



Physique/Solides, fluides : structure

Frittage du phosphate tricalcique

Foued Ben Ayed^{a,b,*}, Kamel Chaari^a, Jamel Bouaziz^a, Khaled Bouzouita^c

^a Laboratoire de chimie industrielle, École nationale d'ingénieurs de Sfax, BP W, 3038 Sfax, Tunisie

^b Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Sfax, BP 805, 3018 Sfax, Tunisie

^c Unité de chimie inorganique, faculté des sciences de Monastir, Tunisie

Reçu le 5 juin 2006 ; accepté après révision le 19 juillet 2006

Disponible sur Internet le 18 septembre 2006

Présenté par Jacques Villain

Résumé

Ce travail aborde l'étude du frittage du β phosphate tricalcique obtenu par voie sèche, en vue d'élaborer des matériaux denses. L'évolution de la densité du matériau fritté en fonction du temps et de la température, a été suivie. Le phosphate tricalcique présente une bonne aptitude au frittage dans le domaine de température 1200–1350 °C, ainsi des taux de densification de 92% ont pu être atteints à 1300 °C. A des températures supérieures à 1350 °C, la densification est entravée par le grossissement exagéré des grains et la formation de larges pores. La diffraction des rayons X montre en plus du β phosphate tricalcique, la présence de traces de la phase α du phosphate tricalcique et du phosphate tétracalcique. L'analyse par résonance magnétique nucléaire du solide ^{31}P illustre la présence de trois types de site tétraédrique. L'analyse thermique différentielle montre que les deux transformations allotropiques du phosphate tricalcique se produisent respectivement à 1285 et 1475 °C. **Pour citer cet article :** F. Ben Ayed et al., C. R. Physique 7 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

The sintering of tricalcium phosphate. This article investigates the sintering of β tricalcium phosphate obtained by solid state reaction, for elaboration of dense materials. The evolution of the sintered material density as a function to time and temperature has been followed. The tricalcium phosphate presents a good sinterability in the range 1200–1350 °C. Thus, a densification rate of about 92% was reached at 1300 °C. At temperature higher than 1350 °C, the densification was hindered by the grain growth and the formation of large pore. X-ray diffraction showed besides the β tricalcium phosphate, the presence of α phase traces of tricalcium phosphate and the tetracalcium phosphate. The analysis by nuclear magnetic resonance of the solid ^{31}P illustrates the presence of three types of tetrahedral site. Differentially thermal analyse shows that two phase changes of the tricalcium phosphate occurred at 1285 and 1475 °C, respectively. **To cite this article :** F. Ben Ayed et al., C. R. Physique 7 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Phosphate tricalcique ; Frittage ; Microstructure ; Densification ; Transformation allotropique ; Résonance magnétique nucléaire du solide ^{31}P

Keywords : Tricalcium phosphate; Sintering; Microstructure; Densification; Allotropic transformation; Nuclear magnetic resonance of solid ^{31}P

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : benayedfoued@yahoo.fr (F. Ben Ayed).

1. Introduction

Les phosphates de calcium, notamment l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (Hap) et le phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (Ptc), sont les plus proches des phases minérales des tissus calcifiés. Ils sont les plus utilisés en chirurgie osseuse [1–5]. Leur intérêt résulte de leur biocompatibilité et de leur possibilité de biodégradabilité [6–15]. La plupart des travaux déjà réalisés sur le frittage du Ptc utilisent comme matière première une poudre de formule $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ [15]. Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier le frittage du phosphate tricalcique préparé par réaction à l'état solide à partir du carbonate de calcium [CaCO_3] et du di-ammonium hydrogénophosphate [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$].

2. Protocole expérimental

2.1. Préparation et caractérisation de la poudre du phosphate tricalcique

Le phosphate tricalcique a été synthétisé par réaction à l'état solide à partir du carbonate de calcium (Aldrich, pureté : 99%) et du di-ammonium hydrogénophosphate (Merck, pureté : 99%), suivant la réaction :



Les réactifs, en quantités stoechiométriques, ont été broyés dans un mortier d'agate pendant 60 min en présence d'acétone. Ils ont subi ensuite une succession de broyages et de calcinations à 900 °C. La fin de la réaction a été déterminée par le test à la phénolphthaléine [9].

Les diffractogrammes ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre Seiefert XRD 3000 TT. Le rayonnement utilisé est produit par une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie K_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Les phases cristallines ont été identifiées par référence aux fichiers JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard). L'analyse des échantillons par rayons X a été effectuée avant polissage. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans le domaine de fréquence 4000–400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type Perkin–Elmer FTIR 783 à transformée de Fourier. Les échantillons dispersés dans du bromure de potassium (KBr) pur et sec ont été mis en forme par pressage uniaxial.

Les mesures de la surface spécifique ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de type Micromeritics ASAP 2010 suivant la méthode Brunauer, Emmet et Teller en utilisant l'azote comme adsorbat [16]. La répartition granulométrique a été déterminée à l'aide d'un sédiographe Micromeritics 5000.

L'appareil utilisé pour l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie est de type Setaram DTA-TG 92. Le chauffage a été réalisé avec une vitesse de 10 °C min^{-1} . La masse du Ptc utilisée est de 100 mg. Le produit de référence est le corindon. Le retrait linéaire a été suivi à l'aide d'un dilatomètre de type Adamel DI 24. La vitesse de montée en température est de 10 °C min^{-1} . Le phosphore (^{31}P) du phosphate tricalcique a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide à l'aide d'un appareil BRUKER 300WB. La référence utilisée est l'acide phosphorique.

2.2. Densification et caractérisation des échantillons

Après broyage et homogénéisation, les échantillons ont été mis en forme par pressage uniaxial (150 MPa) sous forme de pastille de 13 mm de diamètre et 4 mm environ d'épaisseur. A cru, leur densité relative est de l'ordre de 50% de la densité théorique (3,07 g cm^{-3}).

La densification des échantillons a été réalisée dans un four vertical à des températures comprises entre 1000 et 1475 °C pour des temps du palier isotherme variables. La montée en température a été effectuée avec la même vitesse que celle utilisée pour la dilatométrie. Après un temps de palier variant de 30 à 420 min, la température a été ramenée à l'ambiante avec une vitesse de 20 °C min^{-1} . Les densités apparentes ont été obtenues par pesée et mesure directe des dimensions des pastilles au palmer de précision, avant et après traitement thermique. L'incertitude de mesure sur la valeur du taux de densification est d'environ 1%.

Après frittage, les échantillons ont été aussi analysés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage (PHILIPS XL 30). Pour suivre quantitativement le grossissement des grains par MEB, les faces des pastilles sont polies. Afin d'assurer une bonne conduction électronique, les échantillons ont été métallisés à l'or.

3. Résultats

3.1. Caractérisation de la poudre synthétisée

Le diffractogramme de la poudre obtenue, représenté sur la Fig. 1, est en accord avec le fichier JCPDS (fiche N° : 9-169). Il ne renferme aucune raie autre que celles du β phosphate tricalcique. Toutefois, il n'est pas exclu que la poudre initiale contienne d'autres phases qui se trouvent en quantité trop faible pour être détectée par les rayons X. Le test à la phénolphtaléine, négatif, indique que la poudre ne renferme pas de chaux.

Le spectre infrarouge de la poudre synthétisée du Ptc est donné sur la Fig. 2. Les bandes observées vers (550, 600, 925, 975, 1050 et 1125 cm^{-1}) caractérisent le groupement PO_4^{3-} . Ces bandes sont proches de celle publiées dans la littérature [10]. Le spectre comporte d'autres bandes qui sont attribuées de la façon suivante :

- les bandes détectées à 725, 1200 et 1225 cm^{-1} caractérisent la présence de pyrophosphate de calcium ($\beta\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) [11], sa non détection par les rayons X serait liée probablement à sa faible quantité ;
- les bandes détectées à 3450 et 1640 cm^{-1} sont relatives à l'eau d'hydratation.

Sur le spectre RMN-MAS du solide ^{31}P de la poudre initiale du Ptc (Fig. 3), apparaît un pic intense vers 0,17 ppm, un épaulement vers 1,19 ppm et un autre pic moins intense vers 4,75 ppm, qui sont attribués aux phosphores de trois types de sites tétraédriques Q^1 . Sur le même spectre, on observe un pic d'intensité faible vers 7,8 ppm relatif au phosphore (^{31}P) de pyrophosphate de calcium, ce dernier présent dans la poudre initiale du Ptc en tant qu'impureté. Ce résultat confirme bien celui de l'analyse infrarouge.

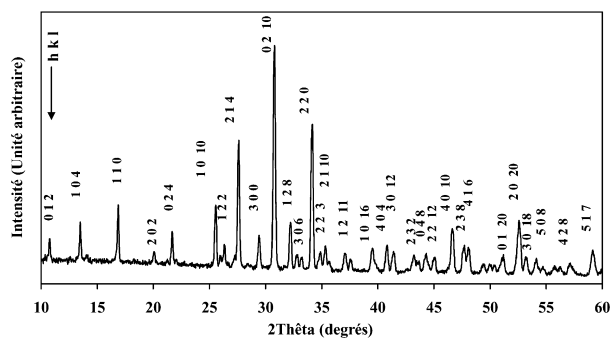


Fig. 1. Diffractogramme des rayons X de la poudre du β Ptc.

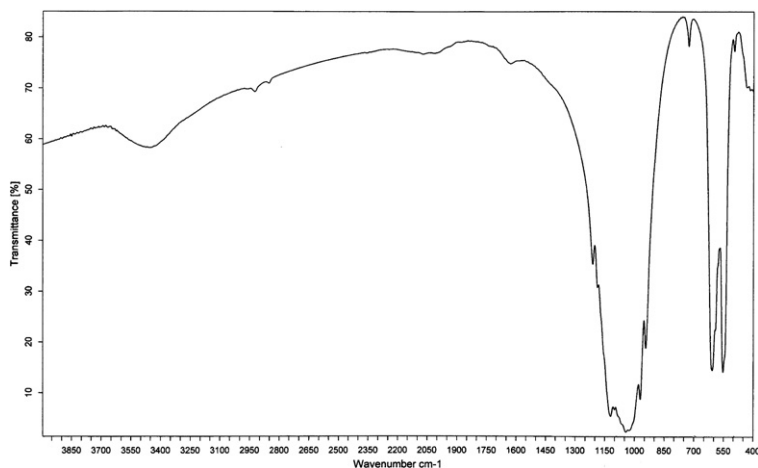


Fig. 2. Spectre IR de la poudre du β Ptc.

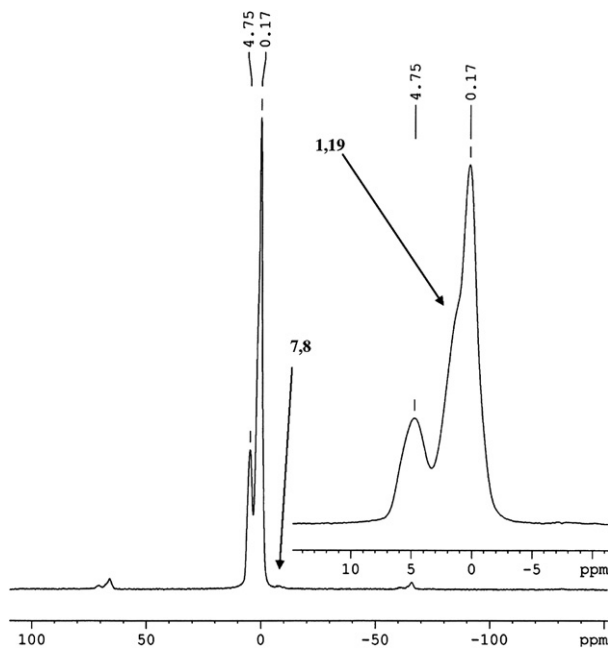


Fig. 3. Spectre RMN-MAS solide du ^{31}P de la poudre initiale du Ptc.

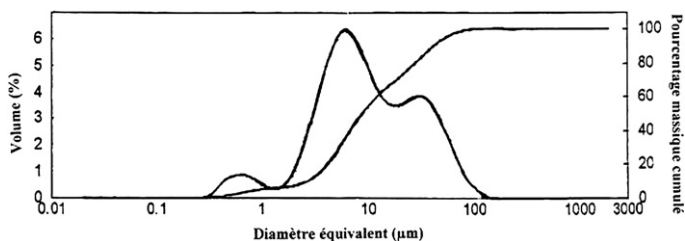


Fig. 4. Courbe de répartition granulométrique de la poudre du β Ptc.

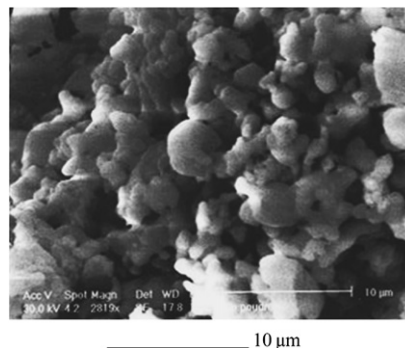


Fig. 5. Micrographie de la poudre du β Ptc préparée.

La surface spécifique de la poudre obtenue, déterminée selon la méthode B.E.T. [16], est de $1,13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le diamètre moyen équivalent des particules élémentaires (d), supposées sphériques, est déduit de la surface spécifique à l'aide de la relation (1), est de $1,7 \mu\text{m}$.

$$d = 6/S \cdot \rho \quad (1)$$

où ρ est masse volumique du β Ptc, et S , la surface spécifique de la poudre.

La courbe de la Fig. 4, reproduisant la répartition granulométrique de la poudre synthétisée, montre que celle-ci est constituée de trois types de population de particules : fines ($0,6 \mu\text{m}$), moyennes ($6 \mu\text{m}$) et d'autres relativement grosses ($20 \mu\text{m}$). Le diamètre moyen des grains (D_{50}) est de l'ordre de $9 \mu\text{m}$, valeur très supérieure à celle déduite de la surface spécifique ($1,7 \mu\text{m}$). La différence est probablement due à la présence d'agglomérats qui sont mal dispersés lors de l'étude de la répartition granulométrique. La micrographie de la Fig. 5 confirme l'hétérogénéité de la poudre.

Les thermogrammes du Ptc sont représentés sur la Fig. 6. La perte de masse de l'ordre de $0,16\%$, est relative au départ de l'eau adsorbée (Fig. 6(a)). La courbe d'analyse thermique différentielle comporte deux pics endothermiques (Fig. 6(b)). Le premier vers 1285°C est relatif à la transformation allotropique du Ptc (β en α), alors que le deuxième apparaissant à 1475°C est du à la transformation allotropique du Ptc (α en α'), comme il a été déjà avancé

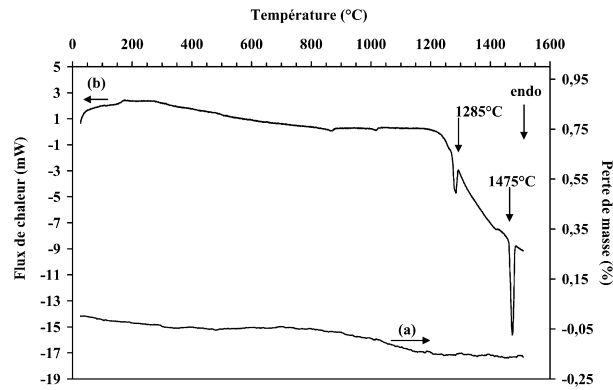


Fig. 6. Thermogrammes d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermogravimétrique du Ptc.

[12–15,17–20]. D'après Destainville et al. la transformation du β Ptc en α se produit à 1150 °C [15]. Schmitt [17] et Monma et al. [12] ont montré que le β Ptc se transforme en phase α quand il est traité au dessus de 1200 °C. Alors que Layrolle et al. [13] et Albuquerque et al. [5,18] ont rapporté que cette transformation ne se produit qu'à partir de 1300 °C.

3.2. Densification du phosphate tricalcique

La Fig. 7 montre que le retrait linéaire se produit à partir de 1050 °C et se poursuit jusqu'à 1300 °C. La vitesse de densification maximum, correspondant au point d'inflexion de la courbe, est obtenue à 1200 °C environ. Dans l'intervalle 1050–1350 °C, le retrait linéaire est de l'ordre de 20%. À 1285 °C, on observe un changement de la vitesse de retrait qui est dû à la transformation allotropique du Ptc (β en α).

La variation du taux de densification en fonction de la température est représentée sur la Fig. 8. On constate que le taux de densification, faible à 1000 °C (58,6%), augmente avec la température pour atteindre 89,4% à 1230 °C. Il est de l'ordre de 91,1% à 1350 °C. Au-delà de cette température, la densité relative chute de façon significative. À 1440 °C, les pastilles sont collées à la nacelle et présentent un léger gonflement.

L'observation au microscope électronique à balayage sur fractures d'échantillons frittés corrobore l'évolution de la densité. En effet, aux basses températures, les échantillons sont très poreux (Fig. 9(a)); à 1180 °C, la densité a augmenté, toutefois certains grains sont fissurés (Fig. 9(b)). A 1300 °C, la densification du matériau s'est traduite par une réduction importante de la porosité (Fig. 9(c)). Aux températures supérieures à 1350 °C, on note une modification totale de la microstructure. Celle-ci présente une porosité importante sous forme de macropores et elle est parcourue par de nombreuses fissures (Fig. 9(d)). D'autres observations par MEB ont été réalisées sur les faces des pastilles pour les mêmes échantillons (Fig. 10). Il ressort de cette étude qu'entre les deux températures 1070 et 1180 °C, on observe un grossissement de grains, la taille moyenne passe de 1 à 5 μ m (Figs. 10(a), (b)). Pour les échantillons traités à 1300

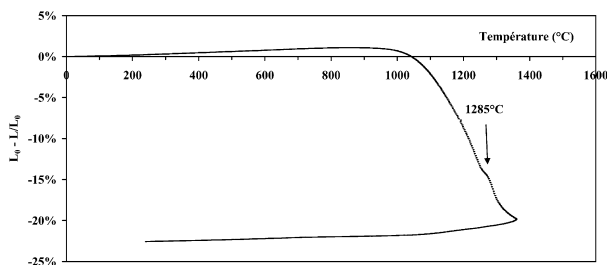


Fig. 7. Courbe dilatométrique de la poudre du Ptc.

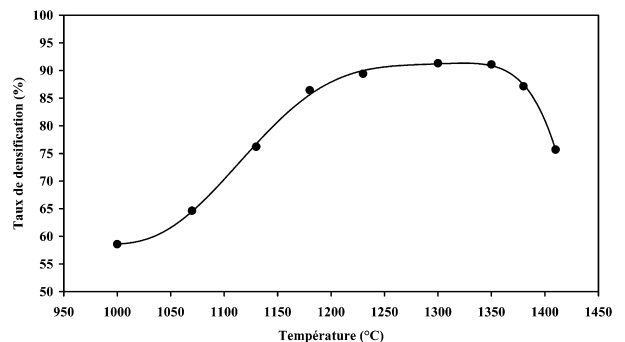


Fig. 8. Evolution du taux de densification du Ptc en fonction de la température.

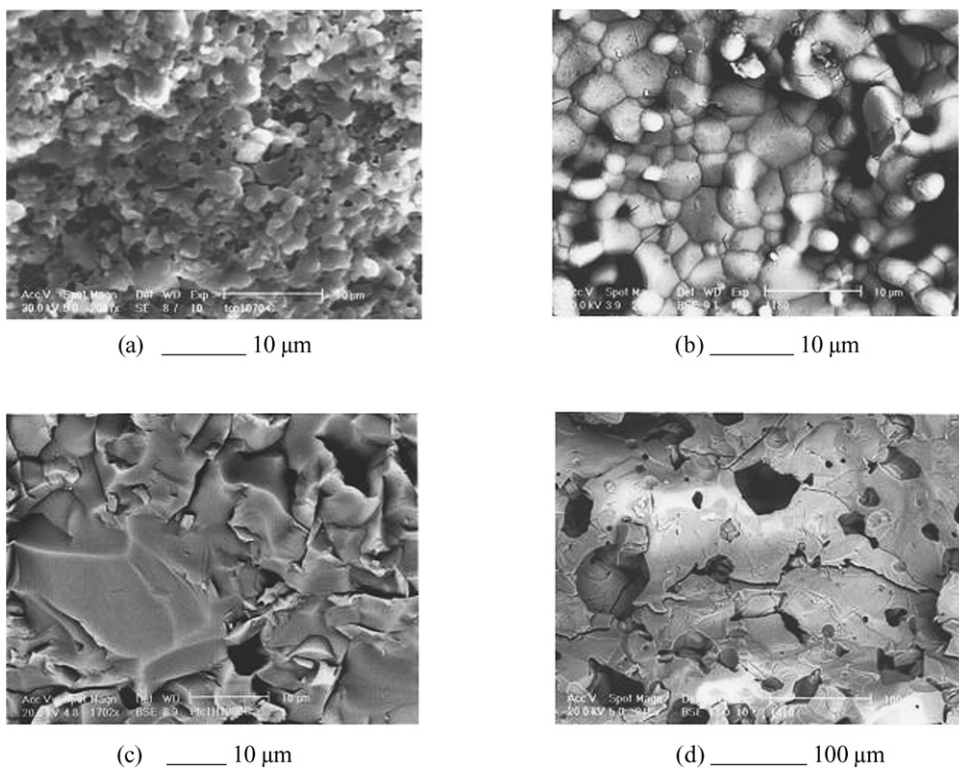


Fig. 9. Micrographies du Ptc (fracture) fritté pendant une heure à : (a) 1070 °C, (b) 1180 °C, (c) 1300 °C, (d) 1410 °C.

et 1410 °C, on remarque un grossissement exagéré des grains (Figs. 10(c), (d)). La microstructure de la Fig. 10(d) confirme les observations réalisées sur fractures. En effet, on remarque une modification de la microstructure et on observe une porosité sous forme de macropores.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons frittés pendant une heure à des températures inférieures à 1350 °C ne révèle que la présence du β Ptc (Figs. 11(a), (b)). Le diffractogramme d'échantillons traités à 1440 °C comporte en plus de ceux relatifs au β Ptc, des pics de faible intensité correspondant à la phase α du Ptc (Fiche JCPDS N° 9-348), des pics relatifs au phosphate tétracalcique $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ (Ptèc) (Fiche JCPDS N° 5-1137) et à CaO (Fiche JCPDS N° 37-1497) (Fig. 11(c)). La présence de ce dernier composé a été aussi confirmée par le test à la phénolphtaléine. Toutefois, la coloration rose n'apparaît qu'après plusieurs jours, ce qui indique que la quantité formée est très faible. A la température de la deuxième transformation allotropique du Ptc (1475 °C), le spectre des rayons X d'un échantillon fritté pendant sept heures montre la présence de la nouvelle phase α du Ptc (Fig. 12(a)). Pour un échantillon fritté à la première température de la transformation allotropique (1285 °C) pendant la même durée de frittage (7 heures), on observe seulement la phase du β Ptc et l'absence de la phase α du Ptc (Fig. 12(b)).

L'allure des spectres RMN-MAS du solide ^{31}P des échantillons du Ptc frittés à des températures différentes (1300 et 1410 °C) est presque conservée (Figs. 13 et 14). En effet, on observe des pics vers 0,18 ; 1,19 et 4,75 ppm qui sont relatifs au phosphore du Ptc alors que le pic vers 7,8 ppm relatif au phosphore du pyrophosphate est disparu sous l'effet de l'augmentation de la température. Sur le spectre RMN-MAS du solide ^{31}P de la Fig. 15 relatif à un échantillon fritté à 1285 °C pendant 7 heures apparaît les mêmes pics que ceux de la poudre initiale. Tandis que le spectre RMN-MAS du phosphore d'un échantillon fritté à la deuxième température de la transformation allotropique du Ptc (1475 °C) pendant la même durée, illustre un pic intense vers 1,46 et un autre moins intense vers 4,67 ppm (Fig. 16).

Les spectres infrarouges des échantillons frittés à différentes températures, présentés dans la Fig. 17, restent pratiquement identiques à ceux des échantillons non frittés. La seule différence réside dans le déplacement léger de la bande située à 725 cm^{-1} vers les fréquences plus élevées à 750 cm^{-1} sous l'effet de l'augmentation de la tempéra-

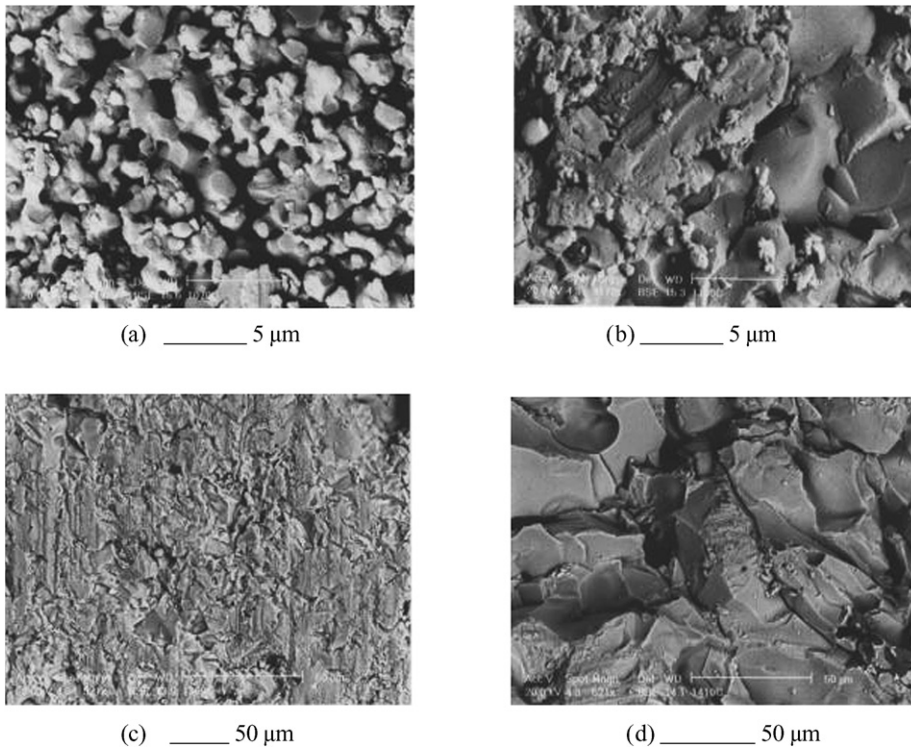


Fig. 10. Micrographies du Ptc (face) fritté pendant une heure à : (a) 1070 °C, (b) 1180 °C, (c) 1300 °C, (d) 1410 °C.

Tableau 1

Evolution du taux de densification du Ptc en fonction de la durée du palier isotherme (1300 °C)

Temps (minutes)	Taux de densification (%)
0	54
30	92
60	91,3
90	91
120	90,8
180	89,6

ture de frittage. Ce résultat est confirmé par S. Somrani lors de leur étude thermodynamique portant sur la synthèse et la caractérisation de chloroapatite et chlorohydroxyapatite [11]. En effet, elle montre que la bande caractérisant le pyrophosphate de calcium, se déplace légèrement vers les fréquences plus élevées en fonction de la température.

L'étude de l'évolution du taux de densification en fonction de la durée du palier isotherme, réalisée à 1300 °C, montre que le maximum de densité (92%) est atteint après trente minutes de traitement thermique. Pour des paliers plus longs, une légère diminution de la densité relative est observée (Tableau 1). Aucune évolution de la nature du produit n'a été détectée par diffraction des rayons X ou le test à la phénolphtaléine.

4. Discussion

Les résultats obtenus montrent que le Ptc présente une bonne aptitude au frittage dans le domaine de températures 1200–1350 °C. Aux températures inférieures à 1350 °C, le frittage naturel est possible et conduit à des biocéramiques denses. A ces températures, le grossissement des grains modéré, permet une bonne densification du matériau (Figs. 9(c), 10(c)). En effet, des taux de densification de l'ordre de 92% de la densité théorique ont été obtenus. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Varma et al. qui ont étudié un Ptc préparé par voie douce [21]. Après

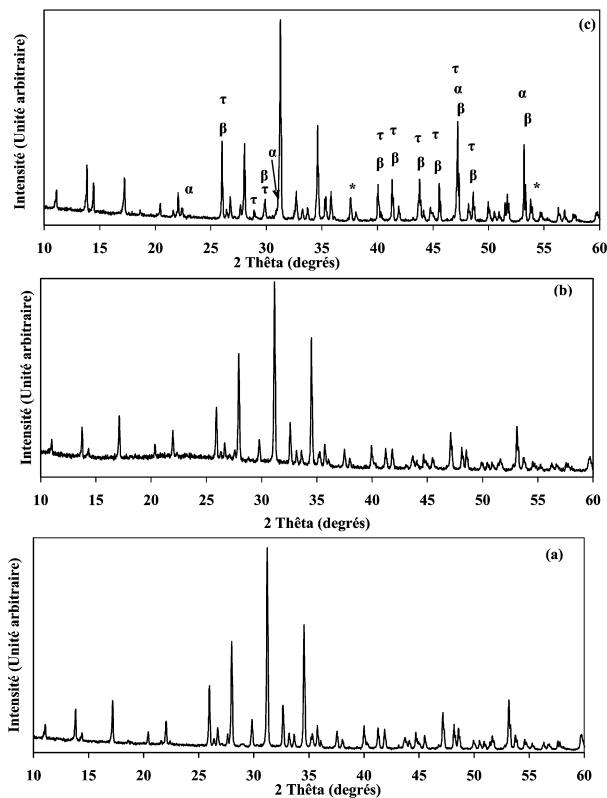


Fig. 11. Diffractogrammes des rayons X du Ptc fritté pendant une heure à : (a) 1230 °C, (b) 1300 °C, (c) 1440 °C (β : β Ptc ; α : α Ptc ; τ : Pt ϵ c ; * : CaO).

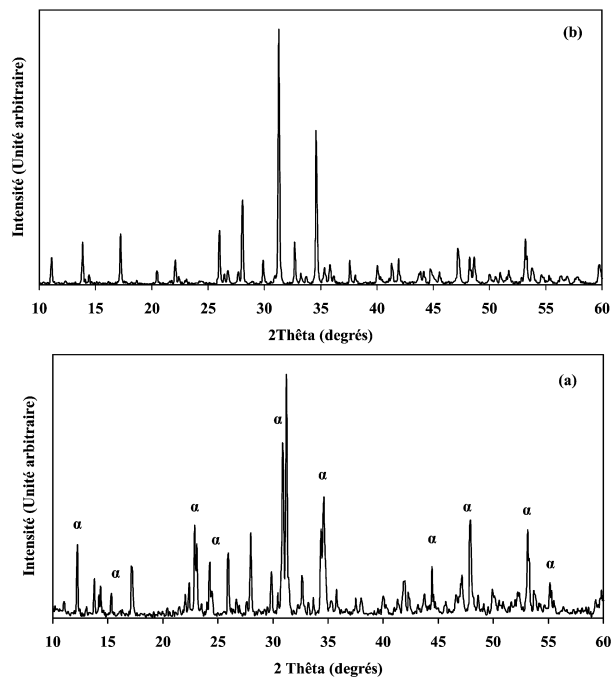


Fig. 12. Diffractogrammes des rayons X du Ptc fritté pendant sept heures à : (a) 1475 °C, (b) 1285 °C (α : α Ptc).

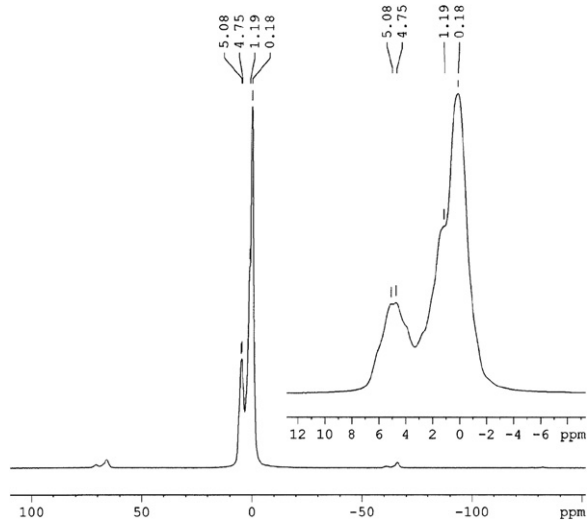


Fig. 13. Spectre RMN-MAS solide du ^{31}P du Ptc fritté pendant une heure à 1300 °C.

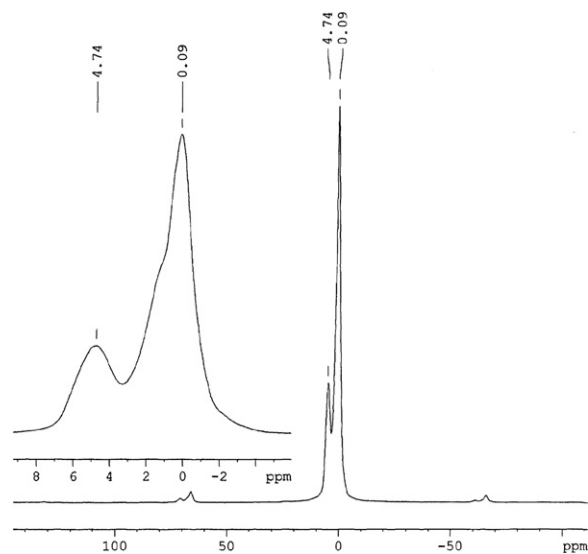


Fig. 14. Spectre RMN-MAS solide du ^{31}P du Ptc fritté pendant une heure à 1410 °C.

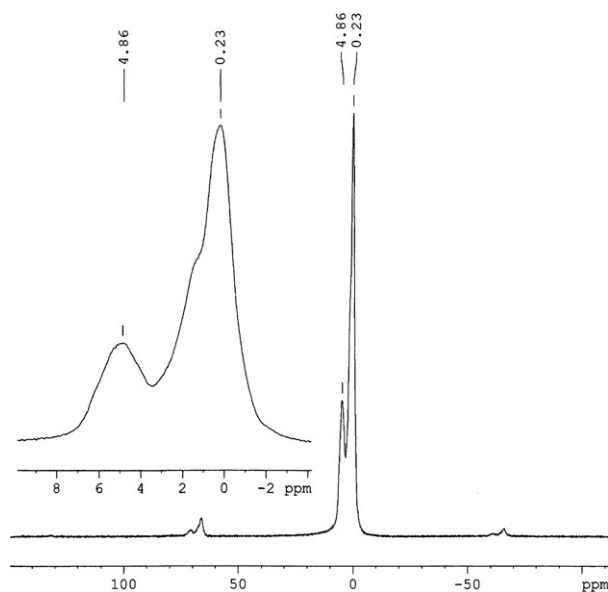


Fig. 15. Spectre RMN-MAS solide du ^{31}P du Ptc fritté pendant sept heures à 1285 °C.

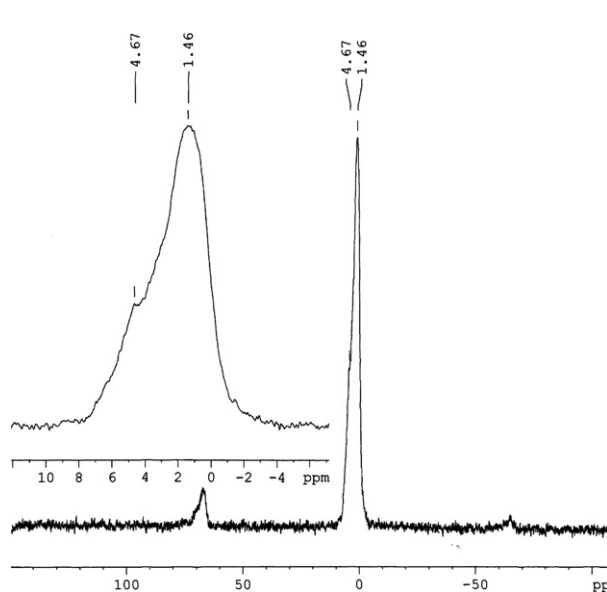


Fig. 16. Spectre RMN-MAS solide du ^{31}P du Ptc fritté pendant sept heures à 1475 °C.

frittage, l'analyse par diffraction des rayons X montre que la poudre du Ptc est constituée seulement de la phase β . L'analyse thermique différentielle montre que la transformation allotropique β - α se produit à 1285 °C. La non détection de la phase α par diffraction des rayons X est sûrement due à sa faible quantité. Ces résultats sont en accord avec la littérature [17].

Aux températures supérieures à 1350 °C, la densification est entravée par le grossissement exagéré des grains et la formation d'une porosité intragranulaire importante. Par ailleurs, au cours du refroidissement, la variation de volume consécutive à la transformation allotropique du phosphate tricalcique induit des contraintes résiduelles responsables de la formation de nombreuses fissures fragilisant le matériau. Les analyses par diffraction des rayons X montrent la présence de la phase α du Ptc après un temps de frittage de sept heures à 1475 °C. Mais Destainville et al. ont rapporté que la transformation α en α' est observée à 1450 °C [15]. Benaqqa a indiqué que les phases α et α' sont instables et non détectables par analyse des rayons X pour des durées de frittage faible [19].

Le spectre RMN-MAS du solide du ^{31}P de la poudre du Ptc révèle trois pics. Ce résultat est confirmé par Yashima et al. [22]. En effet, ils montrent que les atomes du phosphore du Ptc sont localisés dans trois sites cristallographiques différents : $\text{P}_{(1)}\text{O}_4$, $\text{P}_{(2)}\text{O}_4$, $\text{P}_{(3)}\text{O}_4$ dont la longueur de liaison P-O est de l'ordre de 1,6 Å et l'angle O-P-O varie selon le site et la position de l'atome du phosphore dans le Ptc. Le spectre RMN-MAS du ^{31}P des échantillons frittés à 1300 °C (Fig. 13) montre qu'il y a eu un changement au niveau de la distribution des liaisons P-O des composés du Ptc. Dans la région du pic relatif au Ptc à 4,75 ppm apparaît d'autres pics faibles en particulier à 5,08 ppm. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation du désordre en fonction de la montée en température de 900 à 1300 °C et l'apparition d'une distribution de sites du phosphore dans la structure, comme il a été mentionné par Belot et al. dans leur étude portant sur les aérogels de silice [23]. Dans le spectre RMN-MAS solide du ^{31}P d'un échantillon fritté à 1475 °C pendant 7 heures (Fig. 16), on observe l'apparition d'autres pics faibles vers 4,67 ppm. Ce résultat peut être expliqué par l'apparition des germes de la nouvelle phase α du Ptc et par la suite modification du système cristallin qui induit un changement de la nature de la liaison phosphore-oxygène.

L'ensemble des résultats obtenus permet de déterminer les conditions optimales de densification du Ptc. En effet, une température de 1300 °C et un temps de 30 min sont considérés comme les meilleures conditions de frittage. La chute des taux de densification du Ptc à des températures supérieures à 1350 °C, est attribuée au moins en partie à la transformation allotropique du Ptc, comme il a été rapporté par Ryn et al. [24]. Des observations en microscopie électronique à balayage nous ont permis, d'expliquer la chute de la densité relative du Ptc par un changement complet de la microstructure. Cependant, malgré les nombreux résultats présentés par les différents auteurs [12–15,17–21,24], le frittage du Ptc et ces transformations (β - α - α') ne sont pas complètement identifiées. Ce résultat peut être expliqué

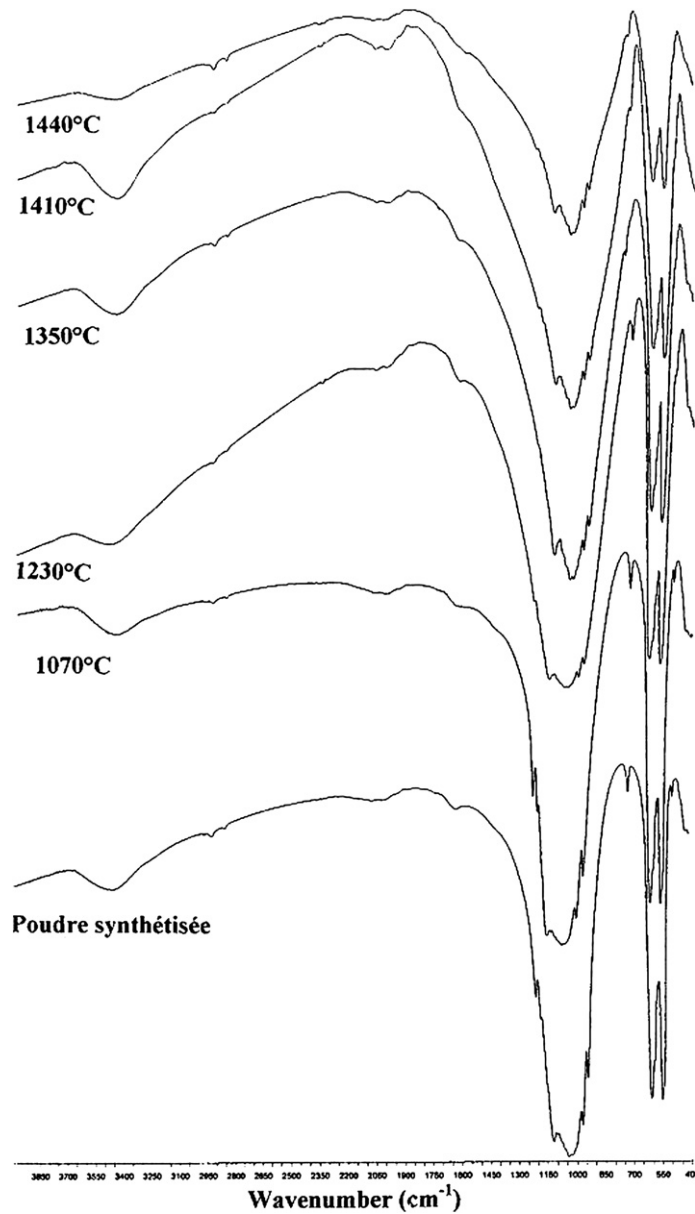


Fig. 17. Spectres IR du Ptc fritté pendant une heure à différentes températures.

par les divers modes de préparation de la poudre initiale et les différents cycles de frittage. En effet, les propriétés des matériaux denses dépendent, pour une même composition chimique, du mode de préparation de la poudre initiale, de la température de calcination et du cycle de frittage.

5. Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude du frittage du phosphate tricalcique en vue d'élaborer des biocéramiques denses. Les paramètres de frittage (température et temps de palier) ont été étudiés pour définir les conditions optimales de frittage. La poudre a été synthétisée par voie sèche. L'expérimentation réalisée dans le domaine de température 1000–1475 °C a montré que le Ptc présente une bonne aptitude au frittage dans l'intervalle 1200–1350 °C. En effet, un taux de densification égale à 92% a été atteint à 1300 °C et un palier isotherme de trente minutes. Aux températures supérieures à 1350 °C, la densification est entravée par le grossissement exagéré des grains et la formation de larges pores.

Références

- [1] R. LeGeros, in: *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*, vol. 5, Karger, New York, USA, 1991, p. 15.
- [2] L.L. Hench, J. Wilson, in: *An Introduction to Bioceramics*, vol. 1, first ed., World Scientific, Gainesville, USA, 1993, p. 154.
- [3] J.D. Santos, R.L. Reis, F.J. Monteiro, J.C. Knowles, G.W. Hastings, *J. Mater. Sci.: Mat. Med.* 6 (1995) 348.
- [4] M.H. Prado Da Silva, A.F. Lemos, J.M.F. Ferreira, J.D. Santos, *J. Non-Cryst. Sol.* 304 (2002) 286.
- [5] J.S.V. Albuquerque, J.V. Ferreira Neto, J.I.L. Almeida Jr., D.O. Lima, R.E.F.Q. Nogueira, M.H. Prado da Silva, *Key Engng. Mater.* 240 (2003) 23.
- [6] F. Mark, P.W. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.* 12 (75) (1992) 3401–3407.
- [7] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 131.
- [8] A.F. Lemos, J.M.F. Ferreira, *Mater. Sci. Engng.* 11 (2000) 35.
- [9] A. Ben Cherifa, Thèse de spécialité, Université de Tunis, Tunisie, 1988.
- [10] J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatite and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.
- [11] S. Somrani, Thèse de spécialité, Université de Tunis, Tunisie, 1990.
- [12] H. Monma, M. Goto, *Yogyokokaiski* 10 (1983) 473–475.
- [13] P. Layrolle, A. Ito, T. Tateishi, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (6) (1998) 1421–1428.
- [14] Siva Rama Krishna, C.K. Chaitanya, S.K. Seshadriand, T.S. Sampath Kumar, *Trends Biomater. Artif. Organs* 16 (1) (2002) 15–17.
- [15] A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assolant, E. Labore, *Matter. Chem. Phys.* 80 (2003) 269–277.
- [16] S. Brunauer, P.H. Emmet, J. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [17] M. Schmitt, Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphate de calcium, Thèse, Université de Nantes, France, 2000.
- [18] J.S.V. Albuquerque, R.E.F.Q. Nogueira, J.V. Ferreira Neto, J.I.L. Almeida Jr., D.O. Lima, M.H. Prado Da Silva, *Key Engng. Mater.* 254–256 (2003).
- [19] C. Benaqqa, Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique, Thèse, INSA, Lyon, France, 2003.
- [20] C.X. Wang, X. Zhou, M. Wang, *Mater. Characterization* 52 (2004) 301–307.
- [21] H.K. Varma, S. Sureshababu, *Mater. Lett.* 49 (2001) 83–85.
- [22] M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, *J. Solid State Chem.* 175 (2003) 272–277.
- [23] V. Belot, R.J.P. Corriu, Dv. Leclercq, Ph. Muti, A. Vioux, *J. Polym. Sci.* 30 (1992) 613.
- [24] H.S. Ryn, H.J. Youn, K.S. Houng, B.S. Chang, C.K. Lee, S.S. Chung, *Biomaterials* 23 (2002) 909–914.