mais le plus souvent le jet liquide est désintégré sous l'effet du cisaillement d'un gaz (air ou autres) à haute vitesse. Cette atomisation peut résulter de l'application d'une force mécanique externe telle qu'un système en rotation ou en vibration par le biais d'un atomiseur électrostatique ou ultrasonore. Dans cette étude l'atomiseur employé est du type *airblast*, fig. 5.2 (c). Son principe est tel qu'un jet de liquide est exposé à un jet de gaz à grande vitesse. Le liquide s'écoule axialement dans un tube et le gaz s'écoule concentriquement à ce tube et cela induit le cisaillement du liquide, voir schéma des différents types d'atomiseur, figure 5.2.

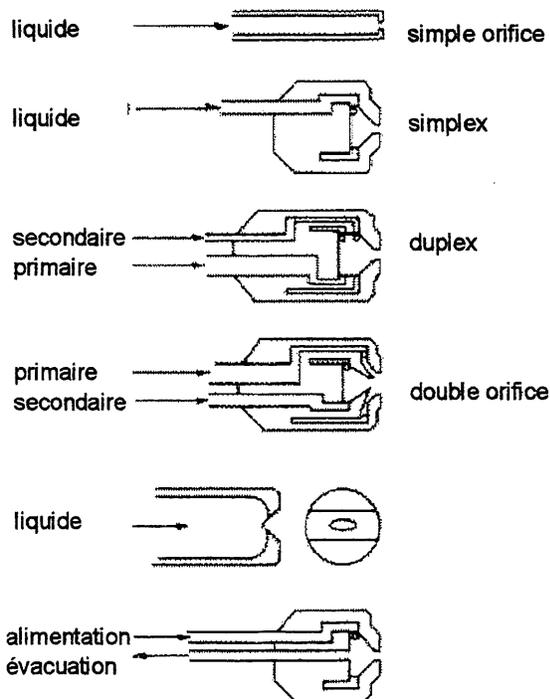


Fig. 5.2 Schéma des différents types d'atomiseur
(a) atomiseur pressurisé

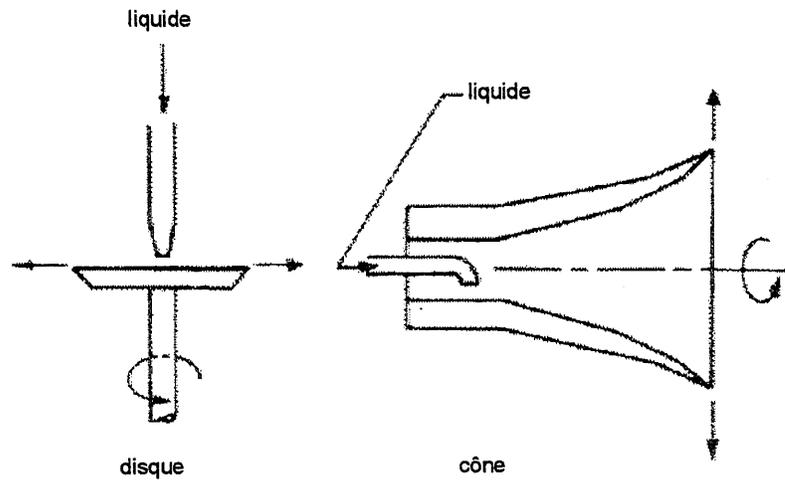


Fig. 5.2 (suite) (b) atomiseur rotatif

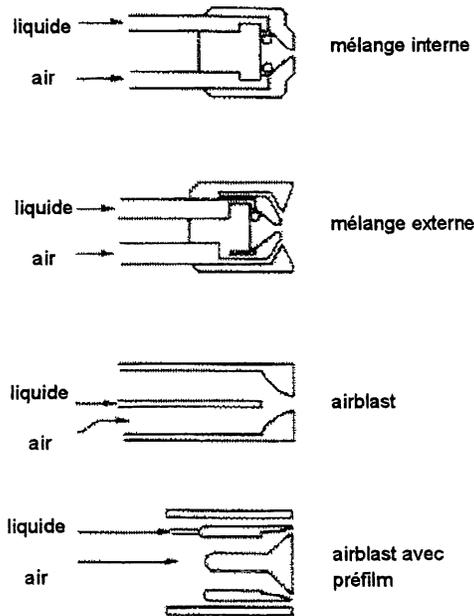


Fig. 5.2 (fin) (c) atomiseur à deux fluides

Plusieurs modèles existent quant à la formation des gouttelettes (flux discontinu) à partir du jet de liquide (flux continu). Le principe général reconnu pour la formation de la gouttelette est basé sur la rupture du flux liquide continu par un gaz est celui de la perturbation créée par le gaz sur le flux liquide. A cette perturbation correspond une onde sinusoïdale (ou de dilatation) à laquelle on peut associer une longueur d'onde λ . Cette perturbation est communiquée au liquide qui produit au sein du jet une onde de déformation. A partir de là, la rupture du jet conduira à la formation de gouttelettes si et seulement si les oscillations atteignent une valeur limite au delà de laquelle la continuité du jet n'est plus assurée. Les critères qui prédisent la rupture de la continuité du jet dépendent d'une part de la longueur d'onde caractéristique λ mais aussi des caractéristiques intrinsèques du liquide à atomiser [LEFEBVRE, 1989]. En premier lieu vient sa tension de surface, et 10 paramètres secondaires dont la densité le débit, et la viscosité.

Dans le cas de l'atomisation d'une suspension dans le plasma, il faut s'assurer que la taille des gouttelettes produites n'est pas trop faible pour leur éviter une évaporation trop importante. Les paramètres à contrôler sont entre autre le débit de gaz d'atomisation et la tension de surface de la suspension. Pour un débit de gaz d'atomisation constant, une augmentation de la tension de surface du fluide conduit à une augmentation de la taille des gouttelettes formées. Et pour une tension de surface donnée augmenter le débit de gaz d'atomisation revient à diminuer la taille des gouttelettes. L'effet de la viscosité est identique à celui de la tension de surface sur la taille des gouttelettes, [LEFEBVRE, 1989]. Par contre une taille trop importante des gouttelettes ne permettra pas un bon séchage, ou pourra conduire à une explosion de la goutte en une myriade de gouttelettes susceptibles de s'évaporer.

Un compromis reste à trouver entre la viscosité, la tension de surface de la suspension et le débit de gaz d'atomisation.

Le tableau 5.1 compare les différentes techniques d'atomisation et montre les caractéristiques de chacune d'elles. L'atomisation par gaz sous pression est la plus polyvalente pour l'application qui nous intéresse. Les gouttelettes produites doivent avoir une taille minimale sinon elle s'évaporeront dans le plasma ce qui n'est pas l'objectif dans le procédé SPS. Une large gamme de débit facilite le passage à l'échelle industrielle. De plus, le principe d'un atomiseur à gaz est le résultat d'une conception simple qui se prête aisément à la miniaturisation. En revanche, bien que l'atomiseur à ultrasons offre une gamme comparable de

taille de gouttelettes, il ne permet pas d'atteindre de débit suffisamment élevé et il se prête moins à la miniaturisation. De plus, le nébuliseur ainsi que l'atomiseur ultrasonique génèrent des gouttelettes de trop faible taille avec des débits trop faibles.

Tableau 5.1 - Comparaison des différents types d'atomiseur*

type d'atomiseur	diamètre des gouttelettes [μm]	débit d'atomisation [cm^3/min]	vitesse des gouttelettes [m/s]
pression	10-100	3-sans limite	5-20
nébuliseur	0.1-2	0.5-5	0.2-0.4
ultrasonique	1-100	<2	0.2-0.4
électrostatique	0.1-10		

*d'après [MESSING et coll., 1993]

5.3. Montage expérimental

Le réacteur utilisé pour les expériences de SPS, est de type tubulaire vertical conçu au Centre de Recherche en Technologie des Plasmas (CRTP) pour des applications comprenant la sphéroïdisation de poudres et la synthèse de poudres ultrafines. La torche r.f. montée sur ce réacteur est une torche Tekna Plasma System, le modèle PL50. Le générateur r.f. LEPEL opère à une fréquence de 3 MHz et délivre une puissance (nominale) de 50 kW.

La figure 5.3 montre le système dans sa globalité. La suspension est alimentée jusque dans la torche plasma par une pompe péristaltique, de là elle est atomisée dans le plasma via la sonde d'atomisation, voir figure 5.4 (a,b).

Les poudres sont recueillies en différents endroits :

- les parois du réacteur
- le collecteur n° 1 (central)
- les collecteurs secondaires
- les parois des filtres

L'atomiseur à gaz est monté dans la sonde d'alimentation de poudre classique conçue pour le plasma. Le diamètre intérieur de la buse d'atomisation est de 0.8 mm (buse conique). Le tube par lequel est injecté la suspension a un diamètre intérieur de 1.61 mm et extérieur de 2.09 mm. Le diamètre intérieur de la sonde est de 4.27 mm.

La sonde d'atomisation est évidemment refroidie énergiquement à l'eau déionisée (5 l/min à une pression d'environ 12 bar).

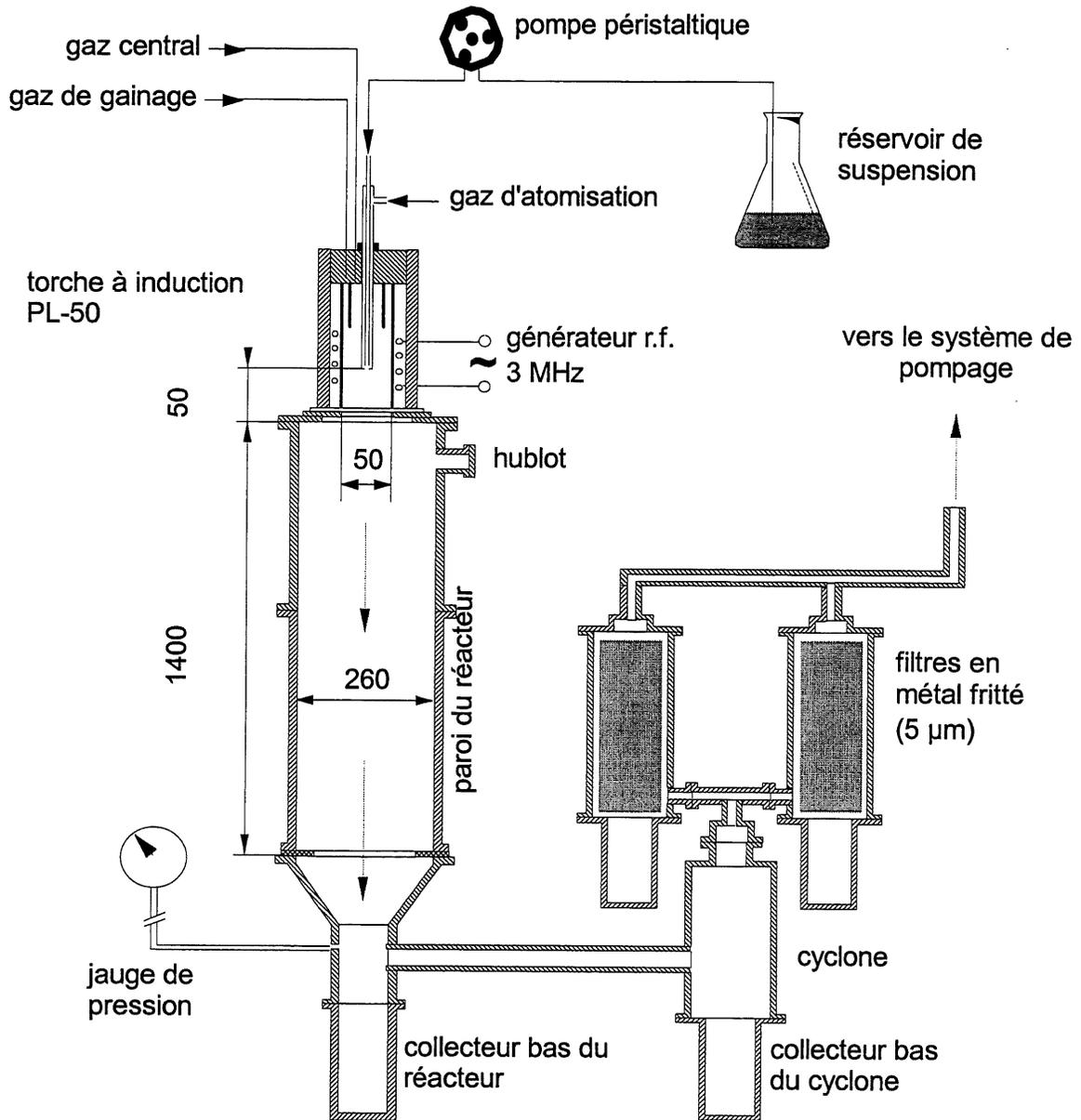


Figure 5.3 - Schéma du réacteur SPS pour la préparation de poudres

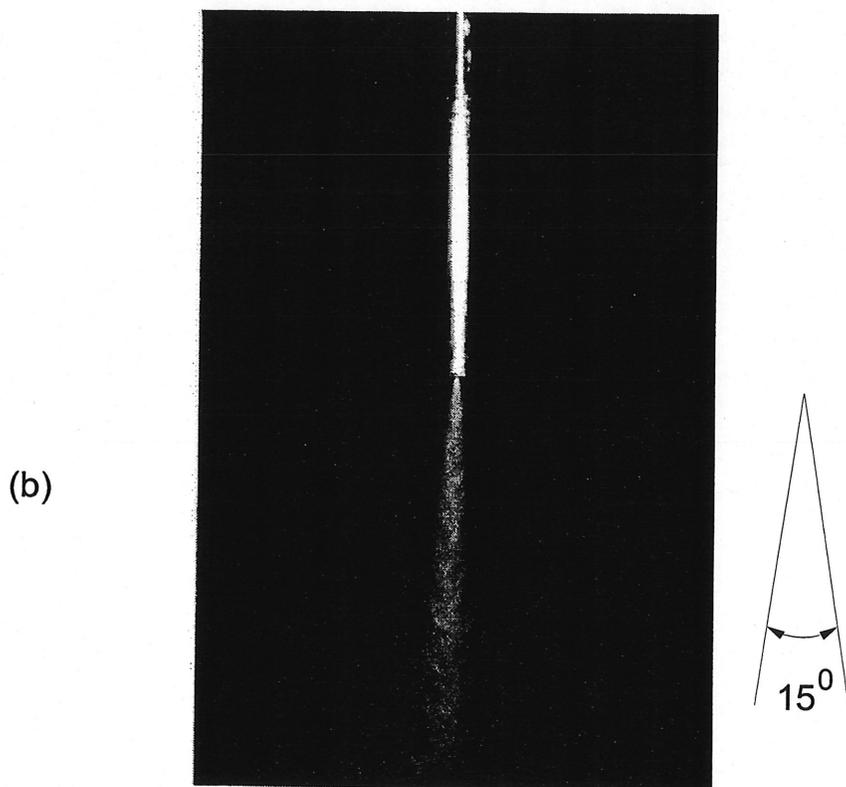
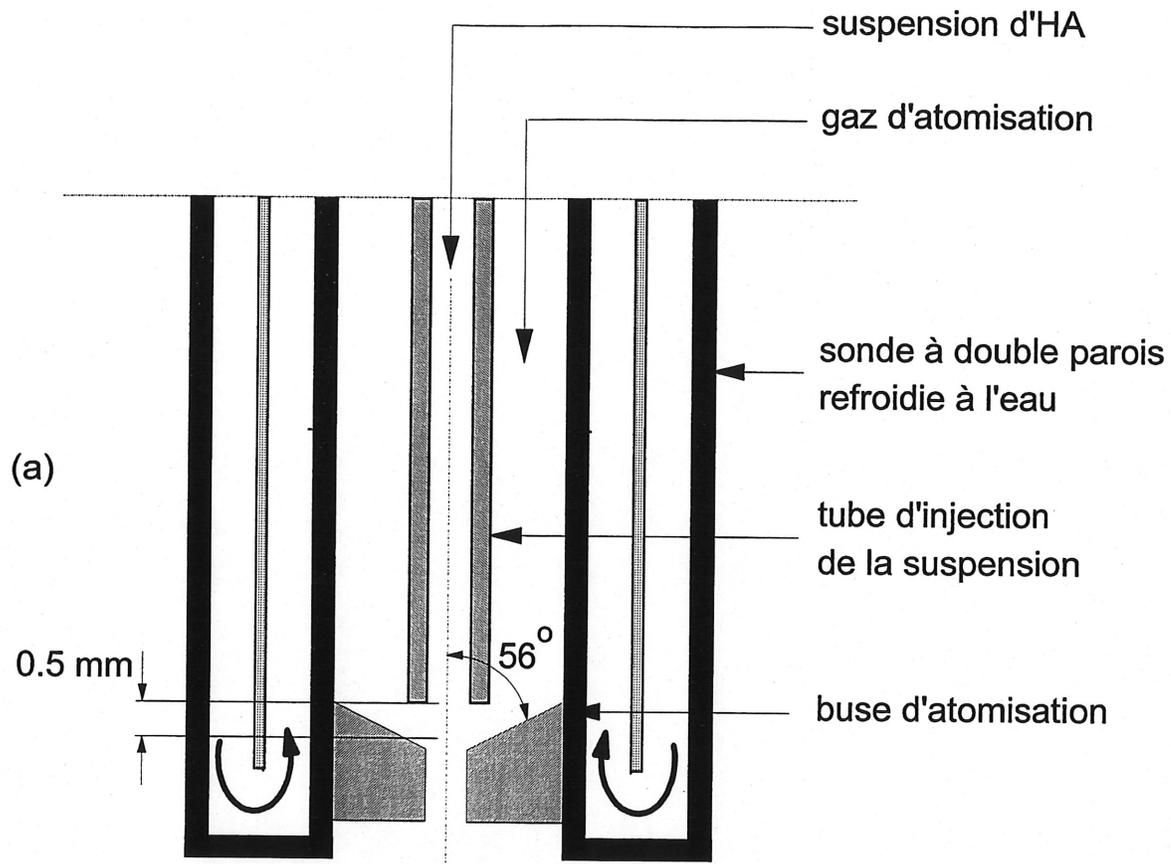


Figure 5.4 - Sonde d'atomisation de la suspension
 (a) schéma de l'extrémité de la sonde
 (b) photo

5.4. Influence des gaz plasmagènes

Comme il a été mentionné dans le chapitre 2, l'HA est susceptible de se décomposer à haute température. Cette décomposition a été constatée sur nos poudres de synthèse après le traitement par SPS. L'étude de la décomposition de l'HA va être évaluée ici en fonction de la nature et de la composition des gaz plasmagènes. L'objectif est de connaître les paramètres optimum permettant la minimisation de la décomposition.

Le tableau 5.2 récapitule les conditions opératoires utilisées pour le procédé SPS dans le cadre de la préparation de poudres.

Tableau 5.2 - Conditions expérimentales pour la préparation de poudres d'HA par SPS

gaz central [slpm]	Ar (45)
gaz de gainage [slpm]	Ar/H ₂ ou Ar/O ₂ (90)
gaz d'atomisation	Ar (5)
puissance [kW]	41
débit d'HA [g/min]	5
pression dans le réacteur [kPa]	40

La suspension utilisée pour ces essais contient environ 40% de solide, donc 60% d'eau.

Pour un plasma à induction la puissance transférée au plasma est de l'ordre de 50 %. Sur ces 50 %, un maximum de 20% de cette puissance est considérée comme utile pour être transférée à la charge, c'est à dire à la matière à traiter dans le plasma. Finalement sur une puissance électrique fournie par le générateur de 41 kW, un maximum de 4.1 kW est exploitable pour l'évaporation de l'eau, l'agglomération et la fusion des particules d'HA. Le calcul de la puissance consommée dans le plasma du fait de la présence de l'eau est de :

$$P = \dot{m}(c_{sp}\Delta T + L_{vap.}) \quad (5.1)$$

\dot{m} : débit, [kg/s] ;

c_{sp} : chaleur spécifique, [J/kg/K] ;

ΔT : intervalle de température, [K] ;

$L_{vap.}$: Chaleur latente de vaporisation, [J/kg].

Dans les conditions utilisées, la puissance absorbée par l'eau pour son échauffement et son évaporation monte à 1.7 kW

Pour l'HA en tenant compte du seul échauffement de l'HA de la température ambiante à 1600°C, la puissance nécessaire est de l'ordre de 200 W.

La suspension doit donc avoir une teneur la plus élevée possible en solide pour pouvoir tirer pleinement partie de la puissance fournie par le plasma pour l'agglomération et la fusion des nanoparticules solides. Néanmoins, il est nécessaire d'avoir une suspension avec un minimum de liquide (i.e. eau) pour lui permettre d'une part d'atteindre une fluidité suffisante et d'autre part pour conserver la présence de l'eau dans le réacteur pendant le procédé SPS. Il faut souligner que des tests préliminaires établis à partir d'une suspension ont été réalisés, c'est seulement à partir d'une certaine teneur en solide (>36 % solide) que des poudres sphéroidisées peuvent être récoltées.

Voilà pourquoi le choix s'est fixé pour une teneur d'environ 40 % en solide pour tous les tests utilisant la suspension d'HA. Une fois cette suspension traitée par SPS, les poudres sont collectées et sont caractérisées par différentes méthodes.

La grandeur mesurée est le pourcentage massique de CaO résultant de la décomposition. La méthode de mesure de cette quantité est la diffraction des rayons X. Pour la quantification de la chaux résiduelle, une courbe étalon a été établie au préalable avec des mélanges HA/CaO de produits purs, bien cristallisés et de compositions connues. Cette méthode d'étalonnage multipoint permet de faire abstraction des effets de matrice.

L'effet étudié est celui de la composition du gaz de gainage. Les paramètres qui varient sont la teneur du mélange Ar/H₂ et celle du mélange Ar/O₂.

La figure 5.5 montre la teneur en CaO résiduelle en fonction de la composition du gaz de gainage Ar/H₂ et Ar/O₂. On observe que la décomposition augmente pour les deux types de mélanges, quand la teneur en gaz diatomique augmente. La différence majeure qui existe entre ces deux types de mélange est le faible taux de décomposition avec l'oxygène comparé à celui lié à la présence d'hydrogène. L'oxygène semble jouer un rôle stabilisateur de l'HA à haute température. L'hydrogène quand il est présent dans le gaz de gainage favorise la décomposition de l'HA, agissant comme réducteur. On peut parler d'influence chimique des gaz plasmagènes. Une autre influence dite thermique est due à l'amélioration des propriétés thermiques du plasma par l'addition de gaz diatomiques dans le gaz plasmagène. Une

augmentation de l'enthalpie du plasma comparée à un plasma d'argon pur accompagnée d'une amélioration substantielle de la conductivité thermique du plasma.

Pour vérifier la composition, outre la diffraction des rayons X, la spectrométrie infrarouge nous indique que les poudres possèdent tous les groupements caractéristiques de l'HA y compris les groupements hydroxyle dont l'importance quand à la stabilité de l'HA a été montrée dans le chapitre 2, fig.5.6.

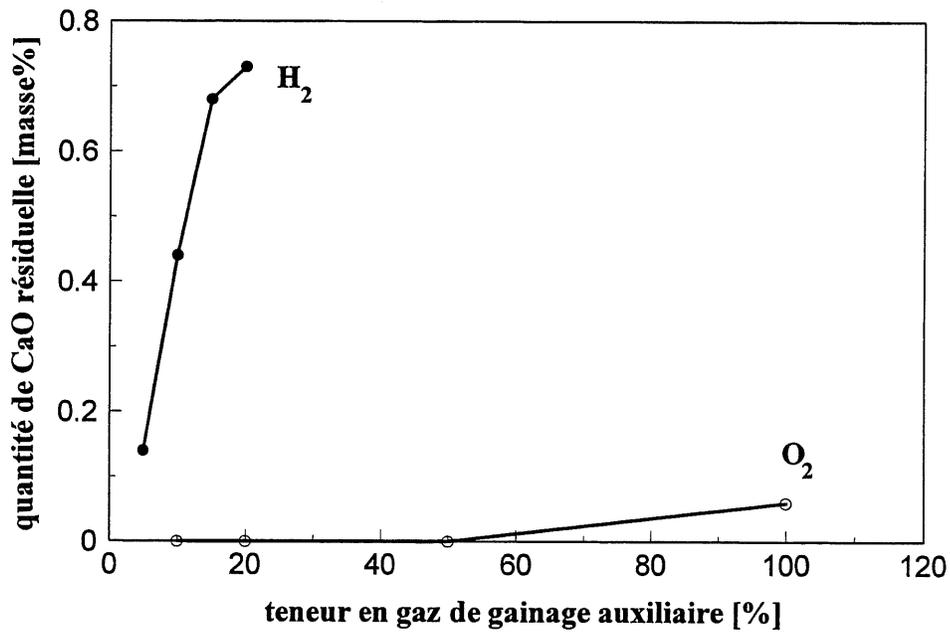


Figure 5.5 - Influence de la composition du gaz de gainage sur la décomposition de l'HA

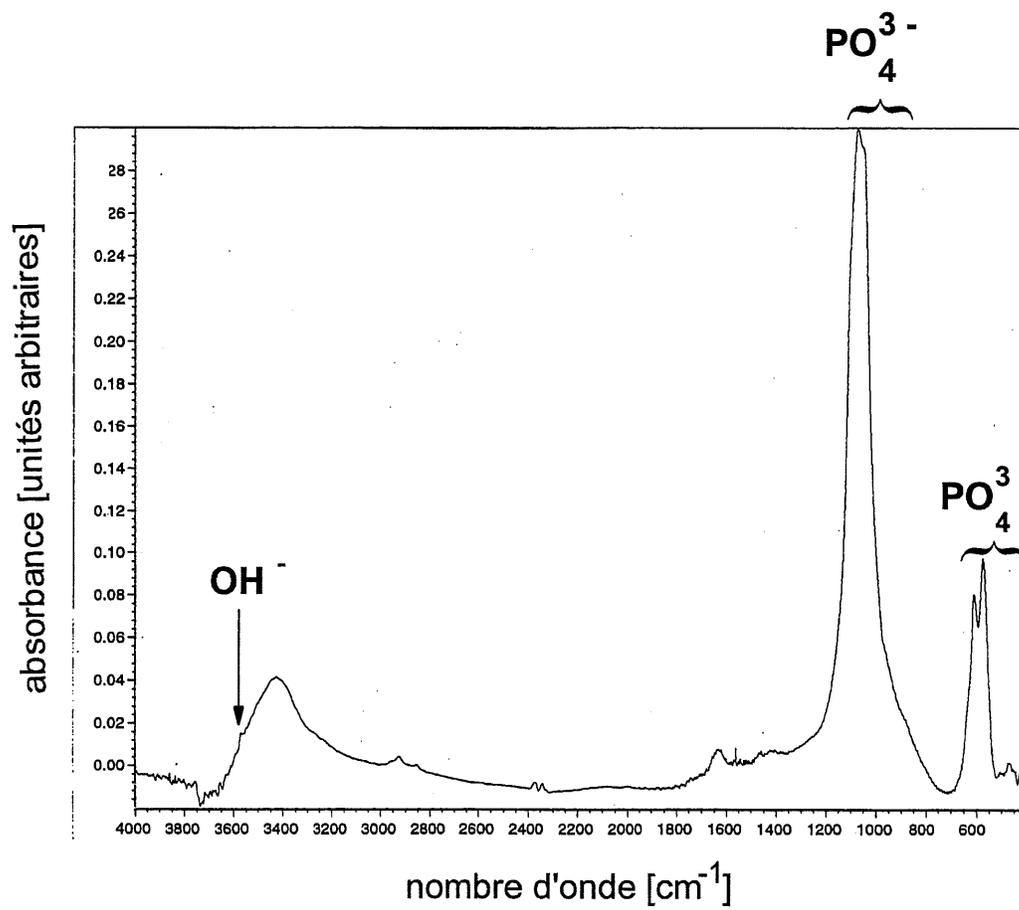


Figure 5.6 - Spectre infrarouge de poudres d'HA

5.5. Etude morphologique

L'observation au MEB des poudres produites par SPS montre que les particules sont parfaitement sphériques, voir fig. 5.7 (a, b).

La mesure de la distribution granulométrique nous a donné une valeur moyenne de 20 μm de diamètre pour les particules obtenues dans les conditions décrites dans le tableau 5.3 :

Tableau 5.3 - Caractéristiques de la suspension d'HA

débit [kg/m^3]	$0.17 \cdot 10^{-3}$
viscosité [$\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$]	0.08
masse spécifique [kg/m^3]	1200
tension de surface [kg/s^2]	0.68

A plus fort grossissement, la surface des particules possède des joints de grains visibles sur la photo fig. 5.8.

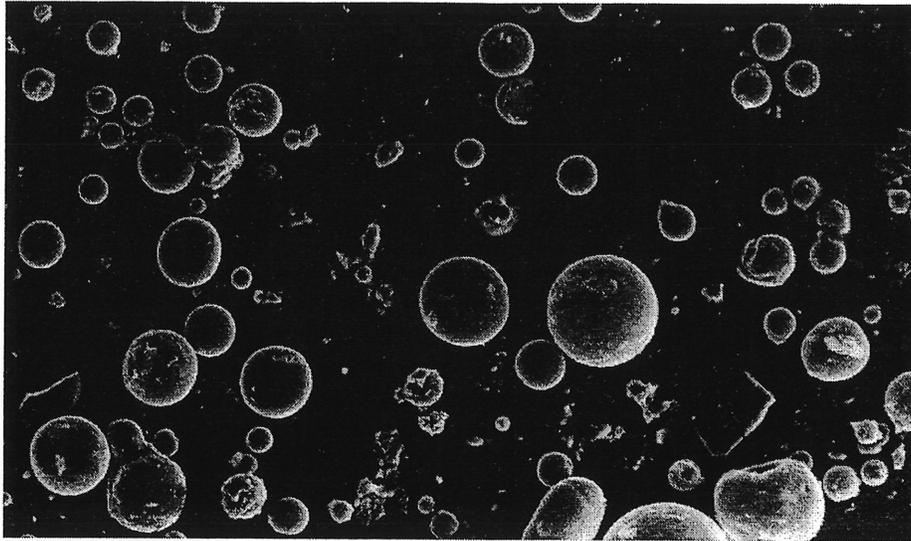
Vues en coupe, les poudres sont denses et non poreuses, fig. 5.9.

Le pourcentage de sphéroïdisation est très proche de 100 %. Evidemment, on ne peut pas comparer la préparation de poudres sphériques telle que réalisée durant le procédé SPS et la sphéroïdisation classique opérée à partir de poudres solides. Dans le cas du SPS, il est clair que les poudres qui ne sont pas sphéroïdisées résultent d'une non agglomération des particules contenues dans la suspension. Puisque les gouttelettes formées à la sortie de la sonde d'atomisation occupent naturellement la forme sphérique, le pourcentage de sphéroïdisation n'a pas trop d'intérêt dans le cas du SPS. Par contre, une grandeur utile pour évaluer le procédé est le pourcentage de matériau récolté à l'état de poudres ultrafines que l'on peut considérer comme étant inutile puisque non agglomérées.

La figure 5.9 montre l'efficacité du procédé quant à la phase de densification (agglomération) et fusion. La figure 5.10 montre une particule à structure "balle de golf" dont la taille est de 70 μm logiquement supérieure à la moyenne, on observe à sa surface des petits cratères dont le fond contient un orifice. C'est une voie préférentielle ("cheminée") par où s'élimine l'eau contenue dans les microgouttelettes. Il est à noter que ces particules sont minoritaires (5 %), mais elles sont exemplaires puisqu'elles permettent d'établir un modèle physique quant à la formation des

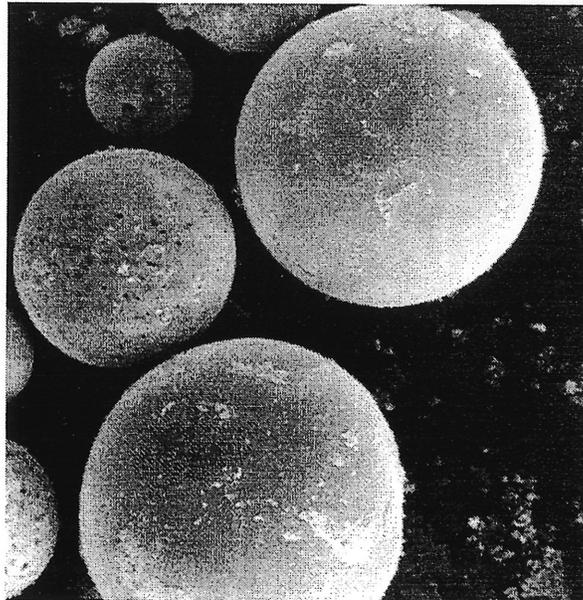
poudres en vol durant le procédé SPS. En effet, ces cheminées sont les voies par où s'élimine la phase liquide. Cette catégorie de poudre semble représenter un échantillon de poudres traitées partiellement, la phase terminale du traitement dans le plasma serait la fermeture de ces cheminées conduisant à des particules denses telles que la majorité des poudres obtenues. A l'état très minoritaire, une autre classe de poudres récoltées est celle des poudres explosées. Celles-ci résultent d'une explosion des voies préférentielles par où s'échappe la phase liquide (ou déjà vaporisée). Ces poudres n'existent qu'à l'état minoritaire. Il est bon d'insister sur l'absence totale de poudres creuses, ce qui est pourtant fréquent dans le domaine de l'atomisation. En effet, si la solidification se fait seulement sur la périphérie de la gouttelette

A plus fort grossissement, on observe sur certaines poudres des nanoparticules d'HA collées sur la surface, fig. 5.10. Durant le procédé SPS certaines gouttelettes introduites dans le plasma explosent ou ne s'agglomèrent pas dues à une surchauffe de l'eau qui se vaporise dans un temps trop court. Les nanoparticules qui en résultent viennent ensuite se déposer sur les poudres récoltées dans le réacteur.



(a)

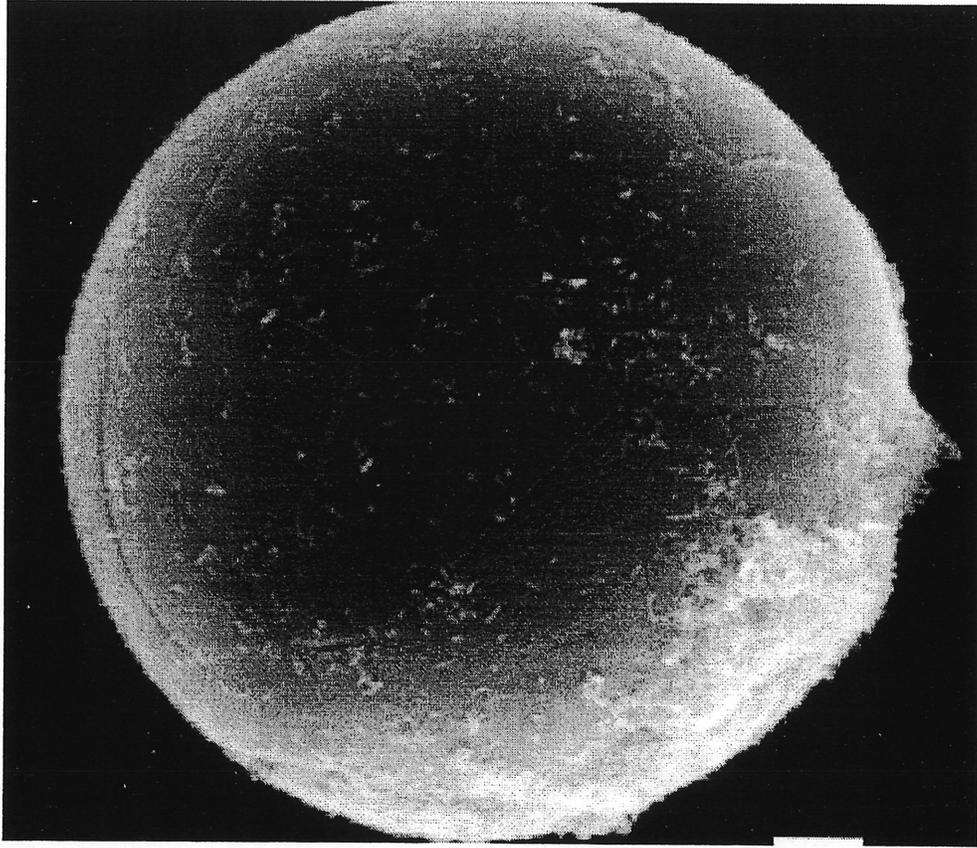
30 μm



(b)

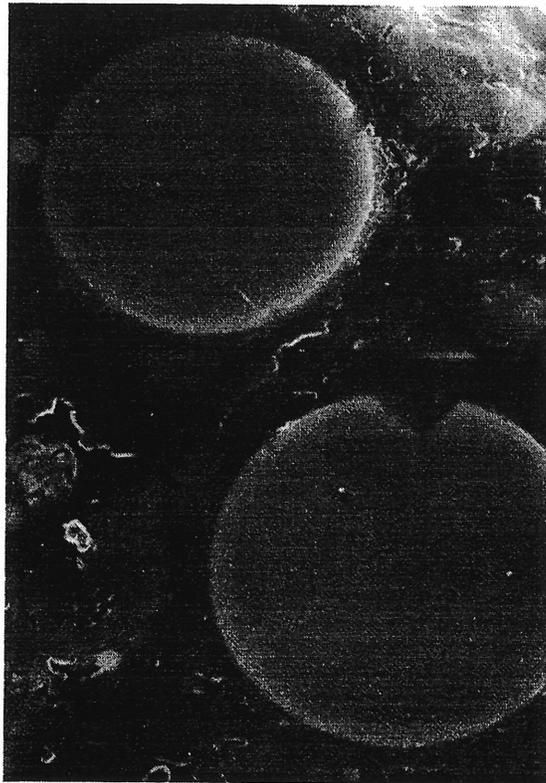
10 μm

Figure 5.7 - Particules d'HA sphéroïdisées
(a) vue générale
(b) vue de détail



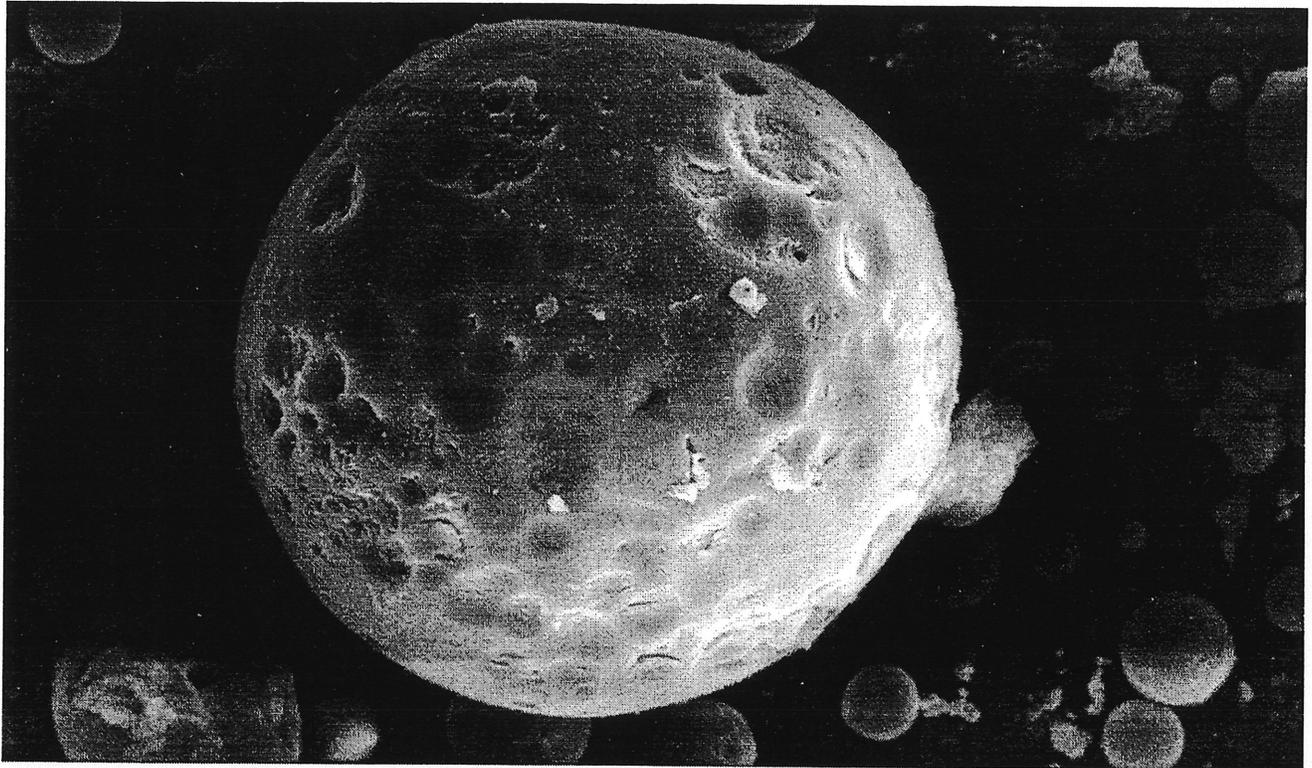
1 μ m

Figure 5.8 - Particule d'HA sphéroïdisée



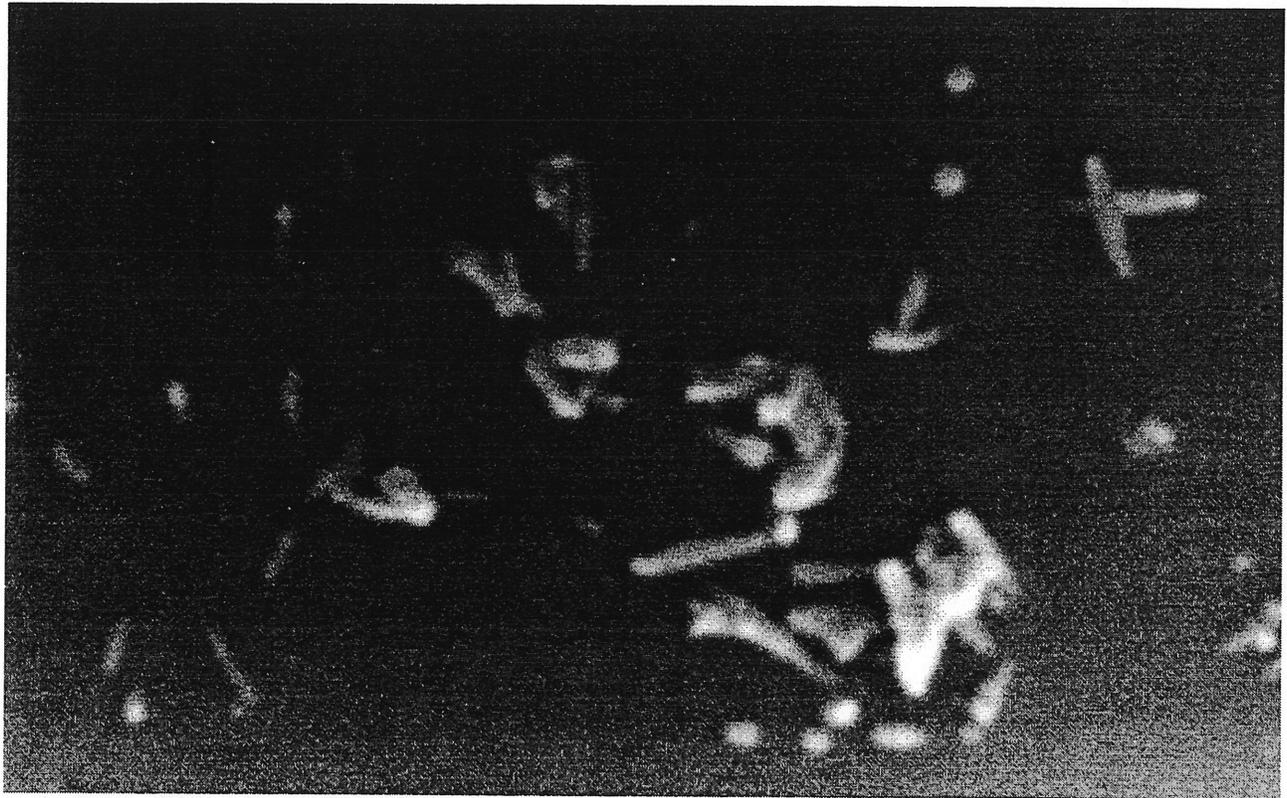
10 μm

Figure 5.9 - Vue en coupe de particules d'HA sphéroïdisées



10 μm

Figure 5.10 - Poudre sphéroïdisée, structure balle de golf



100 nm
—

Figure 5.11 - Surface de poudres sphéroïdisées

La mesure de la taille des particules s'est faite par sédigraphie. Les poudres ont été mises en suspension dans une solution de sucrose à 30% massique. La technique de sédigraphie donne accès à un diamètre équivalent sphérique. Compte tenu de la morphologie des particules obtenues par SPS, le diamètre mesuré par sédigraphie reflète celle des particules réelles avec fidélité. Les résultats de ce type d'analyse est sous forme d'une distribution cumulative en masse du diamètre des particules. Le diamètre moyen de la distribution est défini comme la valeur du diamètre qui sépare 50% de la masse de l'échantillon de part et d'autre de cette valeur. L'écart type de cette distribution correspond aux deux valeurs limites situées symétriquement autour de la valeur moyenne ($\pm 34.13\%$).

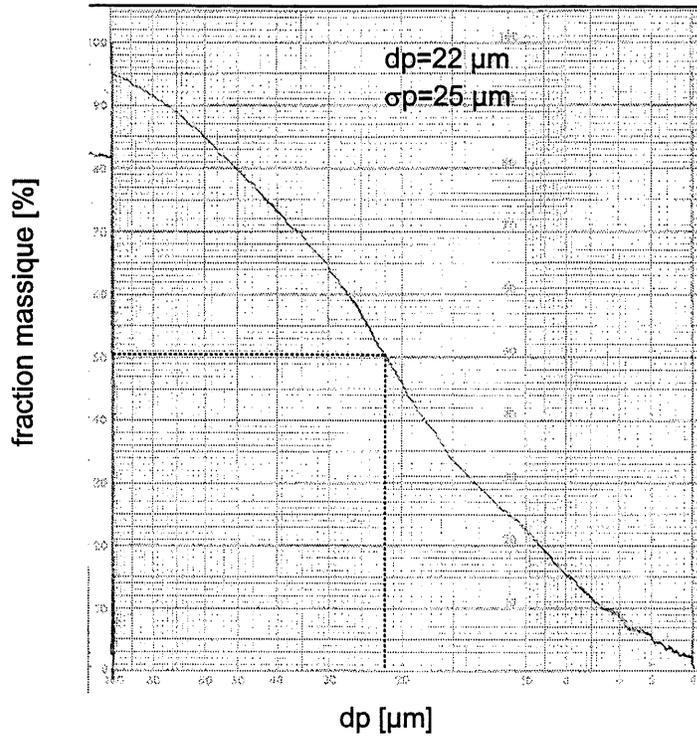
Six échantillons de poudres ont subi cette analyse. Le tableau 5.4 résume les conditions expérimentales d'obtention de ces poudres par SPS ainsi que leur diamètre moyen et l'écart type de la distribution associée. Les conditions d'atomisation et les caractéristiques de la suspension sont les mêmes que celles indiquées dans les tableaux 5.2 et 5.3.

Tableau 5.4 - Caractéristiques des poudres sphéroïdisées par SPS

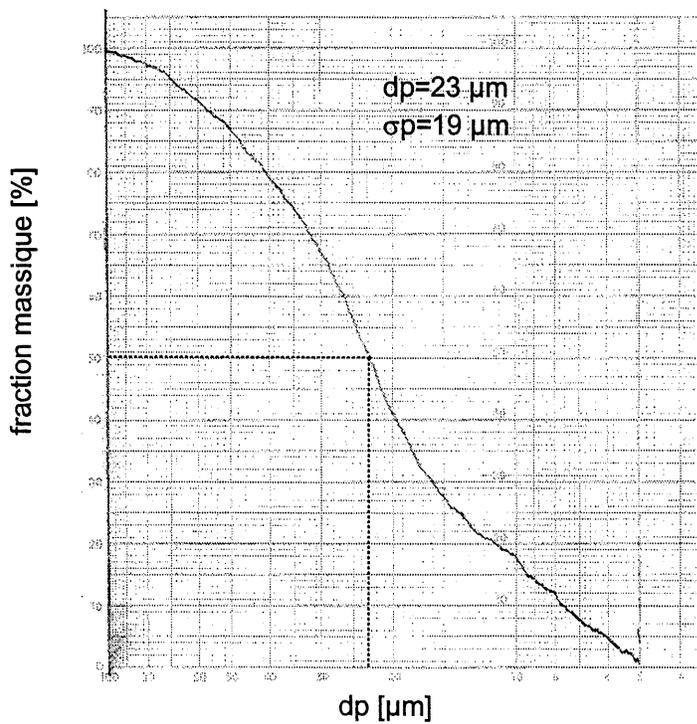
échantillon	pression [torr]	composition gaz de gainage [%]	puissance [kW]	diamètre moyen [μm]	écart type [μm]	poudres collectées [% massique]
#4	300	O ₂ (20)	41	22	25	72
#5	300	O ₂ (50)	41	23	19	65
#6	300	O ₂ (100)	42	27	19	60
#7	300	Ar/H ₂ (5)	40.5	27	20.5	63
#8	300	Ar/H ₂ (15)	41	22	9	57
#9	300	Ar/H ₂ (20)	39.5	21	12	58

La figure 5.12 donne les distributions granulométriques obtenues sur les différentes poudres. Il est à noter que la nature des gaz plasmagènes n'influe pas sur le diamètre moyen des poudres. Par contre, l'écart type de la distribution semble diminuer avec la teneur croissante en gaz diatomique contenu dans le gaz de gainage. Le traitement des matériaux est plus homogène et conduit alors à une distribution granulométrique plus resserrée.

Ces mesures confirment celles obtenues par MEB sur les poudres obtenues par SPS. D'autre part, tous ces essais se sont déroulés à la même pression dans le réacteur SPS, ils démontrent une reproductibilité de la sphéroïdisation lorsque le paramètre pression reste identique dans le réacteur.



(a)

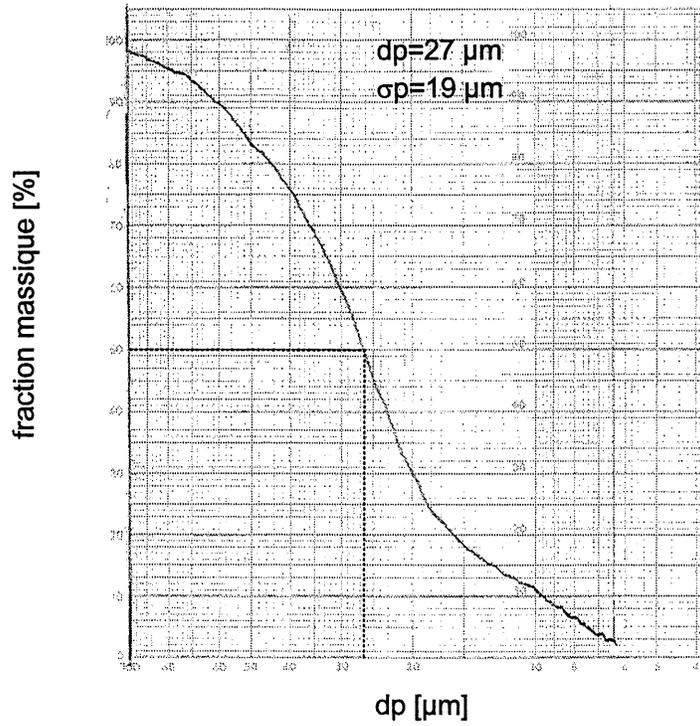


(b)

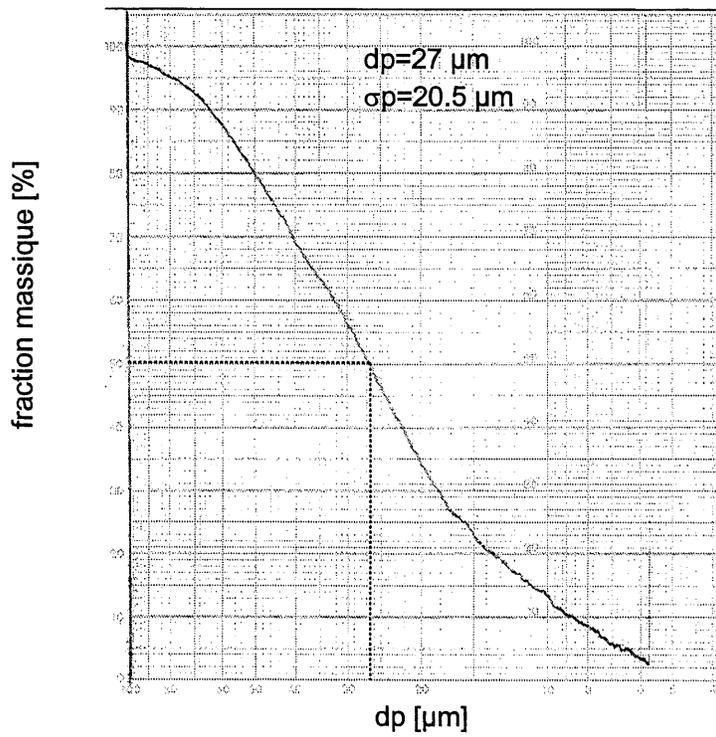
Figure 5.12 - Distribution granulométrique des poudres d'HA obtenues par SPS

(a) poudres #4

(b) poudres #5



(c)

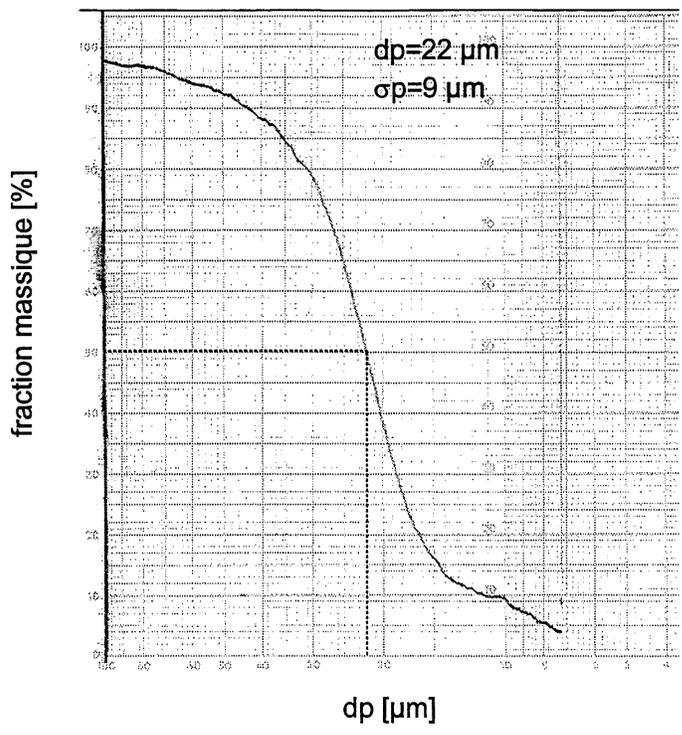


(d)

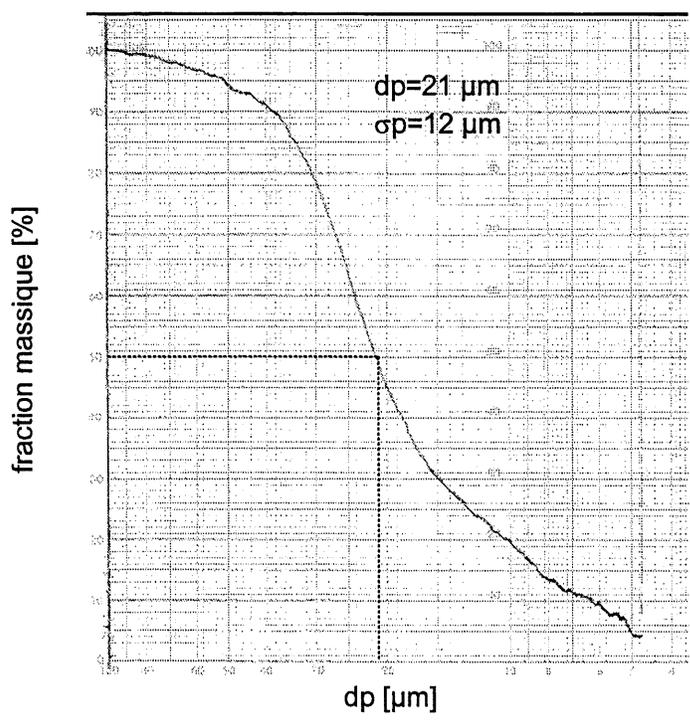
Figure 5.12 - (suite)

(c) poudres #6

(d) poudres #7



(e)



(f)

Figure 5.12 - (suite)

(e) poudres #8

(f) poudres #9

5.6. Evaluation de la taille des particules

Un des intérêts du procédé SPS est de pouvoir contrôler la taille des particules produites en fonction des paramètres du procédé. Ce paragraphe a pour but de montrer comment à partir des propriétés de la suspension et des caractéristiques de l'atomisation, on peut évaluer la taille des particules produites par le procédé.

Les mesures du diamètre moyen des particules résultant de l'atomisation dans le plasma ont donné une valeur de 20 μm . A partir de cette valeur, il est possible de remonter à la taille moyenne des gouttelettes formées par la sonde d'atomisation, connaissant le ratio solide/eau de la suspension atomisée. Pour cela il faut faire l'hypothèse que les particules d'HA récoltées sont denses (porosité négligeable) et sont exemptes d'eau. Ces deux hypothèses sont vérifiées au regard des micrographies des particules qui les montrent denses.

L'exemple suivi est celui d'une suspension contenant 40 % d'HA solide, donc la teneur d'eau dans les gouttelettes est de 60 % en masse. Le calcul donne une taille moyenne équivalente de gouttelettes de 53 μm . Ce diamètre est donc celui des microgouttelettes à la sortie de la sonde.

Maintenant il s'agit de comparer cette valeur de 53 μm avec celle obtenue par le calcul à partir d'une équation empirique. En effet, il est possible d'évaluer le diamètre moyen des gouttelettes produites par atomisation. Plusieurs corrélations développées pour différents types d'atomiseur sont disponibles dans la littérature et elles donnent accès à divers diamètres représentatifs. Chacune d'elle donne le diamètre moyen de la distribution en fonction des paramètres géométriques de l'atomiseur et aussi en fonction des propriétés dynamiques et physiques du couple liquide/gaz d'atomisation. La corrélation employée ici donne accès à un diamètre moyen qualifié de diamètre moyen de Sauter. Le diamètre moyen de Sauter est par définition le diamètre moyen d'une gouttelette pour laquelle le rapport volume/surface est le même que celui du spray en entier. Ce diamètre est employé dans les problèmes qui touchent aux transferts de masse et où des réactions chimiques sont impliquées, [LEFEBVRE, 1989] :

$$SMD = D_{32} = \frac{\int_{D_0}^{D_m} D^3 \left(\frac{dN}{dD} \right) dD}{\int_{D_0}^{D_m} D^2 \left(\frac{dN}{dD} \right) dD} \quad (5.2)$$

SMD, D_{32} : diamètre moyen de Sauter [m] ;
 D_0 : diamètre minimum des gouttelettes [m] ;
 D_m : diamètre maximum des gouttelettes [m] ;
 D : diamètre des gouttelettes [m] ;
 N : nombre de gouttelettes [m].

$$SMD = 0.95 \frac{(\dot{m}_L)^{0.33}}{U_R \rho_L^{0.37} \rho_G^{0.30}} \left(1 + \frac{1}{GLR}\right)^{1.70} + 0.13 \left(\frac{\mu_L^2 d_0}{\gamma \rho_L}\right)^{0.5} \left(1 + \frac{1}{GLR}\right)^{1.70} \quad (5.3)$$

γ : tension de surface [kg/s²] ;
 \dot{m}_L : débit massique [kg/s] ;
 U_R : vitesse relative du gaz par rapport au liquide [m/s] ;
 ρ_L : masse spécifique du liquide [kg/m³] ;
 ρ_G : masse spécifique du gaz [kg/m³] ;
 GLR : rapport massique liquide/gaz ;
 μ_L : viscosité du liquide [kg/m.s] ;
 d_0 : diamètre de l'orifice de l'atomiseur [m].

La tension de surface d'un solide peut être estimée à partir de la chaleur ou enthalpie de sublimation. Lors de la sublimation, passage d'atomes ou de molécules de la phase solide à la phase gazeuse, il y a création d'une nouvelle surface. Une approximation de la tension de surface donne la relation suivante, [SOMORJAI, 1994] :

$$\gamma \approx 0.16 \Delta H_{subl}. \quad (5.4)$$

Cette approximation donne de bons résultats pour les métaux.

En utilisant cette approximation, on aboutit à une valeur de 3.6 J/m². Cette estimation semble être très élevée comparativement à des valeurs de tension de surface relatives à des matériaux céramiques semblables.

Selon [YANKEE et coll., 1993] la tension de surface de l'HA à l'état liquide est de 1 J/m². La valeur souhaitée est celle de l'HA à la température ambiante. La tension de surface est une fonction décroissante de la température [ADAMSON, 1967]. Une estimation de la tension de

surface de l'HA solide à la température ambiante est une extrapolation de la valeur donnée par [YANKEE et coll., 1993], elle est de 1.6 J/m². On utilise cette valeur puisqu'elle semble être plus plausible en regard des valeurs pour d'autres matériaux céramiques de ce type.

En ce qui concerne la tension de surface de la suspension qui est biphasée, le calcul peut se faire en suivant une loi classique de mélange :

$$\gamma_{susp.} = x_s \gamma_s + x_l \gamma_l \quad (5.5)$$

x_s : fraction massique en solide ;

x_l : fraction massique en liquide ;

$\gamma_{susp.}$: tension de surface, [N/m] ;

γ_s : tension de surface du solide, [N/m] ;

γ_l : tension de surface du liquide [N/m].

Les caractéristiques de la suspension sont résumées dans le tableau 5.3, paragraphe 5.5.

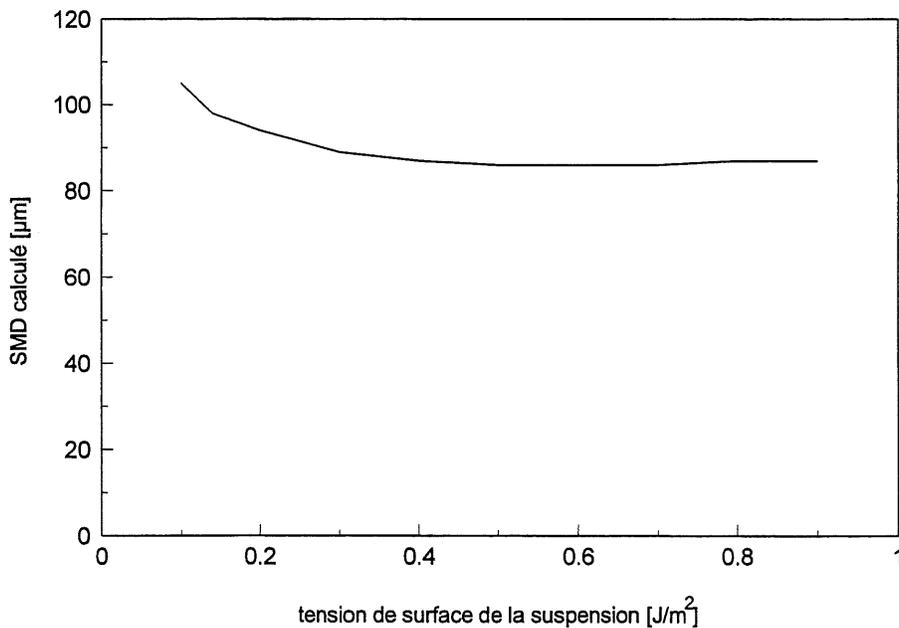


Figure 5.13 - Calcul du SMD en fonction de la tension de surface pour les conditions normales d'atomisation de la suspension d'HA

La figure 5.13 représente les valeurs calculées de SMD, à partir de l'équation (5.2), pour des particules résultant de l'atomisation de la suspension d'HA. Comme l'a déjà montré [LEFEBVRE, 1989], il est à noter que la valeur du SMD reste quasiment constante pour une large gamme de tensions de surface usuelles. En d'autre terme, l'influence de la tension de surface du fluide est de faible poids sur le diamètre calculé. En effet, une variation du SMD inférieure à 15 % est observable lorsque la tension de surface varie de 0.07 à 1 J/m². Par contre le SMD est extrêmement sensible à la viscosité de la suspension, [LEFEBVRE, 1989]. Le SMD calculé croît avec la viscosité. Au cours des expériences de SPS menées à partir de suspension d'HA, les tests réalisés sur des suspensions de faible viscosité et par voie de conséquence de faible teneur en HA solide conduisaient à des poudres très fines résultant en fait d'une évaporation totale des gouttelettes. La cause étant due à la faible viscosité de la suspension conduisant à la formation par atomisation de gouttelettes de faible taille donc susceptibles de s'évaporer plus facilement en condition plasma. L'application de l'équation (5.2) aux conditions d'atomisation de l'HA donne une valeur de SMD d'environ 85 µm, qui correspond au diamètre moyen calculé des microgouttelettes à la sortie de la sonde.

La comparaison de la valeur calculée (85 µm) avec l'extrapolation du diamètre de la gouttelette à partir de la valeur mesurée (53 µm) (valeur estimée) met en évidence une certaine différence. Cette différence est attribuable à plusieurs facteurs (autre que les erreurs faites sur les différents termes de l'équation) qui ne sont pas pris en compte dans l'équation (5.3). En effet, cette équation a été développée pour des applications liées à la combustion, c'est à dire pour l'atomisation de liquide monophasé (généralement des produits organiques types hydrocarbures légers). De plus cette équation doit s'appliquer à des liquides ayant un comportement newtonien.

Dans le cas de la suspension d'HA, on est en présence de deux phases. De plus, la quantité de solide ne peut pas être considérée comme négligeable, et confère à la suspension un comportement non newtonien (thixotropique), voir paragraphe 4.4.

Des paramètres liés aux étapes qui se déroulent dans le plasma ne sont pas intégrés dans l'évaluation du diamètre comme par exemple une certaine évaporation de la partie solide contenue dans les gouttelettes, mais aussi le fait que l'atomisation se fait dans un réacteur où règne un pression réduite.

Tous ces points apportent des éléments de réponse sur la différence entre calcul et mesure. Il est à noter tout de même que la valeur prédite par l'équation est supérieure à la valeur mesurée ce qui soutient une certaine logique si l'on tient compte de l'effet d'évaporation en le considérant comme la plus grosse source d'erreur. Enfin, malgré les défauts dus aux limitations de cette équation, elle a le mérite de donner une indication pas trop éloignée de la grandeur réelle, une indication plus précise qu'un simple ordre de grandeur.

La figure 5.14 représente un résumé du procédé SPS pour l'élaboration de poudres denses et sphériques. Elle regroupe les différentes étapes qui prennent place dans le procédé SPS appliqué à la mise en forme de poudres sphériques et denses. On distingue la zone plasma où ont lieu les étapes de mise en forme de la particule d'HA, i.e. évaporation de l'eau, agglomération des nanoparticules puis frittage et fusion. Puis finalement, succède à la zone haute température (plasma) la zone de trempe où règne une température bien moins élevée que dans le plasma, les particules d'HA liquide ou semi-liquide peuvent se solidifier pour être ensuite collectées sur les parois du réacteur et dans les différents collecteurs qui équipent le réacteur.

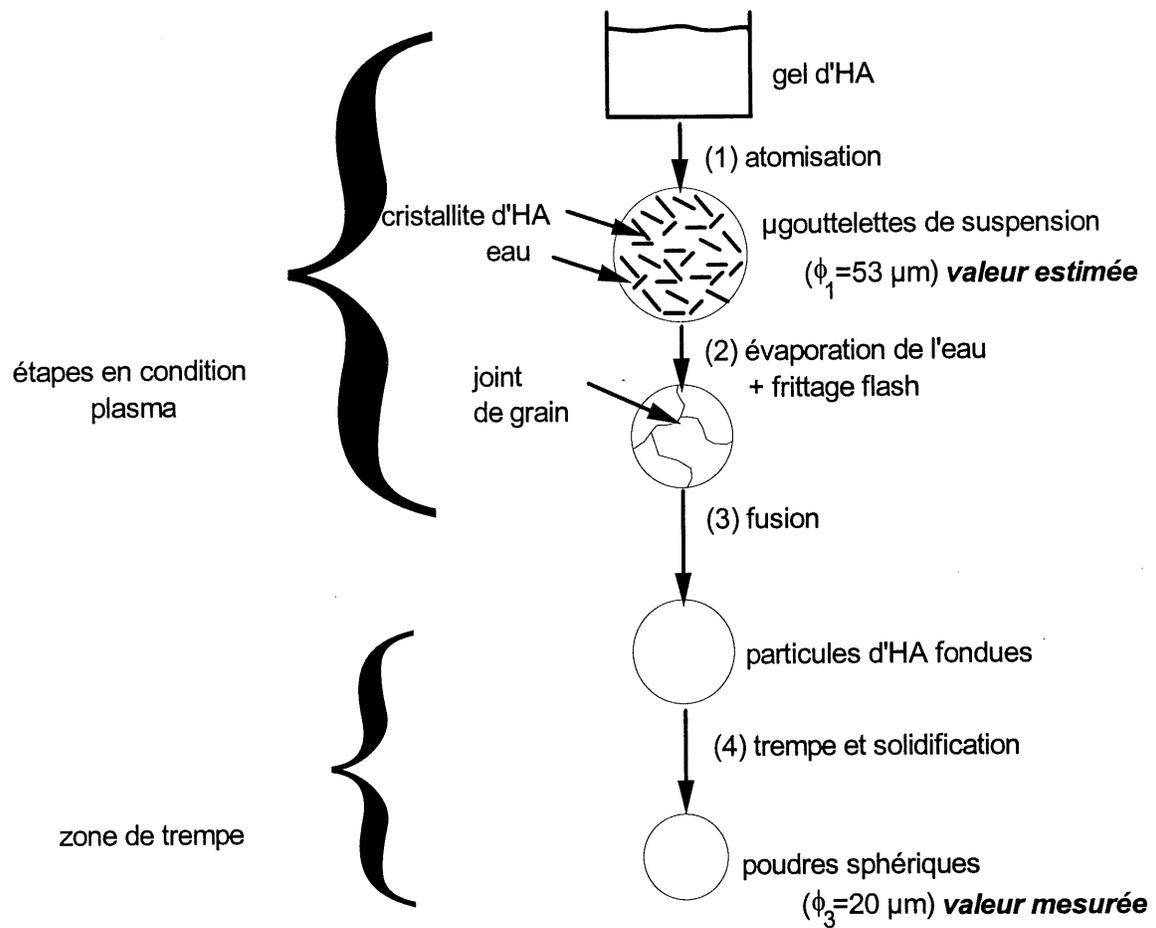


Figure 5.14 - Schéma du procédé global de production de poudres

5.7. Conclusion

Les expériences menées sur la préparation par le procédé SPS de poudres sphériques d'HA ont montré que des poudres de diamètre moyen 15 μm ont été préparées. Les poudres sont denses et un contrôle du diamètre moyen est réalisable à partir de la maîtrise des paramètres liés à l'atomisation (débit du gaz d'atomisation) et aux propriétés de la suspension (viscosité, solide/liquide, tension de surface). Un paramètre important pour la formation de poudres denses est la teneur en matière solide dans la suspension qui pour cette étude était de l'ordre de 40% massique. Ce paramètre est important pour plusieurs raisons. D'abord la teneur en solide dans la suspension doit être élevée pour diminuer la perte d'énergie dissipée par l'évaporation de l'eau contenue dans la suspension. Mais aussi la teneur en solide doit être élevée pour assurer une certaine cohésion des gouttelettes dans le plasma. Une trop haute teneur en eau empêche une bonne agglomération de la partie solide et sa fusion correcte ultérieure dans le plasma. Généralement, un excès d'eau dans la suspension conduira à une explosion des gouttelettes.

De plus, la composition des poudres après traitement plasma dépend des conditions employées pour le SPS. La nature des gaz plasmagènes agit sur la décomposition avec l'oxygène dans le gaz de gainage qui inhibe la décomposition de l'HA en CaO. D'une manière plus générale, la décomposition est minime lorsque le plasma ne contient qu'une faible teneur en gaz diatomique (H_2 , O_2), avec pour conséquence de limiter les propriétés de transfert de chaleur entre le plasma et les particules. La présence de l'eau est prépondérante puisque durant tout le procédé l'eau est omniprésente soit à l'état liquide soit à l'état de vapeur. Sa présence aux alentours de l'HA, surtout à haute température, permet de limiter la décomposition de l'HA par perte d'ions hydroxyle.

Du point de vue phénoménologique, le procédé SPS appliqué à la mise en forme de poudres denses et sphériques peut être décomposé en étapes dont certaines sont concomitantes. L'évaporation de l'eau puis l'agglomération des nanoparticules par frittage et/ou fusion suivie de la solidification dans la zone de trempe du réacteur. La présence de particules à structure qualifiée de "balle de golf" indique une voie d'échappement de l'eau pendant le procédé SPS. Il semble que l'eau en s'évaporant forme des canaux dont les axes partent du centre vers la périphérie des particules. Ces voies d'évaporation privilégiée laissent autour d'elles un petit cratère. Pour la majorité des particules la densification qui succède conduit à la disparition de ces canaux. La phase qui suit cette évaporation de l'eau est l'agglomération des nanoparticules contenues dans la suspension. Il demeure délicat de distinguer les phases d'agglomération et celle de fusion des particules car elles ont lieu vraisemblablement de manière concomitante.

Enfin, il faut souligner que c'est l'aspect dense des particules qui donne une indication sur l'état de fusion et non pas la forme sphérique. Car contrairement à l'opération de sphéroïdisation où les particules de forme aléatoire deviennent sphériques par fusion de leur surface dans le plasma, le procédé SPS forme des particules inévitablement sphériques du fait de l'atomisation.

Chapitre 6

PROCÉDÉ SPS APPLIQUÉ À LA DÉPOSITION D'HA

Une autre application du procédé SPS, après celle de la préparation de poudres abordée dans le chapitre précédent, concerne la déposition directe de revêtement à partir d'une suspension d'un matériau céramique. Ce chapitre présente la technique SPS appliquée à la déposition et montre les principaux résultats obtenus par cette technique pour la mise en forme de l'hydroxyapatite comme revêtement.

6.1. Principe du procédé SPS appliqué à la déposition d'HA

Pour la projection plasma d'HA le matériau de départ doit être sous forme pulvérulente. Les poudres peuvent être de forme géométrique aléatoire (obtenues par broyage) ou sphérique. Pour des meilleures propriétés de transport lors de l'alimentation (coulabilité), la forme sphérique est requise. Les différents procédés classiques de préparation de poudres d'HA utilisables en projection plasma font essentiellement appel à des réactions chimiques humides. Après l'obtention d'un gel ou d'une suspension d'HA par une réaction chimique, il faut sécher ladite suspension pour enlever toute ou une partie de la phase liquide. Par la suite un traitement de calcination est nécessaire pour enlever les produits de la réaction de synthèse inutiles. Puis, vient ensuite l'étape de frittage ayant pour but de consolider le matériau. Le matériau obtenu doit alors être broyé pour atteindre la taille escomptée. L'étape finale est le triage ou tamisage pour sélectionner la gamme granulométrique désirée.

Le deuxième moyen classique d'obtention de poudres d'HA à partir d'une suspension est l'atomisation (*spray drying*). Il permet d'obtenir des poudres à morphologie contrôlées et agglomérées. Cependant, compte tenu de son principe, le traitement par atomisation étant fait à basse température (<400°C), il ne suffit pas pour donner une bonne cristallinité et densité aux

poudres. Donc un traitement de consolidation (frittage) ultérieur est la plupart du temps indispensable.

Les deux méthodes précitées mènent toutes deux à la formation de poudres utilisables en projection plasma. La phase ultérieure est de projeter ces poudres par l'utilisation d'une torche à plasma d.c. ou r.f..

L'approche suivie dans le procédé SPS est plus directe que les deux méthodes citées précédemment, puisque l'étape de préparation des poudres n'est plus nécessaire. La suspension d'HA est injectée axialement par atomisation dans le plasma. Le matériau subit toutes les étapes nécessaires à l'élaboration de poudres d'HA en vol dans le plasma et à la formation de revêtement :

- évaporation de l'eau ;
- agglomération et frittage des nanocristaux d'HA ;
- fusion partielle ou totale des particules ;
- écrasement sur le substrat ;
- solidification rapide.

La figure 6.1 montre les deux voies classiques et la voie SPS qui conduisent toutes trois à la formation d'un dépôt. En comparant ces trois voies possibles, il est à noter que le procédé SPS court-circuite de nombreuses étapes indispensables pour les autres procédés concurrents et qui s'avèrent longues et consommatrices d'énergie, comme le broyage. Le temps requis pour la mise en forme de dépôt par le procédé SPS est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. Cette valeur est à comparer avec le temps nécessaire pour atteindre le même état par les procédés classiques et qui s'évalue à quelques heures. Aussi, ces étapes peuvent nuire à la pureté de l'HA en augmentant le potentiel de contamination. Le fait de travailler avec un plasma généré par couplage inductif haute fréquence assure déjà une grande pureté du plasma. De plus, toutes les étapes de mise en forme du dépôt ont lieu dans le même milieu, le plasma. On conçoit les économies en temps de manipulation et en coût faites en utilisant le procédé SPS par rapport aux procédés conventionnels.

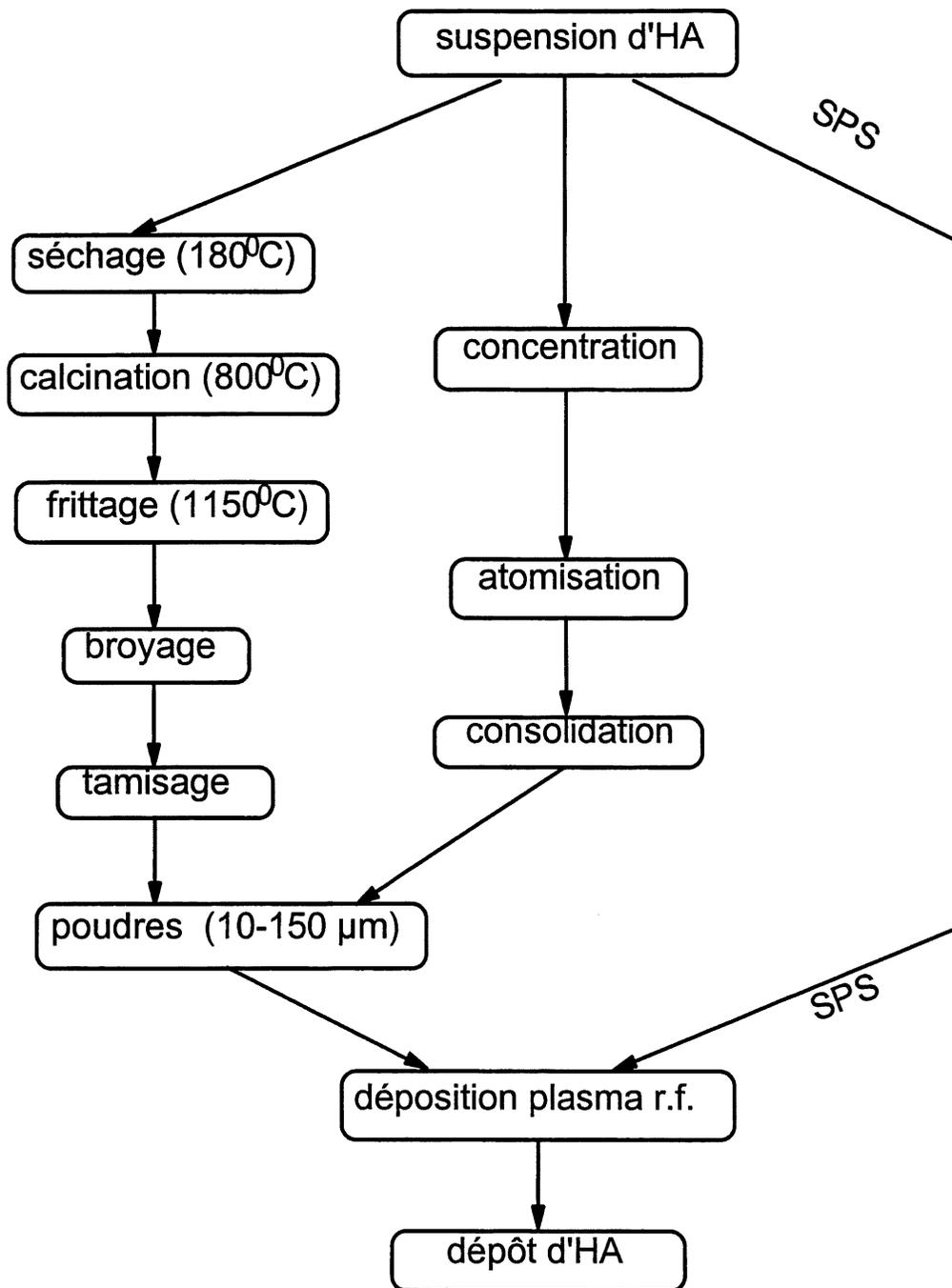


Figure 6.1 - Schéma comparatif de différentes méthodes de préparation de dépôts d'HA avec le procédé SPS

6.2. Montage expérimental

Le réacteur employé pour les essais est un réacteur tubulaire horizontal, refroidit à l'eau et dédié aux applications de déposition classiques. Le seul changement effectué par rapport à la configuration habituelle est au niveau de la sonde d'injection de poudre à laquelle a été substitué une sonde d'atomisation de la suspension d'HA.

Le réacteur est doté d'un système de déplacement du substrat en rotation et en translation suivant deux axes. Le substrat peut être refroidit à l'eau. Pour les expériences présentées ici, du fait de la faible taille du substrat il n'est pas nécessaire de le déplacer. La déposition en mode statique permet un recouvrement homogène du substrat, avec une épaisseur de dépôt constante sur toute sa surface.

Des hublots installés sur le réacteur permettent un contrôle visuel du plasma et en particulier une vérification de l'alimentation continue de la suspension dans le plasma (dans le cas d'un colmatage de la sonde d'atomisation). Le réacteur peut fonctionner dans une gamme de pression allant de quelques dizaines de Torr jusqu'à la pression atmosphérique. Un système de pompage assure l'évacuation des gaz.

Le réacteur est équipé d'une torche r.f. de puissance nominale 50kW (modèle PL50, Tekna Plasma Inc.). La torche est refroidie à l'eau. La torche fonctionne avec trois entrées de gaz :

- le gaz central, Ar ;
- le gaz de gainage, composition variable ;
- le gaz d'atomisation, Ar.

La figure 6.2 montre une vue schématique du réacteur plasma pour SPS et la figure 6.3 représente une photographie de ce même réacteur en fonctionnement lors d'une déposition.

La suspension d'HA synthétisée suivant la méthode développée au chapitre 3 est alimentée dans la torche, via la sonde d'atomisation, par une pompe péristaltique.

Le positionnement de la sonde d'atomisation dans la torche est critique. Plus exactement la position du point d'injection de la suspension, donc du bas de la sonde, dans le plasma inductif est très importante puisqu'elle va induire une certaine trajectoire dans le plasma et une certaine histoire thermique du matériau. Lors de l'injection de fines particules dans un plasma inductif, leur trajectoire a tendance à suivre les lignes d'écoulement du plasma.

Dans un plasma inductif des recirculations existent conduisant à un flux de gaz dans le sens opposé à l'écoulement principal. Dans certaines configurations (très fines particules), les particules pénètrent dans les *fire ball* (zones les plus chaudes du plasma, en forme de boule) et s'évaporent totalement. Dans le cas de particules de plus forte granulométrie, les particules peuvent littéralement rebondir sur les *fire ball* et ne pas rentrer dans les zones les plus chaudes du plasma [BOULOS, 1978].

Concernant l'injection de la suspension d'HA dans la flamme, la position optimale se situe au niveau de la dernière spire de la bobine. De telle sorte, on évite les recirculations et une évaporation trop élevée des particules. Si la sonde d'injection est située trop haut dans la torche, c'est à dire au niveau des premières spires les particules rebondissent et se déposent à l'intérieur du tube de confinement du plasma.

L'HA n'est pas réellement injectée dans les zones les plus chaudes du plasma pour limiter d'une part sa décomposition et son évaporation. La sonde d'injection occupe une position fixe

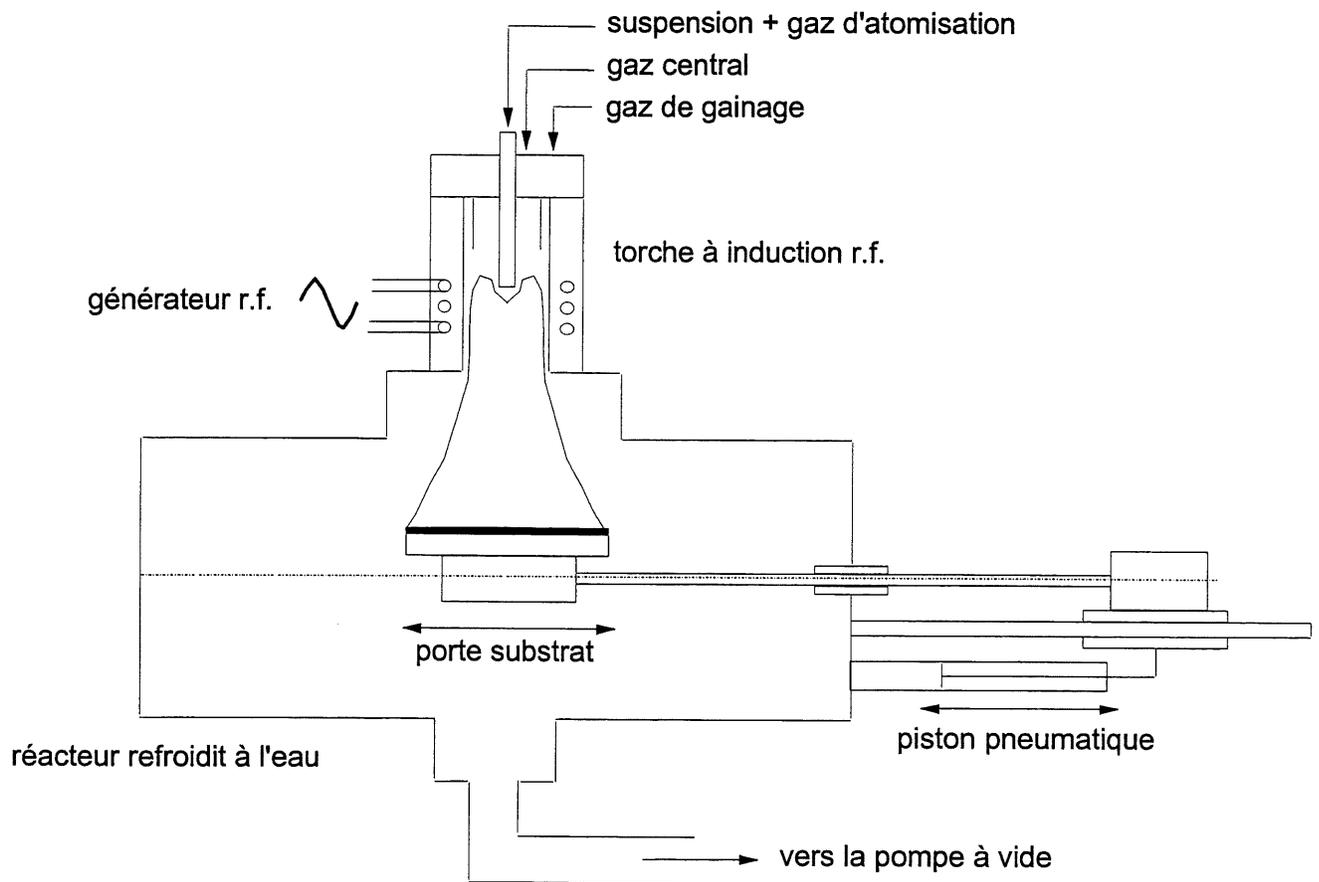


Figure 6.2 - Schéma du réacteur SPS pour la déposition

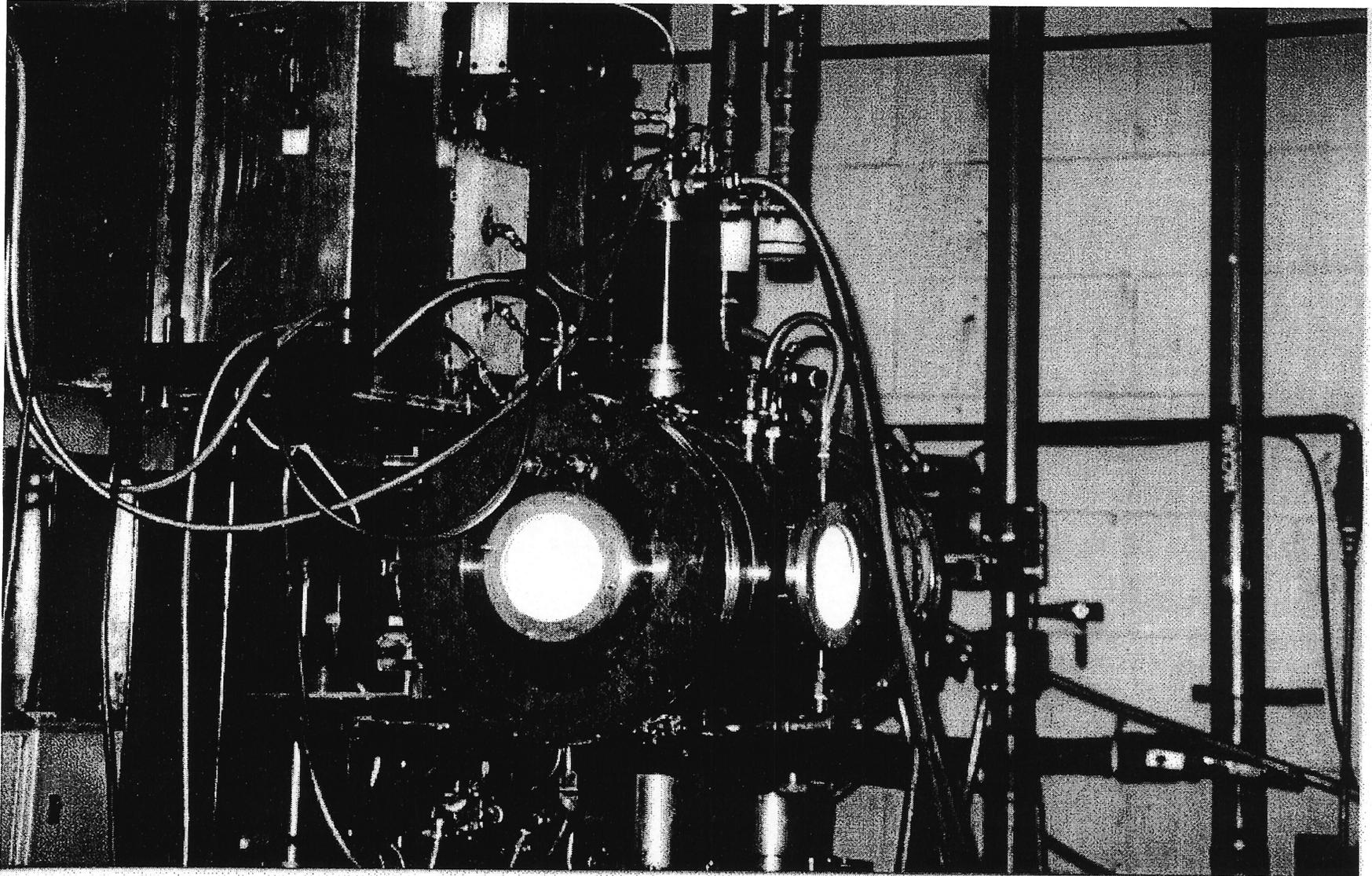


Figure 6.3 - Photographie du réacteur plasma pour SPS en fonctionnement

6.3. Nature du substrat

Pour les expériences de déposition, les substrats utilisés sont des plaques de 50x30x2 mm en acier inoxydable (316 L). Quelques expériences avec un substrat en graphite ont toutefois été réalisées.

La préparation du substrat consiste à sabler la surface avec de l'alumine GRIT 240 ($\phi < 50 \mu\text{m}$). Comme le substrat est peu épais, il se déforme pendant le sablage. C'est pourquoi, il est nécessaire de le sabler sur les deux faces pour maintenir plane la surface du substrat. Le substrat est ensuite nettoyé à l'air comprimé.

En ce qui concerne les tests d'adhésion, comme il sera mentionné au paragraphe 6.8, les substrats employés sont des disques en alliage de titane (Ti6Al4V). La nuance d'alliage de titane est dénommé ELI (Extra Low Interstitial), c'est celle qui est couramment utilisée pour les applications biomédicales.

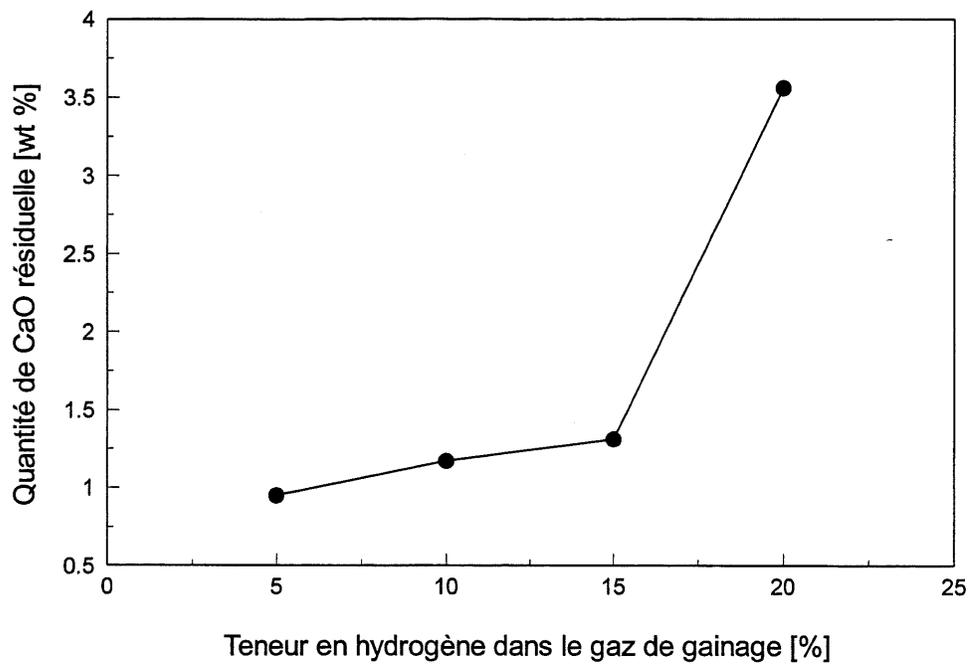


Fig. 6.4 - Influence de la teneur en hydrogène dans le gaz de gainage sur la décomposition de l'HA (300 torr, substrat refroidit à l'eau)

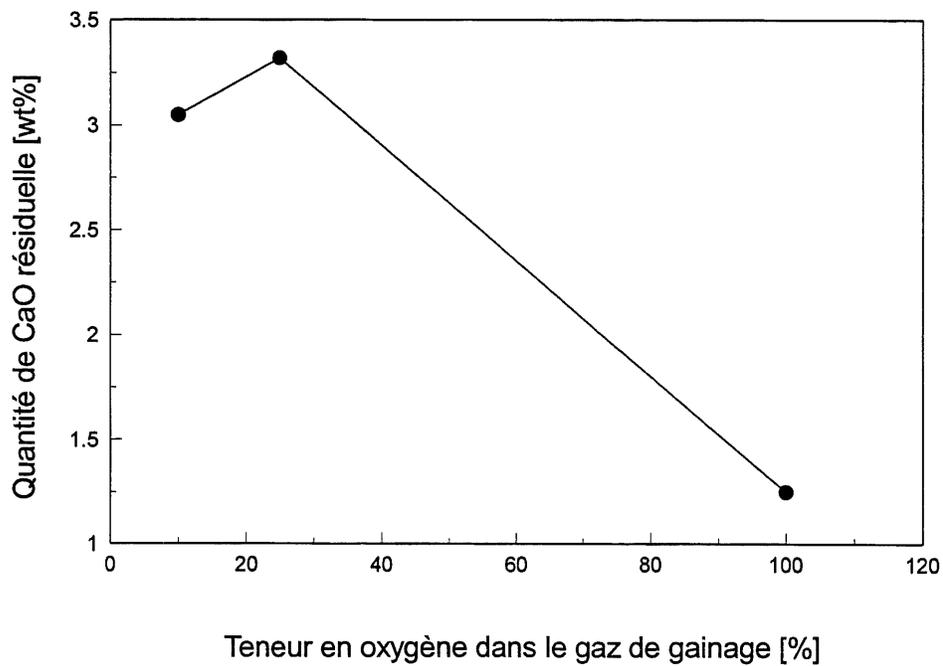


Figure 6.5 - Influence de la teneur en oxygène dans le gaz de gainage sur la décomposition de l'HA (300 torr, substrat refroidit à l'eau)

Une augmentation de la teneur en hydrogène dans le plasma conduit à une augmentation de la décomposition de l'HA. Tandis que pour l'oxygène la tendance est inversée. Comme il a été mentionné, dans le paragraphe 5.4 concernant l'influence des gaz plasmagènes sur la décomposition de l'HA lors de la préparation de poudres, la décomposition de l'HA est moindre avec l'oxygène qu'avec l'hydrogène. On retrouve le même comportement à la décomposition des poudres et des dépôts bien que les taux de décomposition des poudres soient moins élevés que ceux des dépôts. La différence de taux de décomposition est attribuable à l'histoire thermique que subissent les particules d'HA dans le procédé SPS-poudres et les particules d'HA dans le procédé SPS-dépôt. Le fait d'une part que le substrat soit maintenu à une température élevée et que durant la projection plasma les particules déposées reçoivent le flux de chaleur apporté par le plasma de manière continu, maintient les particules à une température élevée. Tandis que dans le procédé SPS/poudres, une fois que les particules ont été traitées dans le plasma elle se déposent sur les parois du réacteur qui est refroidit. Les particules solides ne sont donc plus soumises au flux de chaleur, ce qui bloque le taux de décomposition de l'HA en chaux et α -TCP.

D'après les diagrammes de phase montrant la stabilité de l'HA à haute température (voir Chapitre 2), il ne devrait pas exister d'HA à haute température. Pourtant les dépôts sont constitués d'une majorité d'HA. Plusieurs raisons permettent d'expliquer ce phénomène. Premièrement, la présence d'eau dans la suspension permet de maintenir une certaine pression de vapeur d'eau. La loi de modération ou loi de Le Chatelier stipule qu'un équilibre se déplace dans le sens qui s'oppose à la variation du paramètre qui le fait évoluer. En référence à l'équation (6.1), la présence de vapeur d'eau permet de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'HA ou plutôt de non décomposition de l'HA, [RUYS et coll., 1995a].

Les phénomènes qui prennent place dans le plasma sont très rapides et en particulier on peut envisager comme le suggèrent [Mc PHERSON et coll., 1995] la possibilité que l'HA fonde en vol durant le traitement plasma, pendant un temps très court pour atteindre un état métastable. Le tout étant réalisé sans décomposition ni perte d'eau ou de groupement OH⁻. La non décomposition de l'HA a donc deux causes : la première est d'ordre cinétique et la seconde est d'ordre thermodynamique. De plus, on observe une bonne cristallisation de l'HA qui peut être attribuée à la présence d'eau.

En effet, avec des vitesses de trempe très rapides associées à la déposition plasma, on observe souvent la formation d'une HA amorphe et/ou partiellement déshydroxylée. Mais après l'impact des particules fondues sur le substrat chaud il y a solidification et la présence d'eau promeut la transformation du solide amorphe vers le solide cristallin [WENG et coll., 1993]. D'autre part la température élevée maintenue sur le substrat favorise les phénomènes de cristallisation, ce point sera développé au paragraphe 6.6.

6.5. Influence de la pression sur la décomposition de l'HA

La pression qui règne dans le réacteur de déposition plasma influe sur la teneur en produits de décomposition en vol de l'HA. Augmenter la pression dans le réacteur se traduit au niveau du dépôt par un taux de décomposition qui augmente. La figure 6.6 montre l'évolution de cette décomposition avec un plasma Ar/H₂ (10%), les conditions de projection étant les mêmes que celle décrites dans le tableau 6.1 excepté la pression dans le réacteur qui varie de 250 à 550 torr.

Quelle que soit la nature des gaz plasmagènes, la décomposition de l'HA en vol croît avec la pression dans le réacteur. Un examen visuel du plasma à différentes pressions, la puissance restant égale par ailleurs, montre que le volume du plasma (volume des zones chaudes) diminue quand la pression augmente. La densité de puissance et donc d'énergie augmente avec la pression. Cette augmentation de densité d'énergie avec la pression est défavorable à la stabilité de l'HA. C'est pourquoi on observe effectivement une augmentation de la décomposition avec la pression dans le réacteur.

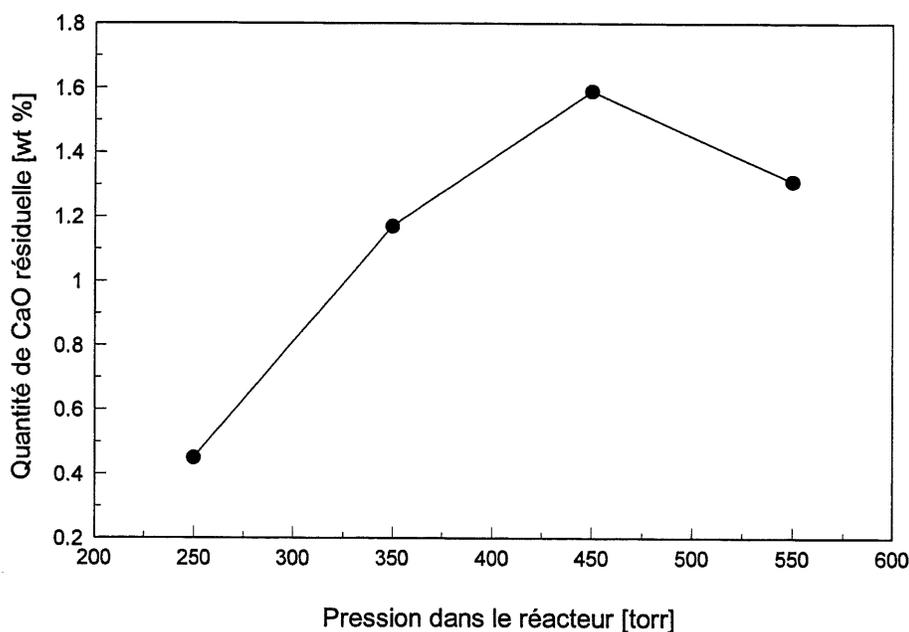


Figure 6.6 - Influence de la pression dans le réacteur sur la décomposition du dépôt (10% hydrogène dans la gaz de gainage, substrat refroidit à l'eau)

De plus, la vitesse du jet plasma est supérieure à basse pression qu'à haute pression, [RAHMANE, 1995], donc le temps de résidence des particules injectées dans le plasma est inférieur à basse pression qu'à haute pression. Travailler à basse pression permet de limiter les transferts de chaleur plasma/particule et conduit logiquement à une diminution de la décomposition de l'HA.

6.6. Étude de l'orientation préférentielle

Les spectres de diffraction des rayons X des dépôts d'HA révèlent pour la plupart une anomalie par rapport aux spectres de poudres correspondant, fig. 6.7. Dans les spectre, les pics relatifs au plans d'indice de Miller {00l}, soit les plans (002) et (004), ont une intensité relative plus élevée que la valeur attendue d'après la fiche JCPDS de l'HA (JCPDS n° 9.432). Concernant le pic de diffraction correspondant au plan (002), l'intensité relative (ramenée au pic le plus intense) est de 40%.

Cette anomalie d'intensité de pic (002) s'explique par le fait que le dépôt est texturé, les cristaux possèdent une orientation préférentielle. La croissance des cristaux d'HA se fait suivant une direction privilégiée. Les plans de types {00l} s'orientent parallèlement au substrat. Par voie de conséquence, l'axe c de la structure hexagonale de l'HA est orienté perpendiculairement à la surface du substrat.

Pour quantifier cette tendance à l'orientation préférentielle, on définit un indice d'orientation préférentielle $n_{O.P.}$ par le rapport de l'intensité du pic considéré, en l'occurrence le pic correspondant au plan (002), avec le pic d'intensité 100% de la phase HA, correspondant au plan (211) de l'HA, soit :

$$n_{O.P.} = \frac{I_{(002)}^d}{I_{(211)}^d} \quad (6.2)$$

$n_{O.P.}$: indice d'orientation préférentielle ;

$I_{(002)}^d$: Intensité du pic de diffraction correspondant au plan (002) [coups/s] ;

$I_{(211)}^d$: Intensité du pic de diffraction correspondant au plan (211) [coups/s].

Pour une poudre, par définition non texturée, $n_{O.P.}$ doit avoir une valeur standard d'environ 0.4.

Les valeurs de $n_{O.P.}$ obtenues à partir des spectres de diffraction réalisés *in situ* sur les dépôts sont bien supérieures à la valeur standard à laquelle on devrait s'attendre pour un échantillon non texturé.

La texturation suivant la famille de plans {00l}, soit dans la gamme angulaire étudiée les plans (002) et (004) est fonction des paramètres de projection. Les figures 6.8, 6.9 et 6.10 montrent l'évolution du $n_{O.P.}$ en fonction respectivement de la pression dans le réacteur, de la teneur en oxygène et en hydrogène dans le gaz de gainage.

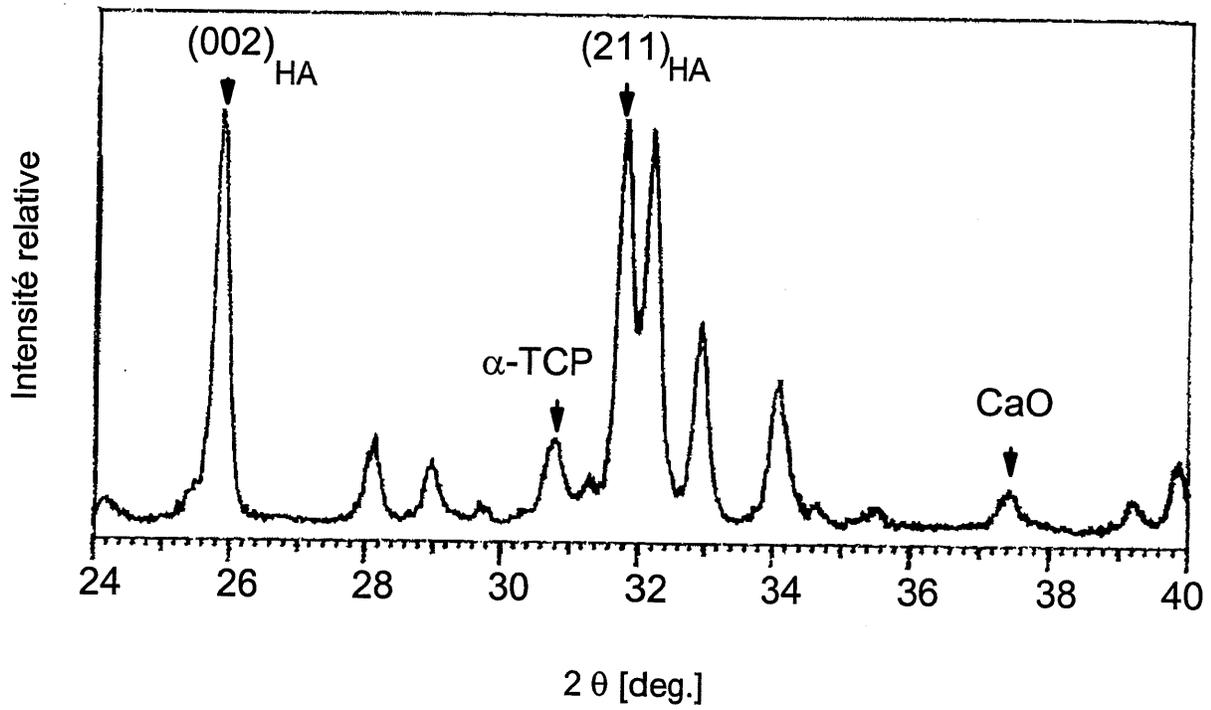


Figure 6.7 - Spectre DRX de dépôt d'HA obtenu par SPS

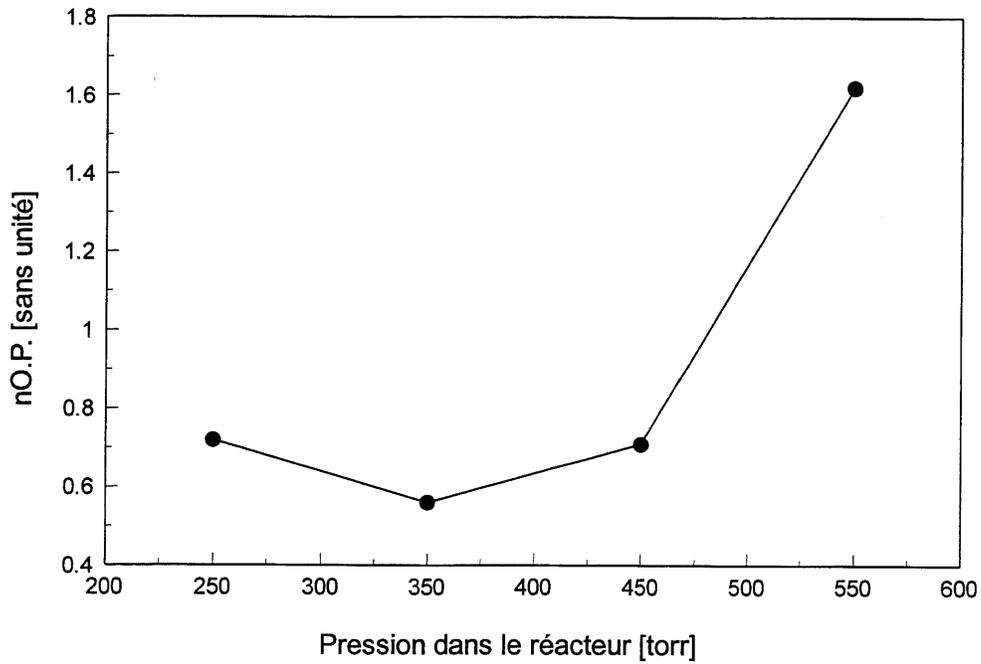


Fig. 6.8 - Influence de la pression dans le réacteur sur la texture du dépôt (10 % hydrogène dans le gaz de gainage, substrat refroidit à l'eau)

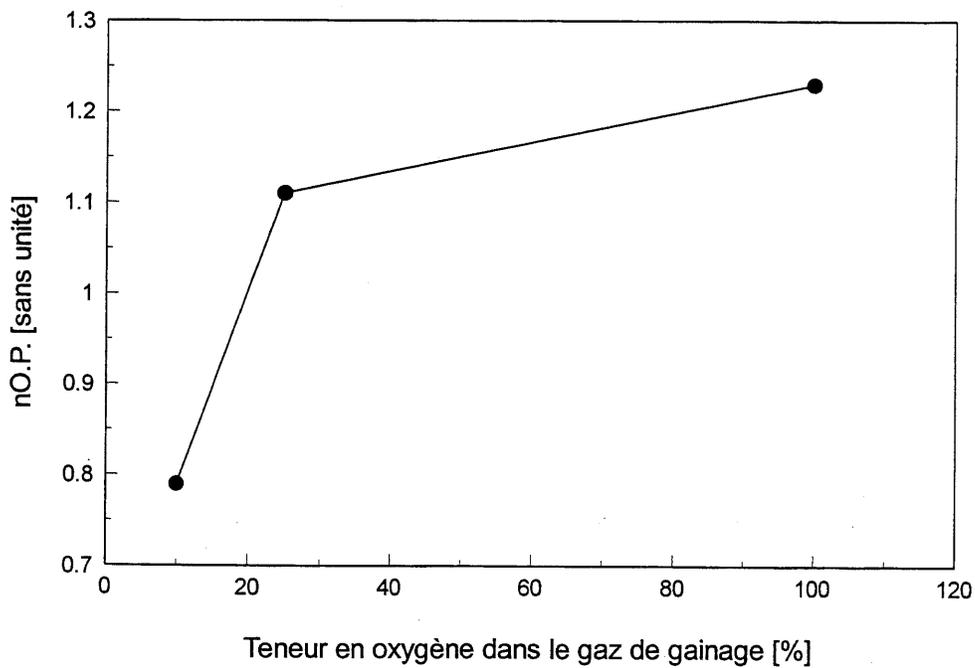


Fig. 6.9 - Influence de la teneur en oxygène dans le gaz de gainage sur la texture du dépôt (P=350 torr, substrat refroidit à l'eau)

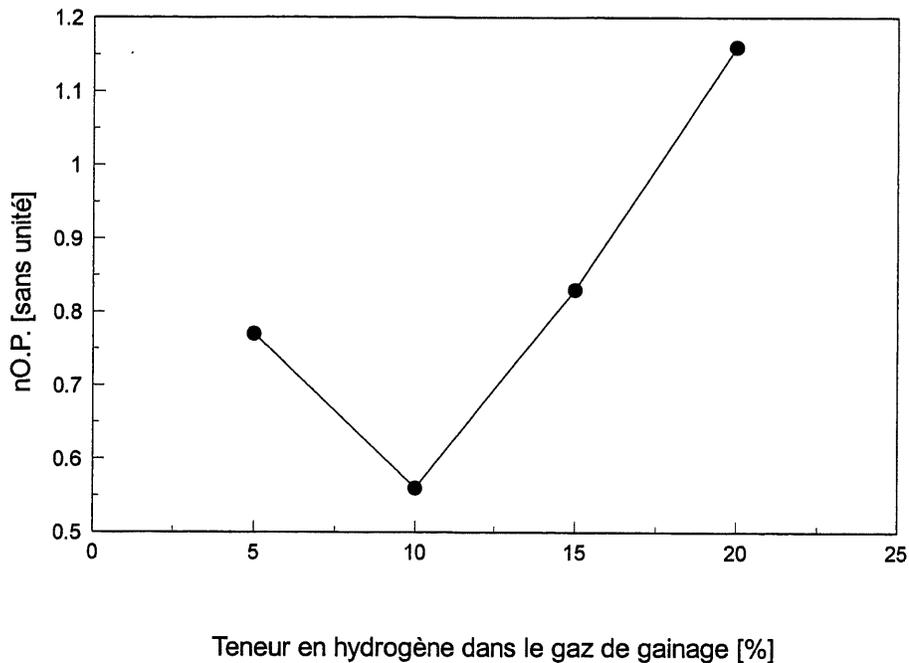


Fig. 6.10 - Influence de la teneur en hydrogène dans le gaz de gainage sur la texture du dépôt (P=350 torr, substrat refroidit à l'eau)

Plusieurs raisons expliquent cette texturation du dépôt. On peut distinguer des causes d'origine cristallographiques, énergétiques (thermodynamique) et thermiques.

La première raison est d'ordre cristallographique. Les plans cristallins de bas indice de Miller sont généralement les plans les plus denses au niveau atomique (nombre d'atomes/unité de surface). Ces plans sont généralement les plus espacés, donc leur distance interréticulaire est élevée.

Si on prend le cas de la structure hexagonale à laquelle appartient l'HA, la relation liant la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$ et les indices de Miller-h,k et l- est la suivante, d'après [CULLITY, 1978] :

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.3)$$

a,c : paramètres cristallins de la structure hexagonale.

A contrario, les plans d'indices de Miller élevés sont les plans atomiquement moins denses, les plus rapprochés et possèdent des distances interréticulaires faibles.

Lorsqu'un cristal croît différentes facettes apparaissent correspondant aux différentes familles de plans cristallins. Il est utile de remarquer que les faces qui se développent dans un cristal sont celles dont la croissance est lente dans le processus de formation du cristal (il s'agit là de la vitesse de croissance dans la direction de la normale à la face). Alors que les faces à croissance rapide tendent à disparaître. Une face croît lentement parce que les plans réticulaires qui la forment présentent relativement peu d'affinité entre eux, [VAN MEERSSCHE et coll., 1984]. Les plans qui croissent avec les vitesses les plus élevées sont les plans peu denses et pour cette raison ils ont tendance à disparaître en premier au profit des plans denses, fig. 6.11.

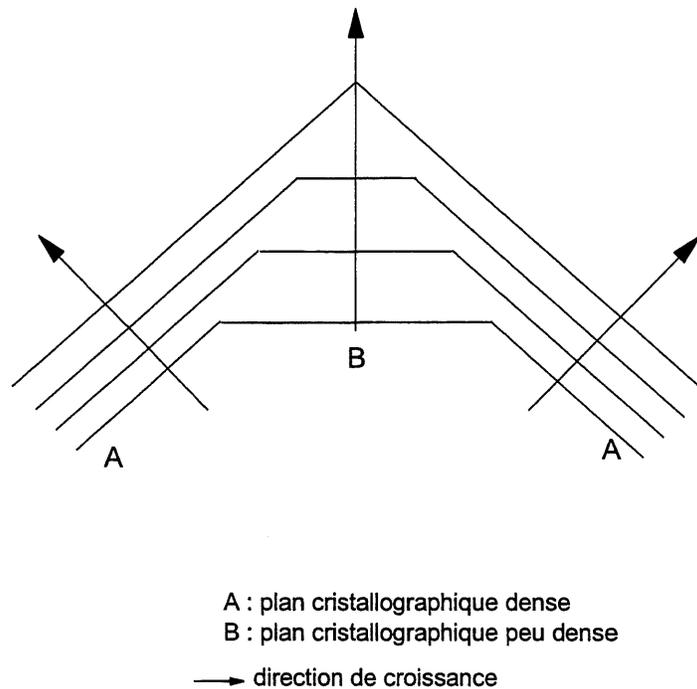


Fig. 6.11 - Facettage d'un cristal, lors de sa croissance

Les plans denses sont énergétiquement plus favorables puisqu'ils possèdent une énergie de surface moins élevée. La probabilité qu'ils se forment comparativement aux plans peu denses

est plus élevée puisque nécessitant moins d'énergie. D'autre part, les plans denses, compte tenu de leur faible énergie de surface sont très stables.

Cependant, on pourrait s'attendre, en projection plasma, à une orientation suivant les plans qui croissent le plus rapidement. En effet, les vitesses de trempe très sévères observées en projection plasma (10^7 à 10^8 K/s) justifient la présence d'une texturation suivant les plans à grande vitesse de croissance comme l'ont constaté [SAMPATH et coll., 1996]. Les résultats montrés ici peuvent sembler paradoxaux puisque c'est le contraire qui est observé, à savoir que ce sont les plans à vitesses de croissance lente (les plans denses) qui croissent préférentiellement. La différence réside dans le fait que les vitesses de trempe sont beaucoup plus faibles en déposition sous pression réduite, car la température du substrat est plus élevée. De plus, l'exposition prolongée durant la déposition permet de mettre en action des phénomènes de recuit et de recristallisation qui conduisent vers un retour aux conditions d'équilibre thermodynamique.

Le dernier aspect expliquant la croissance préférentielle des cristaux sur le substrat est l'aspect thermique. En effet, dans les conditions expérimentales de projection par SPS employées, le substrat, ou du moins la surface du substrat, est toujours chaude (plusieurs centaines de degrés Celsius). De plus, les microgouttelettes fondues arrivant sur le substrat s'écrasent sur des particules déjà solidifiées ou en cours de solidification et par conséquent encore chaudes. L'évacuation du flux de chaleur provenant du plasma et des particules vers le substrat n'est pas instantanée et ne se fait pas dans les meilleures conditions compte tenu de la conductivité thermique médiocre de l'HA ($k=13.8$ J/m.s.K, pour de l'HA dense) et aussi des résistances thermiques créées par les interfaces interlamellaires. Ce flux de chaleur résultant de la contribution à la fois du plasma et des particules conduit à un maintien à une température élevée de la surface où les particules d'HA fondues s'écrasent. Ceci est globalement vrai quelque soit le mode de refroidissement du substrat (refroidit ou non refroidit), puisque les quelques essais réalisés sur des substrats refroidis à l'eau n'ont pas montré de différence significative sur l'indice d'orientation préférentielle. Les cristaux qui croissent s'orientent suivant le flux principal de chaleur et le gradient thermique existant dans la direction perpendiculaire au dépôt (substrat/succession de lamelles).

Il faut signaler que le phénomène de croissance des grains est un processus thermoactivé que l'on peut décrire à l'aide de l'équation suivante :

$$d = Kt^n \quad (6.4)$$

d : diamètre du grain, [μm] ;

t : temps, [s] ;

n : indice de croissance des grains, ($1/3 > n > 1/2$) ;

K : facteur de proportionnalité.

L'énergie d'activation reliée au processus de croissance de grains d'HA s'élève à 56 kcal/mol, [JARCHO et coll., 1976]. Cette énergie d'activation est similaire à celle associée à la diffusion de l'oxygène dans différents oxydes. D'où la possibilité pour que le phénomène de croissance des grains d'HA soit relié à un processus diffusionnel au sein de l'HA.

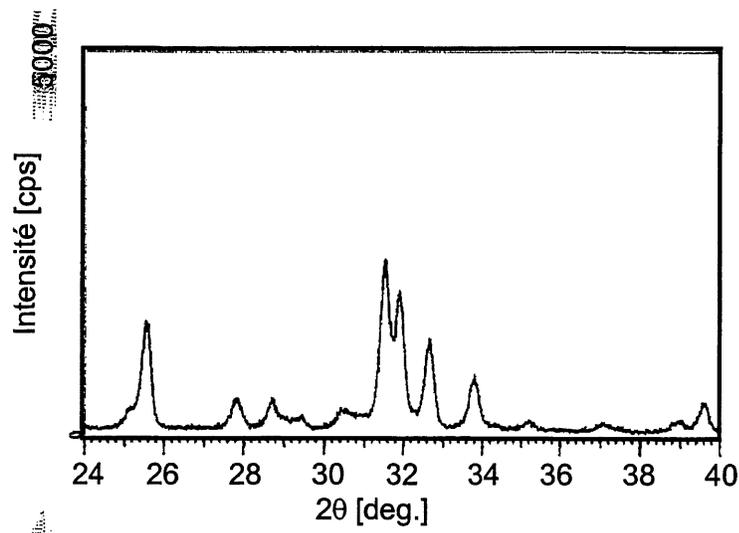
Dans le cas de l'HA biologique les plans de type $\{001\}$ sont reconnus pour être stables. En particulier pour ce qui est de l'émail dentaire, la microstructure est constituée de cristaux d'HA orientés suivant l'axe c, et donc la microstructure est fortement texturée. Cela explique la résistance que possède l'HA biologique contre les agressions d'ordre chimiques et aussi mécaniques. Les cristaux ont une meilleure résistance à la corrosion et donc à la dissolution [ABE et coll., 1982 ; ICHIJO et coll., 1992].

Des essais de projection plasma r.f. à partir de poudres commerciales d'HA (sous des conditions plasma identiques à celles employées pour le procédé SPS) ont donné des résultats similaires concernant l'orientation préférentielle. Cependant, les valeurs atteintes par l'indice d'orientation préférentielle sont beaucoup plus élevées puisque le $n_{O.P.}$ dépasse pour certains essais la centaine, [BOUYER et coll., 1995].

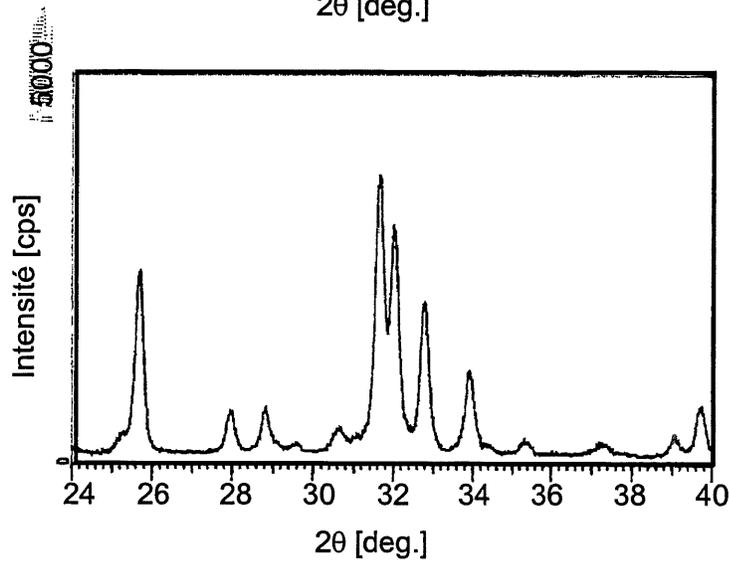
Pour compléter l'étude de l'orientation préférentielle des dépôts d'HA, une série d'expériences ont été mises en oeuvre pour vérifier l'ampleur de l'orientation préférentielle dans l'épaisseur du dépôt. Pour ce faire, les dépôts ont été polis progressivement et après chaque polissage, un spectre de diffraction a été réalisé. De la sorte, il est donc possible de suivre l'évolution cristallographique du dépôt d'HA dans la direction perpendiculaire au substrat par l'établissement de spectres en fonction de la profondeur. La difficulté réside dans la connaissance précise de l'épaisseur de matière enlevée à chaque étape de polissage.

Toutefois, l'intérêt de ceci est plus de connaître la tendance suivie par la cristallinité et l'indice d'orientation préférentielle au sein du dépôt plutôt qu'une évaluation précise de ces différentes grandeurs au coeur du dépôt.

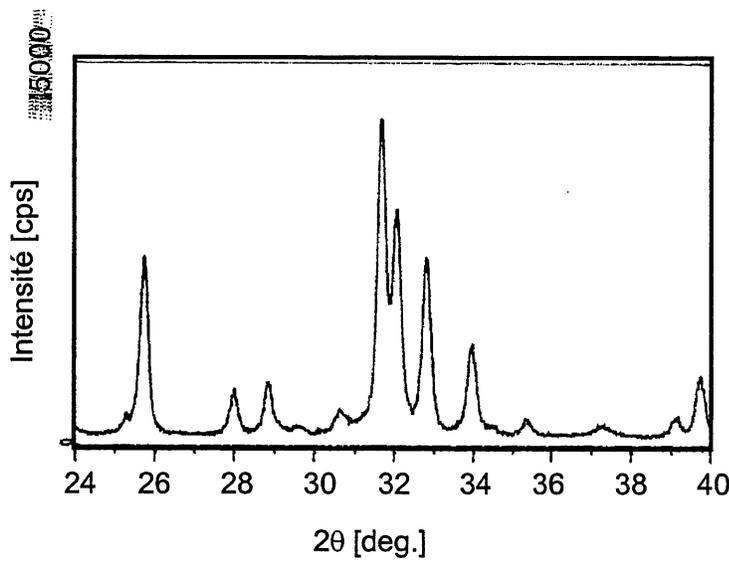
D'après la fig. 6.12, l'intensité globale des pics de diffraction est plus élevée à proximité du substrat. La cristallinité du dépôt est donc plus importante pour les grains proche du substrat car les premières couches formées sont plus longtemps en contact avec le flux de chaleur émis par le plasma ce qui permet une meilleure cristallisation. Par contre, l'indice d'orientation préférentielle ($n_{p.o.}$) demeure constant dans le dépôt.



(a)



(b)



(c)

Figure 6.12 - Spectre de diffraction des dépôts d'HA suivant l'épaisseur
 (a) surface du dépôt
 (b) intermédiaire
 (c) proche du substrat

6.7. Étude morphologique

L'étude morphologique des dépôts est rendue possible grâce aux investigations réalisées au MEB et au porosimètre à mercure.

La morphologie des dépôts bruts de déposition montre une surface tortueuse accompagnée d'une certaine porosité ouverte, voir fig. 6.13(a).

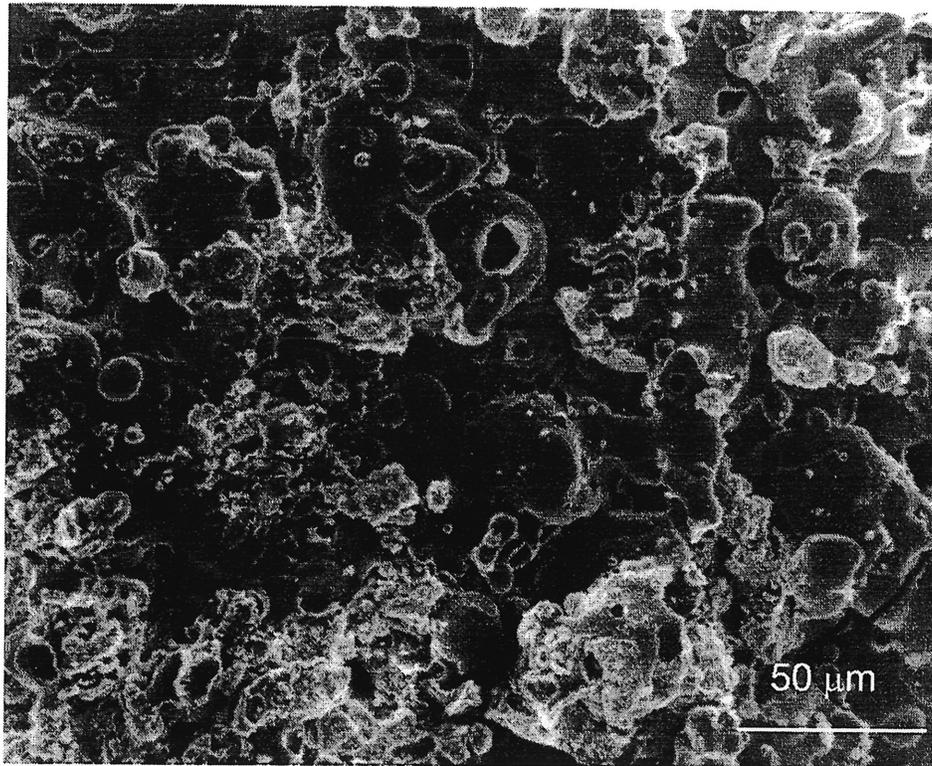
A plus fort grossissement, on peut noter un bon écrasement et un bon étalement des particules d'HA ce qui démontre un bon état de fusion des particules juste avant d'atteindre et de s'écraser sur le substrat, fig. 6.13(b).

Sur la fig. 6.13(b), des particules sphériques de quelques microns de diamètre qui semblent non fondues sont observables à la surface du dépôt. Lors de l'atomisation de la suspension d'HA, la distribution en taille des gouttelettes contient une portion de très petites gouttelettes.

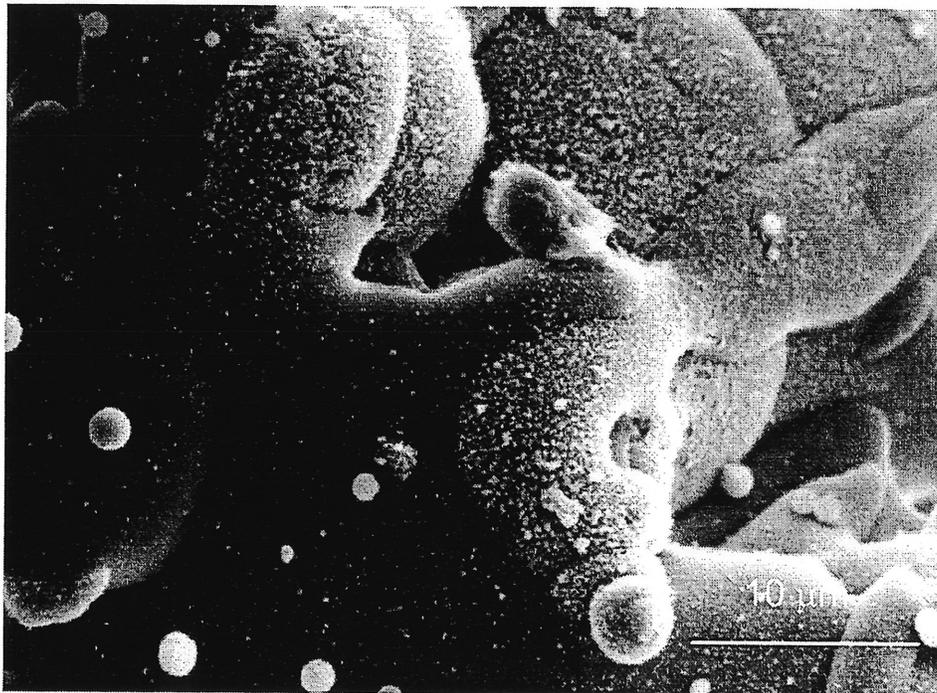
La porosité ouverte des dépôts est mesurée par porosimétrie au mercure. La taille moyenne des pores ouverts se trouve dans une gamme 50-80 μm , fig. 6.13 (a). Cette valeur est conforme avec les dimensions de pores mentionnées dans la littérature et qui permettent un ostéointégration correcte du dépôt d'HA après implantation, en conditions *in vivo*.

Sur la vue en coupe (fracture), fig. 6.14., la surface du dépôt est tortueuse et montre la porosité. Des mesures de densité du dépôt ont été mises en oeuvre sur les revêtements élaborés par SPS. Par la méthode de la poussée d'Archimède (dans l'eau), la porosité demeure inférieure à 30 %. Les dépôts ne sont pas très denses comparés aux dépôts d'HA réalisés par plasma d.c.. Pour ces derniers, les densités de dépôts sont plus élevées puisque la vitesse d'impact des particules est supérieure à celle atteinte par les particules dans un plasma inductif. La vitesse des gaz dans un plasma d.c. est d'au moins un ordre de grandeur supérieur aux valeurs classiques des plasmas inductifs.

Avec un débit de suspension constant équivalent à 5 g/min de masse sèche d'HA et une durée de projection d'une minute, l'épaisseur des revêtements qui en résulte est de l'ordre de 150 μm .



(a)



(b)

Figure 6.13 - Vue de dessus d'un dépôt d'HA préparé par SPS
(a) vue globale
(b) détail



Figure 6.14 - Faciès de rupture d'un dépôt d'HA préparé par SPS

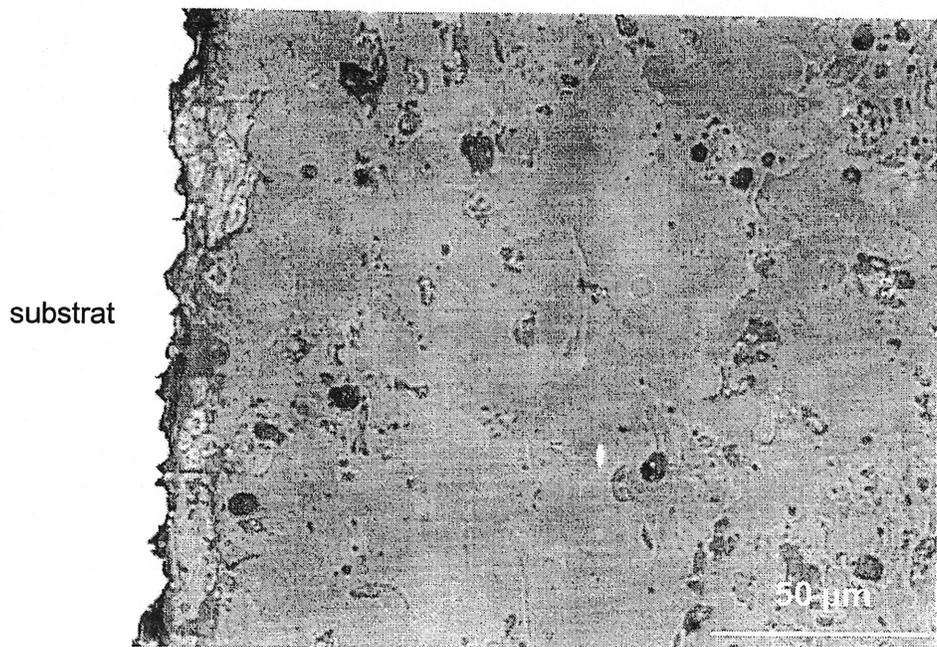
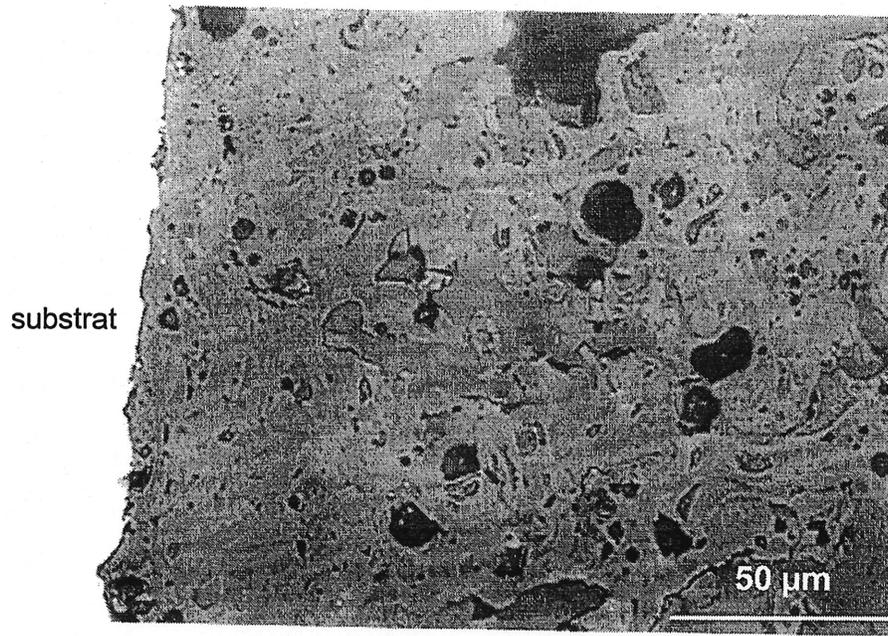


Figure 6.15 - Vue en coupe de dépôt d'HA préparés pas SPS
(a) P=550 torr, 10 % H₂
(b) P=350 torr, 10 % H₂

La fig. 6.15 montre la microstructure de deux dépôts d'HA réalisés dans les mêmes conditions à savoir la même teneur en hydrogène dans le gaz de gainage (10 %). La seule différence est la pression qui règne dans le réacteur de déposition. Le dépôt semble plus dense lorsqu'il est élaboré à pression plus réduite (b) qu'à une pression plus élevée (a). Ce résultat semble logique en considérant qu'à basse pression les particules d'HA possèdent une vitesse d'impact sur le substrat plus élevée couplée à un temps de résidence lui aussi plus élevé. Les particules arrivent sur le substrat avec un meilleur état de fusion qu'à haute pression.

Les évaluations d'efficacité de projection établies à l'aide d'un substrat de grande dimension (150x100 mm) ont donné une valeur de 48 %. Outre l'évaporation partielle des poudres (surtout des plus fines) une partie des poudres qui n'ont pas été collectées sur le substrat se retrouvent dans le fond et sur les parois du réacteur. Compte tenu de l'angle d'ouverture du jet d'atomisation assez élevé (15°), beaucoup de particules n'atteignent pas le substrat. Une solution à apporter pour augmenter le rendement de déposition serait de diminuer l'angle d'ouverture du jet d'atomisation. Pour ce faire une augmentation du débit de gaz d'atomisation conduit à fermer l'angle d'ouverture du jet d'atomisation

6.8. Adhésion des dépôts d'HA

Pour les essais d'adhésion, le choix du matériau pour le substrat s'est fixé pour l'alliage de titane puisque la plupart des prothèses articulaires revêtues d'HA sont à base de titane.

Le test d'adhésion est calqué sur celui stipulé par l'ASTM suivant la norme n° C-633 [ASTM-79 C633, 1985]. Les échantillons à tester sont constitués de trois parties, voir fig. 6.16 :

- un disque en Ti6Al4V de 2.54 cm de diamètre et de 1.5 cm de haut recouvert sur une face d'HA.
- un disque en acier inoxydable de 2.54 cm de diamètre et de 1.5 cm de haut qui est collé sur la partie supérieur du disque (côté dépôt) en Ti6Al4V.
- un disque en acier inoxydable de 2.54 cm de diamètre et de 1.5 cm de haut qui est collé sur la partie inférieure du disque en Ti6Al4V.

La préparation des coupons à tester est réalisée par collage des différentes parties à l'aide d'une colle à base d'époxy (3M 2214, high density). La prise de la colle se fait à 135°C pendant 1h. Les surfaces à encollées des échantillons sont chacunes préalablement nettoyées avec un solvant.

Les tests d'adhésion sont réalisés sur une machine de traction, la vitesse de déplacement étant fixée à 0.02 pouce/min (~0.5 mm/min).

Un test préalable a été réalisé sur un échantillon sans dépôt pour évaluer la résistance de la colle, elle est de 70 MPa. La résistance à l'adhésion des dépôts doit être inférieure à cette résistance de la colle pour permettre l'évaluation de l'adhésion du dépôt et non celui de la colle. Les paramètres qui ont varié pour les échantillons de dépôts d'HA sont la nature des gaz plasmagènes et la pression qui régnent dans le réacteur de déposition. La puissance (40 kW) ainsi que la distance de projection (220 mm, distance sonde-substrat) sont des paramètres demeurés constants. L'épaisseur des dépôts d'HA est comprise entre 100 et 150 µm pour l'ensemble des échantillons testés.

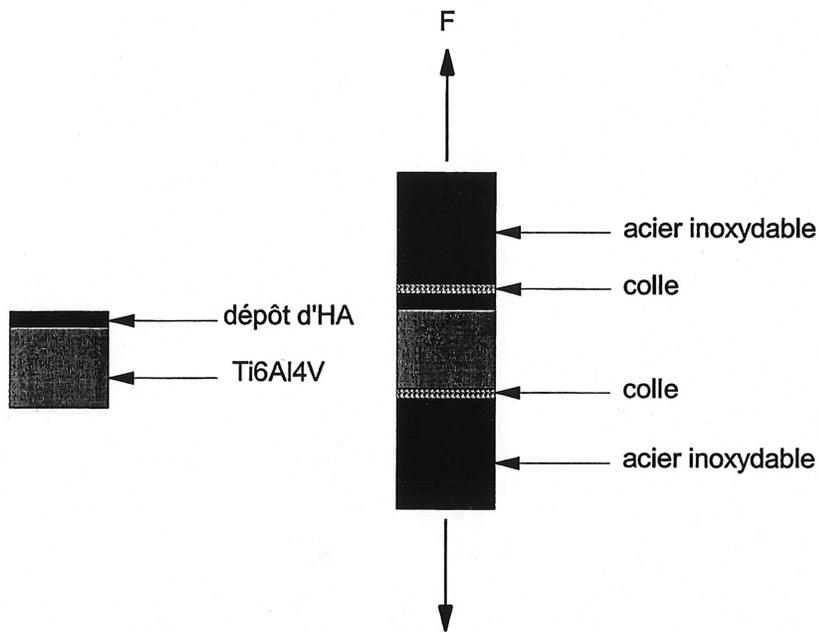


Figure 6.16 - Montage pour les tests d'adhésion

Tableau 6.2 - Adhésion des dépôts d'HA

adhésion [MPa](mode de rupture*)	300 torr	500 torr
5 % H ₂	22.2(Co)	22.1(Co)
10 % H ₂	17.7(Co)	22.0(Co)
10 % O ₂	23.9(Co)	13.0(Co)
20 % O ₂	24.5(Co)	7.4(Co)
50 % O ₂	16.7(Co)	-
50 % air	13.5(Co)	-

*Ad=adhésive (rupture à l'interface dépôt/substrat)

Co=cohésive (rupture dans le dépôt)

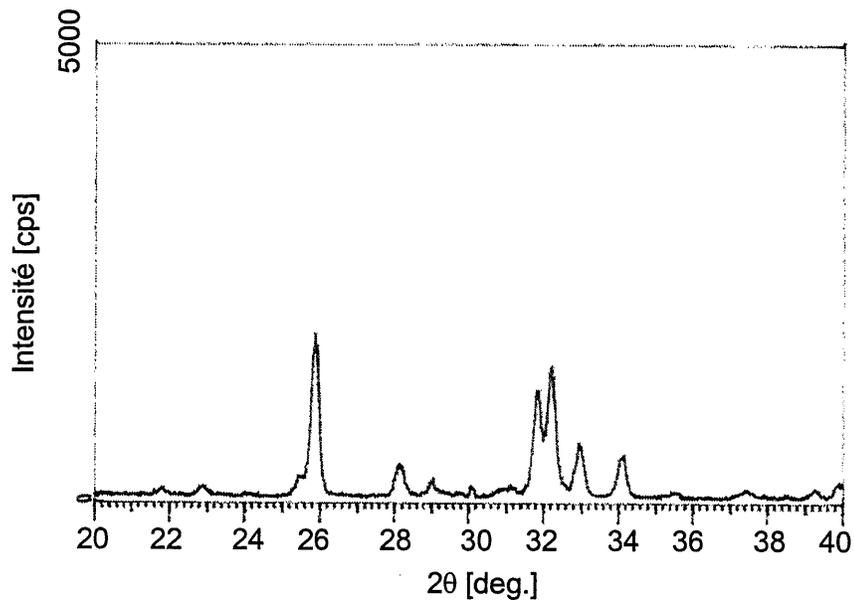
GI=adhésif ou colle (rupture au niveau de la colle, interface ou matrice)

Pour tous les échantillons la rupture s'est produite principalement au sein du dépôt, i.e. cohésive. Il est à noter toutefois que cette rupture semble s'être réalisée dans le dépôt mais très proche de l'interface HA/alliage de Ti. En effet des tests de diffraction des rayons X sur les deux faces d'un coupon de test d'adhésion après rupture indique majoritairement la présence d'HA sur les deux surfaces. Le spectre de DRX relatif à la partie côté substrat présente des pics supplémentaires à ceux de l'HA et correspondent à l'alliage de Ti. Ceci prouve la proximité du substrat d'alliage de Ti.

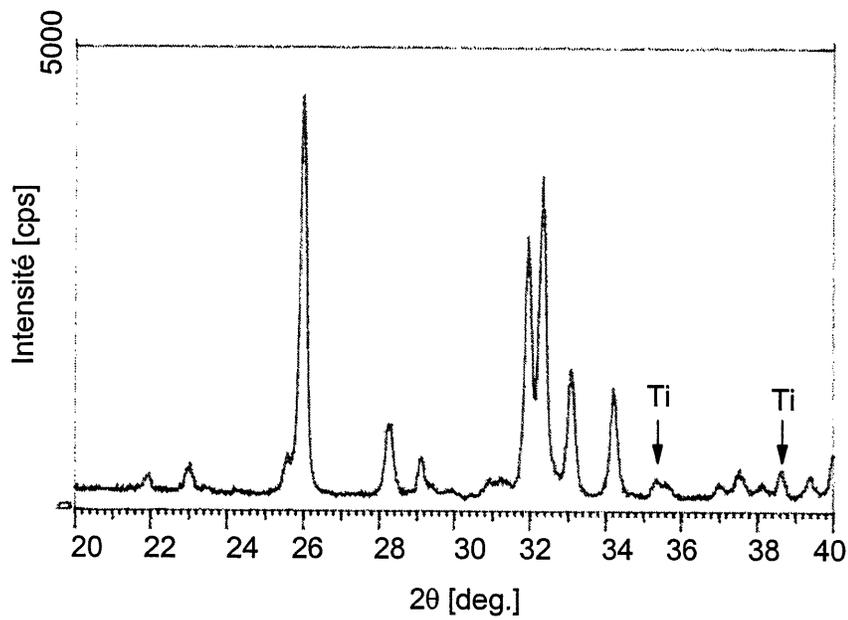
La figure 6.17 montre les deux spectres de diffraction précités. L'observation de ces deux spectres montrent d'une part que l'indice d'orientation préférentiel ($n_{p.o.}$) atteint ici une valeur de l'ordre de 1.5 pour ces deux spectres. D'autre part, l'intensité globale associée à ces deux spectres est très différente puisqu'il y a un rapport de près de 2. La cristallinité de l'HA étant directement liée à l'intensité des pics de diffraction et aussi à leur finesse.

Par conséquent, la cristallinité du dépôt d'HA augmente lorsque l'on se rapproche de l'interface dépôt substrat.

Ces deux résultats montrent l'état de cristallinité suivant deux couches successives d'HA situées proche du substrat. Ces zones proches du substrat sont celles qui sont soumises le plus longtemps au flux thermique du au plasma pendant l'opération de déposition. Cela explique leur état de cristallinité accru par rapport aux dépôts réalisés sur les plaques en acier inoxydables.



(a)



(b)

Figure 6.17 - Spectre de diffraction de dépôts d'HA sur alliage de Ti
 (a) coté dépôt
 (b) coté substrat

Il semble avoir une tendance à la diminution de l'adhésion lorsque le teneur en gaz plasmagène diatomique (H_2 et O_2) augmente dans le plasma, fig 6.18. D'autre part, l'adhésion est plus élevée en fonctionnant avec un plasma dont le gaz de gainage contient de l'oxygène. Ce fait peut s'expliquer par la formation d'une couche d'oxyde à la surface du substrat en alliage de Ti. Cette couche de TiO_2 peut réagir pendant la déposition avec l'HA puisque d'après les travaux de [LACOUT et coll., 1984], il existe une certaine affinité chimique entre l'HA et l'oxyde de Ti conduisant à la formation d'une couche interfaciale dont la composition est celle de la perovskite ($CaTiO_3$). La présence de cette phase à l'interface contribuerait à une augmentation de l'adhésion. On pourrait alors parler d'adhésion chimique. Cependant, cette perovskite formée à l'interface ne peut être que d'une faible épaisseur car la réaction à l'état solide est toujours associée à une cinétique de réaction lente.

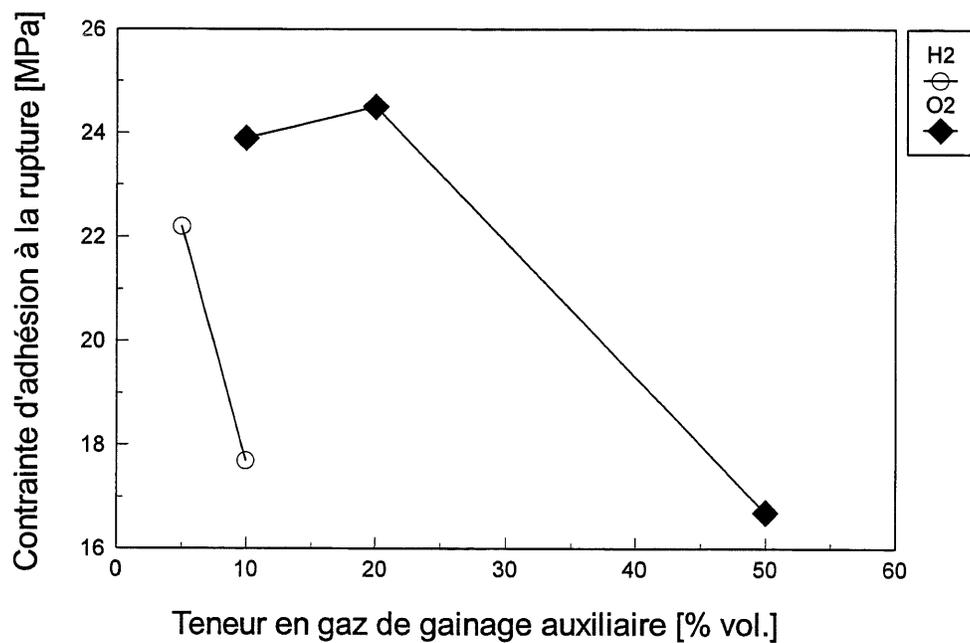


Figure 6.18 - Influence des gaz plasmagènes sur l'adhésion des dépôts d'HA

Les valeurs d'adhésion obtenues dans ce travail se situent dans la gamme moyenne des résultats publiés dans la littérature. En effet, les valeurs d'adhésion trouvées dans la littérature varient de 5 à plus de 50 MPa [BOULTON et coll., 1991 ; CHERN et coll., 1994].

Il est à noter que l'adhésion des dépôts augmente quand leur épaisseur diminue, [WOLKE et coll., 1990]. Ce fait est attribuable aux contraintes résiduelles à l'interface dépôt/substrat qui sont d'autant plus élevées que le dépôt est épais. A titre d'exemple, des valeurs comprises entre 4 et 17 MPa ont été mesurées par [GROSS, 1990] sur des dépôts de 500 μm d'épaisseur.

Pour améliorer l'adhésion du dépôt sur le substrat, [LAMY et coll., 1996] ont développé une sous-couche intermédiaire (Ca_2SiO_4 notée aussi C_2S) entre le substrat et l'HA. L'augmentation globale de la contrainte à la rupture est de l'ordre de 20 %, mais les valeurs d'adhésion demeurent faibles (~ 12 MPa) même avec cette sous couche qualifiée d'accrochage.

6.9. Conclusion

La qualité et la nature du transfert de chaleur plasma-particules qui a lieu pendant le traitement SPS conditionnent les caractéristiques des dépôts et en particulier le taux de décomposition en vol. Cette décomposition en vol a deux origines combinées. La première cause est thermique et la seconde est chimique.

La nature et la composition des gaz influent sur les propriétés thermodynamiques du plasma et donc sur le transfert de chaleur. Un plasma Ar/H₂ à forte teneur en H₂ induit une augmentation substantielle de la conductivité thermique du plasma, ce qui favorise le transfert de chaleur entre le plasma et la charge et induit une décomposition accrue de l'HA. La deuxième cause dépend de l'influence d'un gaz réducteur comme l'hydrogène qui entraîne une décomposition de l'HA pendant le traitement de SPS.

Le chapitre 5 nous a enseigné que les poudres subissent elles aussi une décomposition, mais pour des conditions identiques du plasma le taux de décomposition des poudres est moindre que celui des dépôts. La cause est la présence du substrat qui est à température élevée et surtout de la température des premières couches du dépôt. La décomposition a lieu lors du parcours de la matière dans le plasma et se prolonge après la phase de déposition puisque le substrat reçoit toujours le flux de chaleur provenant du plasma. Ceci n'est pas le cas dans la synthèse des poudres puisqu'elles sont collectées dans des zones froides (hors du flux de chaleur).

L'aspect chimique rentre en jeu avec la présence d'espèces soit oxydantes soit réductrices, à savoir l'oxygène et l'hydrogène. A pression égale et à puissance égale la décomposition avec un plasma Ar/O₂ est moindre qu'avec un plasma Ar/H₂.

La présence de vapeur d'eau durant le déroulement des étapes successives du procédé SPS contribue d'une part à limiter la décomposition mais aussi à améliorer la cristallinité des dépôts, en favorisant la cristallisation.

L'orientation préférentielle dépend beaucoup de la pression qui règne dans le réacteur et donc encore une fois du transfert de chaleur plasma/substrat. Il semble que le flux de chaleur apporté au substrat par le plasma conduit à une croissance dirigée des cristaux d'HA selon le flux de chaleur incident. Le flux de chaleur qui arrive sur le substrat de manière continue contribue à l'orientation des cristaux d'HA .

Il est généralement admis, en projection plasma d.c., que des dépôts d'HA constitués de particules bien fondues sont généralement amorphes et contiennent aussi des phases dites de

transition qui résultent de la décomposition en vol de l'HA et s'avèrent être plus biorésorbables [CHEANG et coll., 1996a]. On voit l'opposition entre de bonnes propriétés mécaniques du dépôt, ce qui requiert un bon état de fusion, et de bonnes propriétés biologiques, ce qui implique une puretéphasique. Il se trouve que dans le cas du procédé SPS, le bon état de fusion ne signifie pas une décomposition importante du dépôt compte tenu de la présence d'eau (facteur stabilisateur) et d'un contrôle de la composition du plasma.

Les propriétés d'adhésion du dépôt sur le substrat semblent dépendre elles aussi de la nature des gaz, l'adhésion est plus importante avec un gaz plasmagène contenant de l'oxygène qu'avec un gaz plasmagène contenant de l'hydrogène.

Chapitre 7

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le travail exploratoire basé sur le développement du procédé SPS (*Suspension Plasma Spraying*) a montré la possibilité de préparer des poudres denses et sphériques ainsi que des dépôts d'hydroxyapatite (HA) sur un substrat d'alliage de titane -et d'acier inoxydable- à partir d'un précurseur sous forme colloïdale. Le principal avantage de ce procédé est que toutes les étapes de formation des particules d'HA se déroulent en condition plasma. L'association des plasmas inductifs au procédé SPS assure une grande pureté du plasma et un contrôle de sa composition, ce qui influe sur la pureté des poudres ou des dépôts obtenus par ce procédé.

La première étape de synthèse de la suspension d'HA est critique, puisque la pureté physique des poudres ou des dépôts résultant du procédé SPS dépend pour beaucoup de la qualité de la suspension de départ.

Il a été possible de mettre en évidence l'importance de certains paramètres de la réaction de précipitation (e.g. vitesse d'addition du réactif acide, température, pH de fin de précipitation) sur la morphologie et la composition du produit de la réaction. D'autre part ce travail a permis de définir une température critique ($\sim 60^{\circ}\text{C}$) qui sépare les domaines où le phénomène de croissance est prépondérant par rapport au phénomène de nucléation des particules d'HA. La stabilisation de la suspension par l'ajout d'un agent de surface ou défloculant contribue à éviter le phénomène d'agglomération des nanoparticules. Le défloculant contribue à rendre la suspension plus fluide et permet donc d'augmenter le rapport solide/liquide tout en conservant une viscosité permettant l'atomisation de la suspension dans le plasma.

La première application du procédé SPS abordée dans ce travail est la préparation de poudres sphériques et denses d'HA. Les paramètres importants qui ont pu être mis en évidence sont la nature du plasma ainsi que sa composition. Un mélange contenant de l'oxygène semble limiter la décomposition de l'HA en chaux et en phosphate tricalcique. Cependant, une augmentation en gaz diatomique (O_2 ou H_2) induit une décomposition accrue, due à une augmentation

marquée de la conductivité thermique et de l'enthalpie du plasma. Il est possible d'estimer approximativement la taille des particules produites par SPS en utilisant la formule empirique explicitée au chapitre 5. Même s'il existe une différence notable entre le diamètre calculé et celui mesuré expérimentalement, il n'en demeure pas moins que ce diamètre calculé donne une indication sur l'ordre de grandeur des particules obtenues. L'écart trouvé s'explique par les limitations de l'équation employée pour ce calcul.

La déposition d'HA par le procédé SPS conduit à la production de dépôts poreux avec des vitesses de déposition supérieures à 150 $\mu\text{m}/\text{min}$. Le taux de décomposition de l'HA en phosphate tricalcique et en chaux peut être contrôlé de la même manière que pour la préparation des poudres avec le même procédé. Une tendance identique a été observée sur les poudres, à savoir que la décomposition est plus faible en présence d'un gaz plasmagène oxydant. La pression influe elle aussi sur la décomposition, une pression de fonctionnement proche de la pression atmosphérique impliquant une décomposition plus importante de l'HA causée par un temps de résidence plus long des particules en vol. Cela permet de définir les conditions optimales en terme de conservation de la phase apatitique : un fonctionnement sous pression réduite avec un gaz de gainage à base d'oxygène.

Ce travail a mis en évidence la croissance orientée des dépôts d'HA (axe c perpendiculaire au plan du substrat) avec le procédé SPS, ce phénomène s'expliquant par des raisons d'ordre thermodynamique, thermique et cristallographique. Là encore, l'orientation préférentielle dépend pour beaucoup des conditions plasmas employées pour le procédé SPS (i.e. pression, nature et composition des gaz plasmagènes).

Enfin, l'omniprésence de l'eau durant les étapes en conditions plasma du procédé SPS contribue à la stabilisation de l'HA et à sa cristallisation comme il a été montré dans la revue de littérature. L'eau, contenue dans la suspension, peut être considérée comme une source de consommation énergétique inutile. Mais outre sa contribution chimique à la stabilisation de l'HA, l'eau permet une protection physique des nanoparticules d'HA plongée dans le plasma en évitant une évaporation excessive de ces dernières.

En guise de poursuite à donner à ce projet plusieurs travaux pourraient être mis en oeuvre. A titre d'exemple, des informations complémentaires pourraient être recueillies entre autres sur l'interface dépôt/substrat à l'aide de techniques d'analyses appropriées (spectrométrie Auger ou

ESCA), sur la formation potentielle d'un composé à l'interface. Aussi, un volet modélisation permettrait d'évaluer les transferts de chaleur entre plasma et suspension et donc éventuellement d'estimer la température atteinte au sein des nanoparticules d'HA.

Le procédé SPS est prometteur puisqu'il ouvre la voie à des applications potentielles originales. En effet dans le cas de l'HA, il n'y a pas de réaction en vol mais plutôt une inhibition d'une réaction de décomposition due à un choix judicieux des gaz plasmagènes et par la présence d'eau. Mais des réactions en vol pendant les différentes étapes du procédé SPS sont possibles. Des tests préliminaires sur différents systèmes céramiques ou métalliques (alliages) ont d'ores et déjà montré la possibilité de réaction en vol :

- entre la phase liquide continue et la phase solide dispersée ;
- entre les différentes phases solides dispersées (e.g. alliage en vol de métaux purs).

De plus, il est envisageable de préparer des poudres composites renforcées par des whiskers, introduits dans la suspension, et de réaliser des réactions entre les particules solides dispersées et le gaz plasmagène environnant.

Le succès de telles applications dépend d'abord de la taille des particules solides, qui doit être la plus faible possible (pour une grande réactivité) ainsi que de la pureté des particules. Le deuxième facteur est la stabilisation de la suspension et l'optimisation de ses propriétés rhéologiques. Avec le SPS le matériau devient une variable du procédé, c'est pourquoi la voie SPS est prometteuse surtout pour la déposition, la préparation et la synthèse de poudres de matériaux de composition complexes et généralement coûteux à mettre en oeuvre.

BIBLIOGRAPHIE

- ABABOU A., BERNACHE-ASSOLLANT D., HEUGHEBAERT M. (1995) *Influence of water on grain growth during hydroxyapatite calcination*, Ceram. Proc. Sc. Tech., ed. H. Hausner, G.L. Messing and S. Irano, American Ceramic Society, vol. 51, p 561-565.
- ABE Y., HOSOE M., KASUGA T., ISHIKAWA H., SHINKAI N., SUZUKI Y., NAKAYAMA J. (1982) *High-strength $Ca_3(PO_4)_2$ glass ceramics prepared by unidirectional crystallization*, Journal of the American Ceramic Society (communications of the American Ceramic Society), C189 -C190.
- ADAMSON A.W. (1967) *Physical chemistry of surfaces*, second edition, ed. John Wiley & Sons -Interscience, 747 p.
- ALIPRANDI G. (1989) *Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Eléments de céramurgie et de technologie*, ed. Septima, Paris, 612 p.
- ARITA I.H., WILKINSON D.S., MONDRAGON M.A., CASTANO V.M. (1995) *Chemistry and sintering behaviour of thin hydroxyapatite ceramics with controlled porosity*, Biomaterials, vol. 16, p 403-408.
- ASTM-79 C633 (1985), *Standard test method for adhesion or cohesive strength of flame-sprayed coatings*, p 799-805.
- BAQUEY Ch. (1991) *Biomaterials: a broader and broader field of interest*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 2, p 187-188.
- BAERI P., TORRISI L., MARINO N., FOTI G. (1992) *Ablation of hydroxyapatite by pulsed laser irradiation*, Applied Surface Science, vol. 54, p 210-214.
- BEEVERS C.A., Mc INTYRE D.B. (1945) *The atomic structure of fluor-apatite and its relation to that of tooth and bone materials*, Mineralogical Magazine, vol. 27, p 254-257.
- BERNACHE-ASSOLLANT D. (1991) *Bioceramics processing-properties*, in *Biomaterial degradation*, ed. Elsevier, p 111-167.
- BERNACHE-ASSOLLANT D. (1993) *Chimie-physique du frittage*, ed. Hermès, Paris, p 163-229.
- BERNDT C.C., HADDAD G.N., FARMER A.J.D., GROSS K.A. (1990a) *Thermal spraying for bioceramic applications*, Materials Forum, vol. 14, p 161-173.
- BERNDT C.C. (1990b) *Tensile adhesion testing methodology for thermally sprayed coatings*, Journal of Material Engineering, vol. 12, p 151-158.
- BERNDT C.C., LIN C.K. (1993) *Measurement of adhesion for thermally sprayed materials*, Journal of Adhesion Science and Technology, vol. 7, n° 12, p 1235-1264.

- BHATNAGAR V.M. (1969) *The melting points of synthetic apatites*, Mineralogical Magazine, vol. 37, n° 288, p 527-528.
- BILODEAU J.-F. (1994) *Modélisation de la croissance de poudres ultrafines en réacteur à plasma thermiques*, Thèse de doctorat, Ph.D., Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 191 p.
- BLAKESLEE K.C., CONDRATE R.A. (1971) *Vibrational spectra of hydrothermally prepared hydroxyapatites*, Journal of The American Ceramic Society, vol. 54, n° 11, p 559-563.
- BORETOS J.W. (1985) *Ceramics in clinical care*, Ceramic Bulletin, vol. 64, n° 8, p 1098-1100.
- BOULOS M.I. (1978) *Heating of powders in the fire ball of an induction plasma*, IEEE Transactions on Plasma Science, vol. PS-6, no 2, p 93-106.
- BOULOS M.I. (1985) *The inductively coupled R.F. (radio frequency) plasma*, Journal of Pure & Applied Chemistry, vol. 57, n° 9, p 1321-1352.
- BOULOS M.I. (1992) *RF induction plasma spraying : state-of-the-art review*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 1, n° 1, p 33-40.
- BOULOS M.I., FAUCHAIS P., PFENDER E. (1994) *Thermal plasmas fundamentals and applications*, vol. 1, ed. Plenum Press, 452 p.
- BOULOS M.I. (1996a) *New frontiers in thermal plasma processing*, Journal of Pure & Applied Chemistry, vol. 68, n° 5, p 1007-1010.
- BOULOS M.I., PFENDER E. (1996b) *Materials processing with thermal plasmas*, MRS Bulletin, vol. 21, n° 8, p 65-68.
- BOULTON L.M., GREGSON P.J., TUKE M., BALDWIN T. (1991) *Adhesively bonded hydroxyapatite coating*, Materials Letters, vol.12, p 1-6.
- BOUYER E., GITZHOFFER F., BOULOS M.I. (1995) *Induction plasma spraying of hydroxyapatite*, Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Houston, TX, USA, ed. C.C. Berndt and S. Sampath (ASM International), p 339-344.
- BRAYBROOK J.H. (1991) *Is it as simple as ABC? A biocompatibility consensus*, Advanced Materials, vol. 3, n° 10, p 511-514.
- BRINKER C.J., SCHERER G.W. (1990) *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, Inc., 908 p.
- BROSSA F., CIGADA A., CHIESA R., PARACCHINI L., CONSONNI C. (1995) *Post deposition treatment effects on hydroxyapatite vacuum plasma spray coatings*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 5, p 855-857.

BROWN W.E., EPSTEIN E.F. (1965) *Cristallography of tetracalcium phosphate*, Journal of Research of the National Bureau of Standard-A Physics and Chemistry, vol. 69A, n° 6, p 547-551.

BROWN W.E., CHOW L.E. (1987) *A new calcium phosphate, water-setting cement*, *Cements Research Progress*, ed. by P.W. Brown, American ceramic Society, Westerville OH, USA, p 351-379.

BRUNAUER S., EMET P.H., TELLER E. (1938) *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society, vol. 60, p 309-319.

BRUNAUER S., DEMING L.S., DEMING W.W., TELLER E. (1940) *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*, Journal of the American Chemical Society, vol. 62, p 1723-1732.

BURNY F., DONKERWOLCKE M., MUSTER D. (1995) *Biomaterials education: a challenge for medicine and industry in the late 1990s*, Materials Science and Engineering, A 199, p 53-59.

CAO Y., WENG J., CHEN J., FENG J., YANG Z., ZHANG X. (1996) *Water vapour-treated hydroxyapatite coatings after plasma spraying and their characteristics*, Biomaterials, vol. 17, n° 4, p 419-424.

CHAI C., BEN-NISSAN B. (1993) *Interfacial reactions between titanium and hydroxyapatite*, Journal Australian of the Ceramic Society, vol. 29, p 81-90.

CHEANG P., KHOR K.A. (1995) *Thermal spraying of hydroxyapatite (HA) coatings: effects of powder feedstock*, Journal of Materials Processing Technology, vol. 48, p 429-436.

CHEANG P., KHOR K.A. (1996a) *Adressing processing problems associated with plasma spraying*, Biomaterials, vol. 17, n° 5, p 537-544.

CHEANG P., KHOR K.A. (1996b) *Influence of powder characteristics on plasma sprayed hydroxyapatite coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 5, n° 3, p 310-316.

CHEANG P., KHOR K.A., TEOH L.L., TAM S.C. (1996c) *Pulsed laser treatment of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings*, Biomaterials, vol. 17, p 1901-1904.

CHEN J, WOLKE J.G.C., de GROOT K. (1994) *Microstructure and crystallinity in hydroxyapatite coatings*, Biomaterials, vol. 15, n° 5, p 396-399.

CHERMANT J.-L. (1992) *Caractérisation des poudres et des céramiques*, ed. Hermès, Paris, p 87-144.

CHERN LIN J.H., LIU M.L., JU C.P. (1994) *Structure and properties of hydroxyapatite-bioactive glass composites plasma sprayed on Ti6Al4V*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 5, p 279-283.

CIHLAR J., TRUNEC M. (1996) *Injection moulded hydroxyapatite ceramics*, Biomaterials, vol. 17, p 1905-1911.

COHENDET P., LEDOUX M.J., ZUSCOVITCH (1987) *Les matériaux nouveaux*, ed. Economica, Paris, p 313-320.

COLOMBAN Ph. (1989) *Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites*, Ceramics International, vol. 15, p 23-50.

CORREIA R.N., MAGALHAES M.C.F., MARQUES P.A.A.S., SENOS A.M.R. (1996) *Wet synthesis and characterization of modified hydroxyapatite powders*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 7, p 501-505.

CRABOS F., MONGE-CADET P., LUCCHESI P., BLEIN F., RIGAL E. (1996) *Properties of a thermal barrier coating fabricated by R.F. plasma spraying*, Thermal spray: practical solutions for engineering problems, Cincinnati, OH, USA, ed. C.C. Berndt (ASM International), p 369-373.

CULLITY B.D. (1978) *Elements of X-ray diffraction*, second edition, ed. Addison-Wesley, 555 p.

DEPTULA A., LADA W., OLCZAK T., BORELLO A., ALVANI C., di BARTOLOMEO A. (1992) *Preparation of spherical powders of hydroxyapatite by sol-gel process*, Journal of Non-Crystalline Solids, vols. 147-148, p 537-541.

DISLICH H. (1985) *Sol-gel 1984-2004 (?)*, Journal of Non Crystalline Solids, vol. 73, p 599-612.

DOBIAS B. (1993) *Coagulation and flocculation, Theory and applications*, ed. B. Dobias, Marcel Dekker Inc., p 627-651.

DRIESSENS F.C.M., RAMSELAAR M.M.A., SCHAEKEN H.G., STOLS A.L.H., VAN MULLEN P.J., de WIJN J.R. (1992) *Chemical reactions of calcium phosphate implants after implantation in vivo*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 3, p 413-417.

EBERHART J.-P. (1989) *Analyse structurale et chimique des matériaux*, ed. Dunod, Paris, 614 p.

ELLIES L.G., NELSON D.G.A., FEATHERSTONE J.D.B. (1992) *Crystallographic changes in calcium phosphates during plasma-spraying*, Biomaterials, vol. 13, n° 5, p 313-316.

ELLIOT J.C., MACKIE P.E. (1973) *Monoclinic hydroxyapatite*, Colloques Internationaux CNRS, Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique, vol. 230, p 69-76.

EVERETT D.H. (1994) *Basic principles of colloid sciences*, The Royal society of Chemistry, 243 p.

FAN X. (1994) *Induction plasma deposition of alumina free standing parts*, Thèse de doctorat, Ph.D., Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 171 p.

FAUCHAIS P. (1980) *Utilisation industrielle et potentielle des plasmas : synthèses, traitement des poudres. traitements métallurgiques, traitements de surface*, Revue de Physique Appliquée, vol. 15, p 1281-1301.

FAUCHAIS P., GRIMAUD A., VARDELLE A., VARDELLE M. (1989) *La projection plasma : une revue*, Annales de Physiques Françaises, vol. 14, p 261-310.

FAUCHAIS P., COUDERT J.-F., PATEYRON B. (1996) *La production des plasmas thermiques*, Revue Générale de Thermique, vol. 35, p 543-560.

FIX W., HEYMANN H., HEINKE R. (1969) *Subsolidus relations in the system $2CaO-SiO_2-3CaOP_2O_5$* , Journal of the American Ceramic Society, vol. 52, n° 6, p 346-347.

FOWLER B.O. (1974) *Infrared studies of apatites; Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution*, Inorganic Chemistry, vol. 13, n° 1, p 194-214.

FRANK R.M., BENQUE E.P. (1986) *Induction osseuse pour les biomatériaux en phosphate de calcium*, 26^{ième} colloque de microscopie électronique, p 15-16.

FRAYSSINET P., AUTEFAGE A. (1993a) *Matériaux hybrides de substitution du tissu osseux, résultats préliminaires et perspectives*, Revue du Rhumatisme, vol. 60, n° 5, p 342-351.

FRAYSSINET P., TROUILLET J.L., ROUQUET N., AZIMUS E., AUTEFAGE A. (1993b) *Osseointegration of macroporous calcium phosphate ceramics having different chemical composition*, Biomaterials, vol. 14, n° 6, p 423-429.

FRAYSSINET P., TOURENNE F., ROUQUET N., CONTE P., DELGA C., BONEL G. (1994) *Comparative biological properties of HA plasma-sprayed coatings having different crystallinities*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 5, p 11-17.

de GÉLAS B., ARMAND M., SÉRAPHIN L., TRICOT R. (1990) *Titane et alliages de titane*, Techniques de l'Ingénieur, ed. techniques de l'ingénieur, Paris, p M557-1/M557-10.

GERDEMAN D.A., HECHT N.L. (1972) *Arc plasma technology in materials science*, ed. Springer-Verlag, p 11-48 .

GITZHOFER F. (1996) *Induction plasma synthesis of ultrafine SiC*, Journal of Pure & Applied Chemistry, vol. 68, n° 5, pp 1113-1120.

GITZHOFER F., BOUYER E., BOULOS M.I. (1997) *Suspension Plasma Spray*, US patent n° 5,609,921.

GOLSTEIN J.I., NEWBURY D.E., ECHLIN P., JOY D.C., ROMIG Jr. A.D., LYMAN C.E., FIORI C., LIFSHIN E. (1992) *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, second edition, ed. Plenum Press, 815 p.

GRISAFFE D.A. et HUMMEL F.A. (1970) *Crystal chemistry and color in apatites containing cobalt, nickel, and rare-earth ions*, The American Mineralogist, vol. 55, p 1131-1145.

de GROOT K. (1991) *Medical applications of calciumphosphate bioceramics*, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 99, n° 10, p 943-953.

de GROOT K. (1980) *Bioceramics consisting of calcium phosphate salts*, Biomaterials, vol. 1, p 47-50.

GROSS K.A. (1990) *Surface modification of prosthesis*, Master thesis. Monash University, Clayton, Victoria, Australia, 162 p.

GROSS K.A., BERNDT C.C. (1991) *Thermal spraying of hydroxyapatite for bioceramic applications*, Key Engineering Materials, vols. 53-55, p 124-129.

GROSS K.A., BERNDT C.C. (1994) *In vitro testing of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 5, p 219-224.

GUO J.-Y. (1995) *Synthèse par plasma et frittage de poudres ultrafines de carbure de silicium*, Thèse de doctorat, Ph.D., Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 220 p.

HALOUANI R., BERNACHE-ASSOLANT D., CHAMPION E., ABABOU A. (1994) *Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 5, p 563-568.

HAMAN J.D., LUCAS L.C., CRAWMER D. (1995) *Characterization of high velocity oxy-fuel combustion sprayed hydroxyapatite*, Biomaterials, vol. 16, n° 3, p 229-237.

HAMAN J.D., BOULWARE A.A., LUCAS L.C., CRAWNER D.E. (1995) *High-velocity oxyfuel thermal spray coatings for biomedical applications*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 4, n° 2, p 179-184.

HANSZ B., ROUX A., GARNIER J.C. (1992) *Procédés nouveaux de projection et d'élaboration par plasma*, Journal of High Temperature Chemical Processes, vol. 1, supplément au n° 3, p 3-19.

HASEGAWA A., KAMEYAMA T., MOTOE A., UEDA M., AKASHI K., FUKUDA, K. (1992) *Coating of hydroxyapatite on zirconia utilizing a radio-frequency thermal plasma process*, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 100, n° 4, p 377-381.

HATTORI T., IWADATE Y. (1990) *Hydrothermal preparation of calcium hydroxyapatite powders*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 73, n° 6, p 1803-1805.

HEIMKE G. (1989) *Advanced ceramics for biomedical applications*, Angewandte. Chemie International, vol. 28, n° 1, p 111-116.

HELMUS M.N. (1991) *Overview of biomedical materials*, MRS Bulletin, p 33-38.

HENCH L.L. (1980) *Biomaterials*, Science, vol. 208, p 826-831.

HENCH L.L., WILSON J. (1984) *Surface-active biomaterials*, Science, vol. 226, p 630-636.

HENCH L.L. (1991) *Medical and scientific products*, in Handbook of ceramics and glasses, ed. ASM, p 1007-1013.

HENCH L.L. (1993) *Bioceramics: from concept to clinic*, American Ceramic Society Bulletin, vol. 72, n° 4, p 93-98.

HEUGHEBAERT J.C., HEUGHEBAERT M., ROUX P., BONEL G. (1985) *Biocéramiques à base de phosphate de calcium*, Bulletin de la Société Chimique de France, n° 4, p 528-531.

HUAXIA J., MARQUIS P.M. (1991) *Modification of hydroxyapatite during transmission electron microscopy*, Journal of Materials Science Letters, vol. 10, p 132-134.

HUAXIA J., MARQUIS P.M. (1993) *Effect of heat treatment on the microstructure of plasma-sprayed hydroxyapatite coating*, Biomaterials, vol. 14, n° 1, p 64-68.

HULBERT S.F., HENCH L.L., FORBES D. et BOWMAN L.S. (1983) *History of bioceramics*, Ceramic in Surgery, ed. P. Vincenzini.

ICHIJO T., YAMASHITA Y., TERASHIMA T. (1992) *Observations on the structural features and characteristics of biological apatite crystals, observation on the ultrastructure of human enamel crystals*, Bulletin of Tokyo Medical and Dentistry University, vol. 39, p 71-80.

ICHINOSE N. (1987) *Introduction to fine ceramics, applications and engineering*, ed. John Wiley & Sons Ltd, 141-157.

JACQ G., DURAND J.P. (1992) *Situation économique de la projection thermique parmi les traitements et revêtements de surface*, Journal of High Temperature Chemical Processes, vol. 1, supplément au n° 3, p 57-75.

JARCHO M., BOLEN C.H., THOMAS M.B., BOBICK J., KAY J.F., DOREMUS R.H. (1976) *Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form*, Journal of Materials Science, vol. 11, p 2027-2035.

JOHNSON P.D., PRENER J.S., KINGSLEY J.D. (1963) *Apatite: origin of blue color*, Science, vol. 141, p 1179-1180.

JOSHI S.V., SRIVASTAVA M.P., PAL A., PAL S. (1993) *Plasma spraying of biologically derived hydroxyapatite on implantable materials*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 4, p 251-255.

KAMEYAMA T., HASEGAWA A., MOTOE A., UEDA M., AKASHI K., FUKUDA K. (1991) *Coating of hydroxyapatite on zirconia utilizing a R.-F. thermal plasma process*, Proceeding of Japanese Symposium on Plasma Chemistry, vol. 4, p 145-150.

KAMEYAMA T., HASEGAWA A., MOTOE A., UEDA M., AKASHI K., FUKUDA K. (1992) *Preparation of oriented hydroxyapatite coatings on zirconia using a R.-F. plasma spraying process*, Proceeding of Japanese Symposium on Plasma Chemistry, vol. 5, p 257-262.

KAMEYAMA T., HASEGAWA A., MOTOE A., UEDA M., ONUMA K., AKASHI K., FUKUDA K. (1993) *Depth profile of R.-F. plasma sprayed hydroxyapatite coatings on zirconia ceramics*, Proceeding of the Japanese Symposium on Plasma Chemistry, vol. 6, p 1-6.

KAY M.I., YOUNG R.A., POSNER A.S. (december 1964) *Crystal structure of hydroxyapatite*, Nature, vol. 204, p 1050-1052.

KLEIN C., HURLBUT C.S. (1993) *Manual of mineralogy*, 21st edition, ed. John Wiley & Sons, p 432-439.

KLEIN C.P.A.T., de BLIECK-HOGERVORST J.M.A., WOLKE J.G.C., de GROOT K. (1990) *Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particles in vitro*, Biomaterials, vol.11, p 509-512.

KNOWLES J.C., GROSS K., BERNDT C.C., BONFIELD W. (1996) *Structural changes of thermally sprayed hydroxyapatite investigated by Rietveld analysis*, Biomaterials, vol. 17, n° 6, p 639-645.

KRIZEK T.J. (1983) *The normal body defences against foreign implants*, Biomaterials in reconstructive Surgery, ed. L.R. Rubin, C.V. Mosby, Toronto, p 9-16.

LACOUT J.L., ASSARANE J., TROMBE J.C. (1984) *Sur la fixation du titane par les minerais phosphatés*, Compte-Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, tome 298, série 2, n° 5, p 173-175.

LAFFITTE M., ROUQUEROL F. (1991) *La réaction chimique, aspects thermodynamiques et cinétiques (tome 2)*, ed. Masson, Paris, 336 p.

LAFLAMME C.B. (1991) *Synthèse de poudres ultrafines de carbure de silicium dans un réacteur à plasma à courant continu*, Thèse de doctorat, Ph.D., Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 151 p.

LAMY D., PIERRE A.C., HEIMANN R.B. (1996) *Hydroxyapatite coatings with a bond coat of biomedical implants by plasma projection*, Journal of Material Research, vol. 11, n° 3, p 680-686.

LANGSTAFF S., SAYER M., WEAVER L., PUGH S., SMITH T. (1996) *Thin phosphate based bioactive substrates*, Proceeding of the Symposium of the Material Research Society, vol. 414, p 87-92.

LAROCHE G. (1991) *Les plasmas dans l'industrie*, collection dopee 85, ed. Electricité de France, p 107-213.

LAU Y.-C., PFENDER E. (1991) *Plasma deposition superconducting thick films*, International patent (PCT) n° WO 91/03323.

LEFEBVRE A.H. (1989) *Atomization and sprays*, ed. Hemisphere Publishing Corporation, 307 p.

LELIÈVRE F., BERNACHE-ASSOLANT D., CHARTIER T. (1996) *Influence of powder characteristics on the rheological behaviour of hydroxyapatite slurries*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 7, p 489-494.

LEGEROS R.Z., TAHERI M.H., QUIROLGICO G.B., LEGEROS J.P. (1980) *Formation and stability of apatites: effects of some cationic substituents*, Proceeding of the 2nd-International Congress on Phosphorous Compounds, Boston U.S.A., p 89-103.

LIU D.M. (1996) *Control of pore geometry on influencing the mechanical property of porous hydroxyapatite bioceramic*, Journal of Materials Science Letters, vol. 15, p 419-421.

LOCARDI B., PAZZAGLIA U.E., GABBI C., PROFILO B. (1993) *Thermal behaviour of hydroxyapatite intended for medical applications*, Biomaterials, vol. 14, n° 6, p 437-441.

LOWELL S., SHIELDS J.E. (1991) *Powder surface area and porosity*, third edition, ed. Chapman & Hall, 250 p.

LUGSCHEIDER E., WEBER Th., KNEPPER M., VIZETHUM F. (1991) *Production of biocompatible coatings by atmospheric plasma spraying*, Materials Science and Engineering, vol. A139, p 45-48.

LUGSCHEIDER E., KNEPPER M., GROSS K.A. (1992) *Spray drying of apatite powders for thermal spraying applications*, Proceeding of the International Thermal Spray Conference, Orlando, FL, USA, ed. C.C. Berndt (ASM International), p 459-464.

LUO P., NIEH T.G. (1996) *Preparing hydroxyapatite powders with controlled morphology*, Biomaterials, vol. 17, p 1959-1964.

Mc CONNELL D. (1974) *The crystal chemistry of apatite*, Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, vol. 97, p 237-240.

Mc INTYRE J., SHACKELFORD J.F., GRUNDEL R.E., CHAPMAN M.W., POOL R. (1990) abstracts 92nd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, p SII-90.

Mc PHERSON R., GANE N. (1995) *Structural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 6, p 327-334.

MACKIE P.E., ELLIOT J.C. , YOUNG R.A. (1972) *Monoclinic structure of synthetic $Ca_5(PO_4)_3Cl$, chlorapatite*, Acta Crystallographica B, vol. 28, p 1840-1848.

MALINGREY B. (1990) *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*, Techniques de l'Ingénieur, ed. techniques de l'ingénieur, Paris, P2845-1/P2845-14.

MARANTZ D.R., HERMAN H. (1991) *Plasma generating apparatus and method*, US patent n° 4,982,067.

MASON T.J. (1990) *Chemistry with ultrasound*, ed. Elsevier Science Publishers Ltd., p 1-64.

MATHEW M., SCHROEDER L.W., DICKENS B., BROWN W.E. (1977) *The crystal structure of α -Ca₃(PO₄)₂*, Acta Crystallographica, B28, p 1840-1848.

MESSING G.L., ZHANG S.-C., JAYANTHI G.V. (1993) *Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 76, n° 11, p 2707-2726.

MONTEL G. (1971) *Sur les structures de quelques apatites d'intérêt biologique et leurs imperfections*, Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, vol. 94, p 300-313.

MONTEL G. (1973) *Conceptions actuelles sur la structure et la constitution des apatites synthétiques comparables aux apatites biologiques*, Colloques Internationaux CNRS, Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique, vol. 230, p 13-18.

MONTEL G. (1977) *Constitutions et structure des apatites biologiques: influence de ces facteurs sur leurs propriétés*, Biologie Cellulaire, vol. 28, p 179-186.

MONTEL G., BONEL G., LEBUGLE A., SUBIRADE M. (1989) *Sur la fixation d'ions de grandes dimensions par le réseau cristallin des apatites, et ses conséquences biologiques*, Compte-Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, tome 309, série II, p 1155-1158.

MOONEY R.W., AIA M.A. (1961) *Alkaline earth phosphate*, Chemical Review, vol. 61, p 434-462.

MUNTING E. (1996) *The contributions and limitations of hydroxyapatite coatings to implant fixation (A histomorphometric study of load bearing implants in dogs)*, International Orthopaedics, vol. 20, p 1-6.

NARASARAJU T.S.B., PHEBE D.E. (1996) *Review: Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite*, Journal of Materials Science, vol. 31, p 1-21.

OGUCHI H., ISSHIKAWA K., OJIMA S., HIRAYAMA Y., SETO K., EGUCHI G. (1992) *Evaluation of a high-velocity flame-spraying technique for hydroxyapatite*, Biomaterials, vol.13, n°7, p 471-477.

ONG J.L., LUCAS L.C., LACEFIELD W.R., RIGNEY E.D. (1992) *Structure, solubility and bond strength of thin calcium phosphate coatings produced by ion beam sputter deposition*, Biomaterials, vol. 13, n° 5, p 249-254.

OSAKA A., MIURA Y., TAKEUCHI K., TAKAHASHI K. (1992) *Calcium apatite prepared from calcium hydroxyde and orthophosphoric acid*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 2, p 51-55.

PARK J.B., LAKES R.S. (1992) *Biomaterials an introduction*, second edition, ed. Plenum Press, p 117-140.

PAWLOWSKI L. (1995) *The science and engineering of thermal spray coatings*, ed. John Wiley & Sons, 414 p.

PERNOT F., ZARZYCKI J., BONNEL F., RABISCHONG P., BALDET P. (1979) *New glass-ceramic materials for prosthetic applications*, Journal of Materials Science, vol. 14, p 1694-1706.

PFAFF H.-G., WILLMANN G. (1994) *Properties of HA-coated prostheses and implants*, Interceram, vol. 43, n° 2, p 73-76.

PFENDER E. (1989) *Multiple arc plasma device with continuous gas jet*, US patent n° 4,818,837.

PILLIAR R.M. (1987) *Porous-surface metallic implants for orthopedic applications*, Journal of Biomedical Materials Research: Applied Biomaterials, vol. 21, n° A1, p 1-33.

POSNER A.S., PERLOFF A., DIORIO A.F. (1958) *Refinement of the hydroxyapatite structure*, Acta Crystallographica, vol. 11, p 308-309.

POSNER A.S., BLUMENTHAL N.C., BETTS F. (1980) *Formation and structure of chemically precipitated hydroxyapatites*, Proceedings of 2nd International Congress on Phosphorous Compounds, Boston MA, USA.

RADIN S.R., DUCHEYNE P. (1992) *Plasma spraying induced changes of calcium phosphate ceramic characteristics and the effect on in vitro stability*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 3, p 33-42.

RAHMANE M. (1995) *Transfert de masse sous conditions de plasma thermique*, Thèse de doctorat, Ph.D., Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 154 p.

RAVAGLIOLI A., KRAJEWSKI A., DONDI M., PIANCASTELLI A., ERCOLANI P., TARLAZZI S., FANTI L. (1994) *Chemical properties of various hydroxyapatite powders for industrial production*, Interceram, vol. 43, n° 2, p 80-85.

REED J.S. (1995) *Principles of Ceramics processing*, second edition, John Wiley & Sons-Interscience, 658 p.

REICHERT J., BINNER J.G.P. (1996) *An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions*, Journal of Materials Science, vol. 31, p 1231-1241.

REY C. (1984) *Etude des relations entre apatites et composés moléculaires*, Thèse d'état INP Toulouse, France, 364 p.

RIBOUD P.V. (1973) *Composition et stabilité des phases à structure d'apatite dans le système CaO-P₂O₅-oxyde de fer H₂O à haute température*, Annales de Chimie, tome 8, p 381-390.

ROOME C.M., ADAM C.D. (1995) *Crystallite orientation and anisotropic strains in thermally sprayed hydroxyapatite coatings*, Biomaterials, vol. 16, p 691-696.

- ROUESSAC F., ROUESSAC A. (1997) *Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 3^{ème} édition, ed. Masson, Paris, p 147-172.
- ROUSSEAU J.-J. (1995) *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, ed. Masson Paris, p 115-133.
- ROY D. M., LINNEHAN S. K. (1974) *Hydroxyapatite formed from coral skeletal carbonate by hydrothermal exchange*, Nature, vol. 247, p 220-222.
- ROYER A., VIGUIE J.C., HEUGHEBAERT M., HEUGHEBAERT J.C. (1993) *Stoichiometry of hydroxyapatite: influence on the flexural strength*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 4, p 76-82.
- RUYS A.J., Mc CARTNEY E.R. (1988) *Progress in developing high-strength resorbable bone implants*, Materials Science Forum, vol. 34-38, p 399-401.
- RUYS A.J., BRANDWOOD A., MILTHORPE B.K., DICKSON M.R., ZEIGLER K.A., SORRELL C.C. (1995a) *The effects of sintering atmosphere on the chemical compatibility of hydroxyapatite and particulate additives at 1200°C*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 6, p 297-301.
- RUYS A.J., WEI M., SORRELL C.C., DICKSON M.R., BRANDWOOD A., MILTHORPE B.K. (1995b) *Sintering effects on the strength of hydroxyapatite*, Biomaterials, Vol. 16, p 409-415.
- RYKALIN N.N., KUDINOV V.V. (1976) *Plasma spraying*, Journal of Pure & Applied Chemistry, vol. 48, n° 2, p 229-239.
- SALSBURY R.L. (1991) *Quality control of hydroxylapatite coatings: purity and crystallinity determinations*, Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference, Pittsburgh, PA, USA, ed. T.F. Bernecki (ASM International), p 471-473.
- SAMPATH S., HERMAN H. (1996) *Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 5, n° 4, p 445-456.
- SANTOS J.D., REIS R.L., MONTEIRO F.J., KNOWLES J.C., HASTINGS G.W. (1995) *Liquid phase sintering of hydroxyapatite by phosphates and silicates glass additions: structures and properties of the composites*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 6, p 348-352.
- SCHACKELFORD J.F. (1991) *Advanced engineering ceramics for biomedical applications*, Key Engineering Materials, vols. 56-57, p 13-22.
- SCOTT K.T., WOODHEAD J.L. (1982) *Gel-processed powders for plasma spraying*, Thin Solid Films, vol. 95, p 219-225.
- SHAREEF M.Y., MESSER P.F., VAN NOORT R. (1993) *Fabrication, characterization and fracture study of a machinable hydroxyapatite ceramic*, Biomaterials, vol. 14, n° 1, p 69-75.

SHARIVKER S.Y. (1967) *Strength of adhesion of plasma sprayed coatings to the base material*, Poroshkovaya Metallurgiya, vol. 54, N° 6, p 70-73.

SHARROCK P., BONEL G. (1992) *Colour centres in plasma-sprayed hydroxyapatite*, Biomaterials, vol. 13, n° 11, p 755-758.

SHIRKHAZADEH M. (1991) *Bioactive calcium phosphate prepared by electrodeposition*, Journal of Materials Science Letters, vol. 10, p 1415-1417.

SHIRKHAZADEH M. (1995) *Calcium phosphate coatings prepared by electrocrystallization from aqueous electrolytes*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 6, p 90-93.

SINGH R.K., QUIAN F., NAGABUSHNAM V., DAMORADAN R., MOUDGIL B.M. (1994) *Excimer laser deposition of hydroxyapatite thin films*, Biomaterials, vol. 15, n° 7, p 522-528.

SKINNER H.C.W., KITTELBERGER J.S., BEEBE R.A. (1975) *Thermal instability in synthetic hydroxyapatites*, The Journal of Physical Chemistry, vol. 79, p 2017-2019.

SMITH D.L. (1995) *Thin-film deposition*, Principles & Practice, ed. Mc Graw-Hill, p 394-400.

SOMORJAI G.A. (1994) *Introduction to surface chemistry and catalysis*, ed. John Wiley & Sons - Interscience, p 271-318.

SOUCY G. (1992) *Synthèse de poudres ultrafines de Si_3N_4 par plasma inductif*, Thèse de doctorat, Ph.D., Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 234 p.

SOUSA S.R., BARBOSA M.A. (1996) *Effect of hydroxyapatite thickness on metal ion release from Ti 6Al4V substrates*, Biomaterials, vol. 17, p 397-404.

STEFFENS H.-D., WILDEN J., DUDA T. (1994) *Thermal spraying*, Journal of High Temperature Chemical Processes, vol. 3, p 653-664.

TAGAI H., AOKI H. (1980) *Preparation of synthetic hydroxyapatite and sintering of apatite ceramics* (chapter 39), Mechanical properties of biomaterials, ed. by G.W. Hastings and D.F. Williams, John Wiley & Sons.

TANAHASHI M., KAMIYA K., SUZUKI T., NASU H. (1992) *Fibrous hydroxyapatite grown in the gel system: effects of pH of the solution on the growth rate and morphology*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 3, p 48-53.

THOMAS K. A. (1994) *Hydroxyapatite coatings*, Orthopedics, vol. 17, n° 3, p 267-278.

TONG W., CHEN J., ZHANG X. (1995) *Amorphization and recrystallization during plasma spraying of hydroxyapatite*, Biomaterials, vol. 16, n° 11, p 829-832.

TONG W., CHEN J., LI X., CAO Y., YANG Z., FENG J., ZHANG X. (1996) *Effect of particle size on molten states of starting powder and degradation of the relevant plasma-sprayed hydroxyapatite coatings*, Biomaterials, vol. 17, n° 15, p 1507-1513.

- TONINO A.J., ROMANINI L., ROSSI P., BORRONI M., GRECO F., GARCIA-AURAUJO C., GARCIA-DIHINX L., MURCIA-MAZON A., HEIN W., ANDERSON J. (1995) *Hydroxyapatite-coated hip prostheses early results from an international study*, Clinical Orthopaedics and Related Research, n° 312, p 211-225.
- TORRISI L., SETOLA R. (1993) *Thermally assisted hydroxyapatite by pulsed-laser deposition on titanium substrates*, Thin Solid Films, Vol. 227, p 32-36.
- TROMBE J.-C. (1973) *Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées et carbonatées*, Annales de Chimie, t. 8, p 251-269.
- VAN BLITTERSWIJK C.A., GROTE J.J., KUYPERS W., BLOK-VAN HOEK C.J.G., DAEMS W.Th. (1985) *Bioreactions at the tissue/hydroxyapatite interface*, Biomaterials, vol. 6, p 243-251.
- VAN MEERSSCHE M., FENEAU-DUPONT J. (1984) *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, ed. Vander, Bruxelles, p 314-318.
- VIGNOLES M., BONEL G., HOLCOMB D.W., YOUNG R.A. (1988) *Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions*, Calcified Tissue International, vol. 43, p 33-40.
- VOGEL J., RÜSSEL C., GÜNTHER G., HARTMAN P., VIZETHUM F., BERGNER N. (1996) *Characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite by ³¹P-MAS NMR and the effect of subsequent annealing*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 7, p 495-499.
- VON MALLINCKRODT D. (1987) *Les biocéramiques*, 2^{ème} Conférence Franco-Allemande Céramiques Techniques, Aix-La-Chapelle, p 179-187.
- WALTERS M.A., LEUNG Y.C., BLUMENTHAL N.C., LEGEROS R.Z., KONSKER K.A. (1990) *A Raman and infrared spectroscopic investigation of biological hydroxyapatite*, Journal of Inorganic Biochemistry, vol. 39, p 193-200.
- WARREN B.E., AVERBACH B.L. (1950) *The effect of cold work distorsion on X-ray patterns*, Journal of Applied Physics, vol. 21, p 595-599.
- WEINLAENDER M., BEUMER III J., KENNEY E.B., MOY P.K., ADAR F. (1992) *Raman microprobe investigation of the calcium phosphate phases of three commercially available plasma-flame-sprayed hydroxyapatite-coated dental implants*, Journal of Materials Science: Materials in medicine, vol. 3, p 397-401.
- WENG J., LIU X., ZHANG X., MA Z., JI X., ZYMAN Z. (1993) *Further studies on the plasma-sprayed amorphous phase in hydroxyapatite coatings and its decomposition*, Biomaterials, vol. 14, n° 8, p 578-582.
- WENG J., LIU X.-G., LI X.-D., ZHANG X.-D. (1995) *Intrinsic factors of apatite influencing its amorphization during plasma-spray coating*, Biomaterials, vol. 16, n° 1, p 39-44.

WILLIAMS D.F. (1987a) *Definitions in biomaterials*, Progress in Biomedical Engineering, vol. 4, ed. Elsevier, p 66-71.

WILLIAMS D.F. (1987b) *Review tissue-biomaterial interactions*, Journal of Materials Science, vol. 22, p 3421-3445.

WOLKE J.G.C., KLEIN C.P.A.T., de GROOT K (1990) Plasma-sprayed hydroxylapatite coatings for biomedical applications, Proceedings of the Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA, ed. T.F. Bernecki (ASM International), p 413-417.

WOLKE J.G.C., de BLIECK-HOGERVORST J.M.A., DHERT W.J.A., KLEIN C.P.A.T., de GROOT K. (1992) *Studies on the thermal spraying of apatite bioceramics*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 1, n° 1, p 75-81.

XINGDONG Z., JIYONG C., JIMING Z., JIANQING F., CHEGUEI L. (1989) *Porous hydroxyapatite granules: their synthesis, application and characterisation*, Clinical Materials, vol. 4, p 319-327.

YANG C. Y., WANG B.C., CHANG E., WU J.D. (1995a) *The influences of plasma spraying parameters on the characteristics of hydroxyapatite: a quantitative study*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 6, p 249-257.

YANG C. Y., WANG B.C., CHANG E., WU J.D. (1995b) *Bond degradation at the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V alloy interface: an in vitro study*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 6, p 258-265.

YANKEE S.J., PLETKA B.J., SALSBURY R.L., JOHNSON W.A. (1991) *Historical development of plasma sprayed hydroxylapatite biomedical coatings*, Proceeding of the IV Surface Modifications Technologies Conference, ed. T.S. Sudarshan, D.G. Bhat and M. Jeandin, The Minerals, Metals & Materials Society, p 261-270.

YANKEE S.J., PLETKA B.J. (1993) *Effect of plasma spray processing variations on particle melting and splat spreading of hydroxyapatite and alumina*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 2, n° 3, p 271-281.

YOSHIMURA M., SUDA H., OKAMOTO K., IOKU K. (1994) *Hydrothermal synthesis of biocompatible whiskers*, Journal of Materials Science, vol. 29, p 3399-3402.

YOSHINARI M., OHTSUKA Y., DÉRAND T. (1994) *Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method*, Biomaterials, vol. 15, n° 7, p 529-535.

YOUNG R.A. (1973) *Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites*, Colloques Internationaux CNRS, Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique, vol. 230, p 21-40.

YOUNG R.A. (1975) *Biological apatite vs hydroxyapatite at the atomic level*, Clinical Orthopaedic and Related Research, n° 113, p 249-262.

YOUNG R.A. (1980) *Large effects from small structural differences in apatites*, Proceeding of the 2nd International Congress on Phosphorous Compounds, Boston U.S.A., p 73-88.

YOUNG R.A., HOLCOMB D.W. (1982) *Variability of hydroxyapatite preparations*, Calcified Tissue International, vol. 34, p S17-S32.

YOUNG R.M., PFENDER E. (1989) *A novel approach for introducing particulate matter into thermal plasmas: The triple-cathode arc*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 9, n° 4, p 465-481.

YUBAO L., KLEIN C.P.A.T., DE WIJN J., VAN DE MEER S., DE GROOT K. (1994a) *Shape change and phase transition of needle-like non-stoichiometric apatite crystals*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 5, p 263-268.

YUBAO L., DE WIJN J., KLEIN C.P.A.T., VAN DE MEER S., DE GROOT K. (1994b) *Preparation and characterization of nanograde osteoapatite-like rod crystals*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 5, p 252-255.

ZHOU J., ZHANG X., CHEN J., ZENG S., de GROOT K. (1993) *High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 4, p 83-85.

ZHU R.M., LAU Y.C., PFENDER E. (1991) *Radio frequency thermal plasma chemical vapor deposition of superconducting $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ films*, Journal of Applied Physics, vol. 69, n° 5 p 3404-3406.

ZYMAN Z., WENG J., LIU X., ZHANG X., MA Z. (1993) *Amorphous phase and morphological structure of hydroxyapatite plasma coatings*, Biomaterials, vol. 14, n° 3, p 225-228.

ZYMAN Z., WENG J., LIU X., LI X., ZHANG X. (1994) *Phase and structural changes in hydroxyapatite coatings under heat treatment*, Biomaterials, vol. 15, n° 2, p 151-155.

NOMENCLATURE

c	paramètre cristallin de la structure hexagonale, [m]
c_{sp}	chaleur spécifique, [J/kg/K]
d	diamètre de particule, [m]
d_o	diamètre de l'orifice de l'atomiseur, [m]
$d_{(hkl)}$	distance interréticulaire, [nm]
D	diamètre des gouttelettes, [m]
D_o	diamètre minimum des gouttelettes, [m]
D_m	diamètre maximum des gouttelettes, [m]
$D_{eq}^{sp.}$	diamètre équivalent, [m]
F_e	facteur d'élongation
f_H	constante de Henry
GLR	rapport massique liquide/gaz
(h,k,l)	indices de Miller
$I_{(hkl)}^d$	intensité du pic de diffraction correspondant au plan (hkl)
k	conductivité thermique, [J/m.s.K]
K	facteur de proportionnalité
K_{1c}	facteur de concentration de contrainte, [MPa/m ^{1/2}]
K_{ps}	produit de solubilité
l	largeur de la particule, [m]
L	longueur de la particule, [m]
$L_{vap.}$	chaleur latente de vaporisation, [J/kg]
m_e	mobilité électrophorétique, [m/s]
\dot{m}_l	débit massique, [kg/s]
MW	masse moléculaire, [g/mole]
n	indice de croissance des grains
$n_{O.P.}$	indice d'orientation préférentielle
N	nombre de gouttelettes
N_m	nombre de molécules formant une monocouche
P	pression, [Pa]

P_o	pression de vapeur saturante, [P]
r_p	rayon du pore, [nm]
S_s	surface spécifique, [m ² /g]
SMD (ou D_{32})	diamètre moyen de Sauter, [m]
t	temps, [s]
$t_{(hkl)}$	taille des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plan (hkl), [nm]
$t_{(hkl)}^{corr}$	taille des cristallites corrigée dans la direction perpendiculaire à la famille de plan (hkl), [nm]
T	température, [K]
U_R	vitesse relative du gaz par rapport au liquide, [m/s]
v	vitesse du plasma, [m/s]
x_L	fraction massique en liquide
x_S	fraction massique en solide
Z	numéro atomique

Lettres grecques:

γ	tension de surface, [N/m]
γ_L	tension de surface du liquide, [N/m]
γ_S	tension de surface du solide, [N/m]
$\gamma_{susp.}$	tension de surface de la suspension, [N/m]
ΔH_m	chaleur latente de fusion, [kJ/mole]
$\Delta H_{subl.}$	enthalpie de sublimation, [kJ/mole]
ΔP	différence de pression, [MPa]
ΔT	intervalle de température, [K]
$\Delta\theta_{(hkl)}$	largeur à mi-hauteur du pic de diffraction relatif au plan (hkl), [rad]
$\Delta\theta_{(hkl)}^{exp}$	largeur à mi-hauteur du pic expérimental relatif au plan (hkl), [rad]
$\Delta\theta_{(hkl)}^{std}$	largeur à mi-hauteur du pic du standard relatif au plan (hkl), [rad]

ε	permittivité, [F/m]
ζ	potentiel zéta, [V]
η	efficacité de déposition, [%]
$\theta_{(hkl)}$	angle de diffraction relatif au plan (hkl), [rad]
λ	longueur d'onde du rayonnement X monochromatique, [nm]
μ_L	viscosité du liquide, [kg/m.s]
ν	nombre d'onde, [cm ⁻¹]
ρ	masse spécifique [kg/m ³]
ρ_L	masse spécifique du liquide, [kg/m ³]
ρ_s	masse spécifique du gaz, [kg/m ³]
φ	angle de mouillage, [°]
ϕ	diamètre des particules, [m]