

N° d'ordre : 2228

# THÈSE

Présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

Ecole doctorale : Matériaux-Structures-Mécanique

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Par **Mihai BANU**

## **MISE EN FORME D'APATITES NANOCRISTALLINES : CERAMIQUES ET CIMENTS**

Soutenue le 10 juin 2005 devant le jury composé de :

M. E. BRES	<i>Professeur</i> Université Science et Technologie, Lille	Président
M. E CHAMPION	<i>Professeur</i> Université de Limoges	Rapporteur
M. A. TOFIGHI	<i>Directeur de Recherche et Développement</i> ETEX CORPORATION, Boston, USA	Rapporteur
M. C. REY	<i>Professeur</i> Institut National Polytechnique, Toulouse	Directeur de thèse
M <sup>me</sup> . C. COMBES	<i>Maître de conférences</i> Institut National Polytechnique, Toulouse	Membre

*A ma famille*

# **REMERCIEMENTS**

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisées au sein de l'Equipe Physico-Chimie des Phosphates, du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET) de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Christian Rey, professeur à l'ENSIACET, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour m'avoir encadré, pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il m'a apporté, pour la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ces années. Grâce à vous j'ai beaucoup appris.

Monsieur E. BRES, Professeur à l'Université Science et Technologie, Lille, a accepté de présider ce jury de thèse. Qu'il reçoive ici mes vifs remerciements.

Que Monsieur E CHAMPION, Professeur à Université de Limoges, trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux en acceptant de participer au jury en tant que rapporteur.

Je remercie Monsieur A. TOFIGHI, Directeur de Recherche et Développement à ETEX Corporation, pour sa collaboration et les conseils dont il m'a fait bénéficier au cours des nombreuses discussions, et pour avoir bien voulu se joindre à ce jury en tant que rapporteur.

Je tiens à assurer de ma profonde gratitude Madame C. COMBES, Maître de conférences à l'Institut National Polytechnique de Toulouse pour la gentillesse dont elle a toujours fait preuve à mon égard, ainsi que pour ses précieux conseils et son soutien constant.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur Gérard Dechambre, Assistant Ingénieur au CNRS, pour sa précieuse collaboration et ses nombreux conseils scientifiques, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Je voudrais exprimer toute mon amitié à tous les membres du laboratoire (actuels et anciens) pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur collaboration, leur soutien, l'esprit d'équipe et la joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux : Anas, Anne, Anne Cécile, Benoît, Cédric, Christophe, Diane, Dominique, Françoise, Frédéric,

---

Gaby, Georgiana, Ingrid, Jasmine, Monsieur Jean-Louis Lacout, Monsieur Lebugle, Lilian, Maité, Madame Michèle Frèche, Olivier, Sophie, Stéphanie(s), Stéphane....

# **RESUMES**

## **MISE EN FORME D'APATITES NANOCRISTALLINES : CERAMIQUES ET CIMENTS**

Les céramiques et les ciments phosphocalciques sont des biomatériaux de plus en plus utilisés en chirurgie osseuse. Ce mémoire traite d'une part, de la mise en forme de ces céramiques par des procédés à basse température et d'autre part, de la conversion du phosphate amorphe en phosphate apatitique. Il comporte trois parties.

La première partie est une description des principales caractéristiques physico-chimiques des phosphates de calcium et de certains produits industriels dérivés tels que les céramiques et les ciments phosphocalciques.

La deuxième partie est consacrée à la préparation de céramiques à base d'apatite nanocristallines non-stoechiométriques. Différentes voies sont explorées; notamment la compaction simple et le frittage naturel à différentes températures, et une nouvelle méthode est proposée : la compression uni-axiale à basse température. Cette méthode conduit à des céramiques massives formées d'apatite nanocristalline douées de bonnes propriétés mécaniques en compression. Les modifications chimiques de la surface des nanocristaux peuvent altérer les conditions de frittage et les propriétés des céramiques obtenues.

La troisième partie porte sur l'influence de plusieurs facteurs sur la transformation du phosphate amorphe en apatite. Cette réaction est à la base de la prise de ciments phosphocalciques commercialisés par la société ETEX. Parmi les différents facteurs étudiés (rapport solide/solution, préchauffage, présence d'inhibiteurs de croissance cristalline, force ionique de la phase aqueuse) seul le rapport solide/solution ne semble pas avoir d'influence notable.

Mots Clés : Phosphates de Calcium, Apatites mal cristallisées, Céramiques Massives, Phosphate de Calcium Amorphe, Hydrolyse.

---

## SHAPING OF APATITE NANOCRYSTALS: CERAMICS AND CEMENTS

Calcium phosphate ceramics and cements are increasingly used in bone surgery. This manuscript reports firstly shaping of nanocrystalline Ca-P using low temperature processes and secondly the setting process of a mineral cement based on amorphous calcium phosphate. After a general presentation of the main physicochemical properties of the calcium phosphates and of current ceramics and cements, different preparations of nanocrystalline apatites in aqueous media are described and trials of ceramisation have been carried out: mainly simple compaction and natural sintering at different temperatures and very low temperature uniaxial compression. This last method was found to preserve the nanocrystalline character of the Ca-P apatite and to produce ceramics with a high compressive strength. Optimal sintering conditions and the properties of the resulting ceramics were shown to be affected by the chemical modifications of the nanocrystal surface.

Several factors affecting the setting of amorphous calcium phosphate – based cements commercialized by ETEX Corporation have also been investigated. The conversion of the amorphous phase into apatite has been shown to be responsible for the setting of phosphocalcium cements. Among the different factors studied (solid/solution ratio, pre-heating, presence of crystal growth inhibitors, ionic strength of the aqueous phase) only the solid/solution ratio seems to have no noteworthy influence.

Key words: Calcium Phosphates, Poorly Crystallized Apatites, Bulk Ceramic, Amorphous Calcium Phosphate, Hydrolysis.

---



# **SOMMAIRE**

---

# SOMMAIRE

<b>GLOSSAIRE .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>3</b>
<b>I- CHAPITRE I : GENERALITES .....</b>	<b>5</b>
<b>I-1- Les phosphates de calcium .....</b>	<b>5</b>
I-1-1- Les phosphates dicalciques .....	7
I-1-1-1- Le phosphate dicalcique dihydraté (DCPD ou brushite).....	7
I-1-1-2- Le phosphate dicalcique anhydre (DCPA ou monétite).....	9
I-1-1-3- Les pyrophosphates de calcium .....	10
I-1-2- Les phosphates octocalciques .....	14
I-1-2-1- Le phosphate octocalcique triclinique.....	14
I-1-2-2- Le phosphate octocalcique apatitique .....	17
I-1-2-3- Le phosphate octocalcique amorphe.....	19
I-1-3- Le phosphate tricalcique .....	19
I-1-3-1- Les phosphates tricalciques amorphes (ACP).....	19
I-1-3-1-1- Préparation du phosphate de calcium amorphe .....	20
I-1-3-1-1-1- Préparation par voie humide .....	20
I-1-3-1-1-2- Préparation par voie sèche .....	21
I-1-3-1-2- Structure de l'ACP .....	22
I-1-3-1-3- Propriétés de l'ACP .....	24
I-1-3-2- Le phosphate tricalcique apatitique .....	26
I-1-3-3- Le phosphate tricalcique de type $\alpha$ et $\beta$ .....	28
I-1-3-3-1- Le phosphate tricalcique $\beta$ .....	28
I-1-3-3-2- Le phosphate tricalcique $\alpha$ .....	30
I-1-4- L'hydroxyapatite .....	31
I-1-4-1- LES APATITES NON-STOECHIOMETRIQUES – LA MATURATION.....	36
I-1-4-2- Formation de l'HAP .....	38
<b>I-2- Les ceramiques phosphocalciques .....</b>	<b>40</b>

---

<b>I-3- Les ciments phosphocalciques.....</b>	<b>45</b>
<b>II- CHAPITRE II : MISE EN FORME DE CERAMIQUES MASSIVES.....</b>	<b>49</b>
<b>II-1- Essais de compaction a froid .....</b>	<b>52</b>
II-1-1- Synthèse et caractérisation de la poudre de départ.....	52
II-1-1-1- Analyse chimique.....	53
II-1-1-2- Diffraction des rayons X.....	53
II-1-1-3- Microscopie électronique à transmission.....	56
II-1-1-4- Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier .....	57
II-1-1-5- Analyse thermo-gravimétrique.....	59
II-1-1-6- B.E.T. ....	60
II-1-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues.....	61
II-1-2-1- Compaction.....	61
II-1-2-2- Morphologie des pastilles obtenues .....	61
II-1-2-3- Diffraction des rayons X et Spectroscopie Infrarouge .....	62
II-1-2-4- Propriétés mécaniques - Résistance à la compression axiale .....	62
<b>II-2- Essais de céramisation à très basses température (50 et 100 °C).....</b>	<b>63</b>
II-2-1- Caractéristiques de la poudre de départ.....	63
II-2-2- Essais de compaction .....	63
II-2-3- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues.....	64
II-2-3-1- Morphologie des pastilles obtenues .....	64
II-2-3-2- Propriétés mécaniques des échantillons .....	64
II-2-3-3- Diffraction des rayons X.....	65
II-2-3-4- Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	66
<b>II-3- Frittage naturel des PCA à haute température (1000 et 1100 °C).....</b>	<b>68</b>
II-3-1- Traitement thermique des poudres de PCA.....	68
II-3-2- Frittage naturel des « verts » obtenus à partir des poudres calcinées jusqu'à 600°C.....	69
II-3-2-1- Caractéristiques des poudres de départ.....	69
II-3-2-1-1- Analyse chimique .....	69
II-3-2-1-2- Diffraction des rayons X .....	70
II-3-2-1-3- Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.....	71
II-3-2-1-4- B.E.T.....	72
II-3-2-2- Essais de compaction .....	72
II-3-2-2-1- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues.....	73
II-3-2-2-1-1- Morphologie des pastilles obtenues .....	73
II-3-2-2-1-2- Diffraction des rayons X .....	74
II-3-2-2-1-3- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier .....	75

---

---

II-3-2-2-1-4- Propriétés mécaniques - Résistance à la compression axiale.....	75
II-3-3- Frittage naturel à 1000 et 1100°C des « verts » obtenus à partir des poudres ayant subi un traitement thermique jusqu'à 1000°C.....	77
II-3-3-1- Caractéristiques des poudres de départ.....	77
II-3-3-1-1- Diffraction des rayons X.....	77
II-3-3-1-2- Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.....	78
II-3-3-1-3- B.E.T.....	78
II-3-3-2- Essais de compaction.....	79
II-3-3-2-1- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues.....	80
II-3-3-2-1-1- Morphologie des pastilles obtenues.....	80
II-3-3-2-1-2- Diffraction des rayons X et FTIR.....	81
II-3-3-2-1-3- Microscopie électronique à balayage.....	81
II-3-3-2-1-4- Propriétés mécaniques - Résistance à la compression axiale.....	83
<b>II-4- Essais de compaction et de ceramisation à très basse température d'un ACP.....</b>	<b>84</b>
II-4-1- Caractéristiques de la poudre de départ.....	85
II-4-1-1- Analyse chimique.....	85
II-4-1-2- Diffraction des rayons X.....	85
II-4-1-3- Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.....	86
II-4-1-4- Analyse thermo-gravimétrique.....	87
II-4-1-5- BET.....	87
II-4-1-6- Essais de compaction.....	87
II-4-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues.....	88
II-4-2-1- Morphologie des pastilles obtenues.....	88
II-4-2-2- Analyse chimique, Diffraction des rayons X et Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	88
II-4-2-3- Propriétés mécaniques.....	89
<b>II-5- Discussion – Essais de compaction et de frittage naturel.....</b>	<b>90</b>
<b>II-6- Pressage a chaud.....</b>	<b>93</b>
II-6-1- Pressage à chaud à basse température d'une PCA.....	94
II-6-1-1- Caractéristiques de la poudre de départ.....	94
II-6-1-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues.....	94
II-6-1-2-1- Morphologie des pastilles obtenues.....	94
II-6-1-2-2- Diffraction des rayons X.....	95
II-6-1-2-3- Spectroscopie infrarouge.....	96
II-6-1-2-4- Propriétés mécaniques – Résistance à la compression axiale.....	97
II-6-1-2-5- Observation en Microscopie électronique à balayage.....	98
II-6-2- Pressage à chaud à basse température des PCA modifiées en surface.....	100

---

II-6-2-1- Pressage à chaud à basse température des PCA enrichies en surface avec des ions $\text{HPO}_4^{2-}$ .....	100
II-6-2-1-1- Caractéristiques de la poudre de départ .....	100
II-6-2-1-1-1- Diffraction des rayons X .....	100
II-6-2-1-1-2- Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	102
II-6-2-1-1-3- B.E.T. ....	103
II-6-2-1-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues .....	104
II-6-2-1-2-1- Morphologie des pastilles obtenues .....	104
II-6-2-1-2-2- Diffraction des rayons X .....	105
II-6-2-1-2-3- Spectroscopie infrarouge .....	105
II-6-2-1-2-4- Propriétés mécaniques – Résistance à la compression axiale .....	106
II-6-2-1-2-5- Observations par microscopie électronique à balayage .....	107
II-6-2-2- Pressage à chaud à basse température des PCA précipité en présence d'ions $\text{Mg}^{2+}$ ..	108
II-6-2-2-1- Caractéristiques de la poudre de départ .....	108
II-6-2-2-1-1- Analyse chimique .....	109
II-6-2-2-1-2- Diffraction des rayons X .....	109
II-6-2-2-1-3- Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	110
II-6-2-2-1-4- Analyse thermo-gravimétrique .....	111
II-6-2-2-1-5- BET .....	112
II-6-2-2-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues .....	112
II-6-2-2-2-1- Morphologie des pastilles obtenues .....	112
II-6-2-2-2-2- Diffraction des rayons X .....	113
II-6-2-2-2-3- Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	114
II-6-2-2-2-4- Propriétés mécaniques – Résistance à la compression .....	115
II-6-2-2-2-5- Observations au MEB .....	116
II-6-3- Discussion – Pressage à chaud à basse température .....	118
II-6-3-1- Décomposition des apatites nanocristallines à basse température et sous pression. .	118
II-6-3-2- Frittage à basse température .....	120
II-6-3-3- Origine des propriétés mécaniques .....	121
<b>II-7- Perspectives .....</b>	<b>122</b>
<b>III- CHAPITRE III : HYDROLYSE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE AMORPHE ET DE LA BRUSHITE .....</b>	<b>123</b>
<b>III-1- Le Ciment Alpha-BSM .....</b>	<b>123</b>
<b>III-2- Introduction .....</b>	<b>124</b>
III-2-1- Difficultés liées à la caractérisation de l'ACP .....	124
III-2-2- Détermination de la proportion de phase amorphe .....	125

---

---

<b>III-3- Etude de la conversion de l'ACP en apatite deficiente .....</b>	<b>128</b>
III-3-1- Etude thermodynamique de l'hydrolyse du phosphate amorphe en apatite .....	129
III-3-2- Etude du phosphate tricalcique amorphe en suspension de fort rapport solide / solution..	131
III-3-2-1- Hydrolyse d'un phosphate tricalcique amorphe lyophilisé non calciné .....	131
III-3-2-1-1- Procédure expérimentale .....	131
III-3-2-1-2- Résultats.....	132
III-3-2-2- Hydrolyse d'un amorphe lyophilisé calciné avec des rapports liquide / solide variables .....	135
III-3-2-2-1- Procédure expérimentale .....	135
III-3-2-2-2- Résultats.....	135
III-3-2-3- Hydrolyse d'un phosphate amorphe calciné à 450°C et broyé avec des rapports liquide / solide variables .....	138
III-3-2-3-1- Procédure expérimentale .....	138
III-3-2-3-2- Résultats.....	138
III-3-2-4- Hydrolyse d'un amorphe carbonaté.....	140
III-3-2-4-1- Hydrolyse d'un amorphe carbonaté non broyé .....	141
III-3-2-4-1-1- Procédure expérimentale .....	141
III-3-2-4-1-2- Résultats.....	141
III-3-2-4-2- Hydrolyse d'un amorphe carbonaté broyé .....	142
III-3-2-4-2-1- Procédure expérimentale .....	142
III-3-2-4-2-2- Résultats.....	142
III-3-2-5- Hydrolyse en présence d'ions Na <sup>+</sup> d'un amorphe calciné avec un rapport liquide / solide = 0,8 ml×g <sup>-1</sup> .....	144
III-3-2-5-1- Procédure expérimentale .....	144
III-3-2-5-2- Résultats.....	144
<b>III-4- Etude de la BRUSHITE.....</b>	<b>147</b>
<b>III-5- Discussion.....</b>	<b>149</b>
<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>151</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>153</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>173</b>

---

# **GLOSSAIRE**

## GLOSSAIRE

ACP	(Amorphous Calcium Phosphate) Phosphate de calcium Amorphe
AED	Analyse Enthalpique Différentielle
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
Biomatériaux	Matériaux destinés à être implantés dans des tissus vivants
Bioactivité	Propriété de certains matériaux de favoriser les processus biologiques de réparation tissulaire
CAP	Apatite carbonatée
DCPD	(Di-Calcium Phosphate Dihydrate) Phosphate dicalcique dihydraté, aussi appelé brushite
D CPA	(Di-Calcium Phosphate Anhydrous) Phosphate dicalcique anhydre, aussi appelé monétite
DRX	Diffraction des Rayons X
HAP	Hydroxyapatite
OCP	(Octacalcium Phosphate) Phosphate octacalcique



OAP	Oxyapatite
Ostéoconduction	Capacité de certains matériaux à favoriser la repousse osseuse lorsqu'ils sont au contact d'un os
PCA	(Poorly Crystallized Apatite) Apatite déficiente en ions $\text{Ca}^{2+}$
PSD	(Plasma spray deposition) Deposition plasma

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les tissus durs jouent un rôle majeur dans l'organisation et la structuration des tissus mous et leur protection, ils permettent par ailleurs la mobilité et la nutrition et constituent parfois des organes de défense ou d'attaque. Outre ces fonctions, ils ont gardé leurs propriétés originelles de réservoir d'ions minéraux indispensables à la vie et participent activement à l'homéostasie. On comprend que la réparation des fonctions défaillantes de ces tissus soit d'une importance majeure pour la qualité et la durée de vie.

L'utilisation de matériaux artificiels pour la réparation des tissus durs fait partie des plus anciennes tentatives de développement de biomatériaux. Larrey fut le premier à utiliser le plâtre de Paris pour la réparation osseuse, mais c'est surtout le développement de la prothèse de hanche par Charnley qui a déterminé l'avènement d'un nouveau secteur d'activité : les biomatériaux. Les premiers succès obtenus dans ce domaine et la généralisation des systèmes d'assurance maladie ont permis un développement considérable de ce nouveau secteur et l'établissement de nouvelles techniques chirurgicales (remplacement de valves cardiaques, de vaisseaux sanguins, guides pour la repousse nerveuse, prothèse mammaires, etc.). Le domaine des biomatériaux est aujourd'hui en plein essor et les premiers matériaux issus d'autres domaines d'activités et parfois peu adaptés à une utilisation comme biomatériaux, sont progressivement remplacés par des matériaux spécialement conçus pour cette fonction.

Les phosphates de calcium se sont imposés depuis une vingtaine d'années dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique et ont montré des propriétés intéressantes de bioactivité et d'ostéoconduction.

Parmi les phosphates de calcium, les apatites jouent un rôle primordial dans les processus biologiques puisqu'elles constituent la partie minérale des tissus calcifiés des vertébrés. Ces composés possèdent de nombreuses propriétés chimiques qui ont été utilisées par la nature pour adapter les tissus à leur fonction et peuvent conférer aux biomatériaux des caractéristiques intéressantes. Ainsi la non-stœchiométrie, qui permet de moduler la solubilité des apatites, est régulée par divers organismes et elle peut être utilisée dans les biomatériaux pour moduler la vitesse de dégradation. Il a été montré, en outre, que les apatites pouvaient avoir à leur surface une couche hydratée, (environnements non-apatitiques [Rey 1995]) comportant des ions minéraux très facilement mobilisables, leur conférant une très grande réactivité.

Les environnements non-apatitiques semblent impliqués dans les propriétés de réservoir d'ions des os et ils pourraient participer aux processus de régulation de la teneur en ions minéraux des fluides biologiques (homéostasie) [Neuman 1956 ; Hina 1996].

Il semble possible d'exploiter les propriétés de surface et la réactivité de telles apatites nanocristallines dans le domaine des matériaux, notamment dans des processus de mise en forme à basse température. Ce travail est consacré, en partie, à la mise en forme d'apatites nanocristallines et non-stœchiométriques notamment à basse température. La deuxième partie est consacrée à l'étude des réactions chimiques impliquées dans des ciments biomimétiques conduisant à des apatites analogues au minéral osseux. ( $\alpha$ -BSM, commercialisé par la société américaine ETEX).

# **Chapitre I**

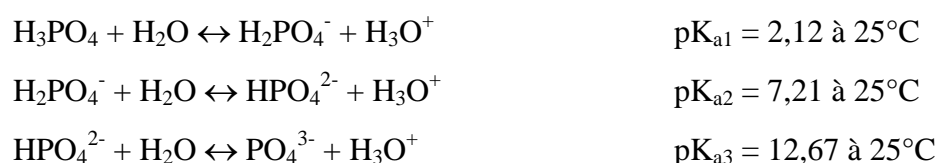
## **Généralités**

## I- CHAPITRE I : GENERALITES

Cette partie est consacrée à des rappels bibliographiques concernant les phosphates de calcium et leurs intérêts dans le domaine des matériaux. Nous détaillerons plus particulièrement les propriétés et les caractéristiques physico-chimiques de deux formes de ces composés qui sont utilisées dans ce travail : les apatites et le phosphate de calcium amorphe. Enfin, nous présenterons quelques généralités sur les céramiques et les ciments phosphocalciques et leurs applications en tant que biomatériaux dans la substitution osseuse.

### I-1- LES PHOSPHATES DE CALCIUM

Les sels de calcium de l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) présentent diverses compositions chimiques et des structures cristallines très variées. La majorité des orthophosphates de calcium, répertoriés dans le tableau I-1, sont des sels qui résultent de la neutralisation des différentes acidités de l'acide phosphorique par l'oxyde de calcium. Il existe par ailleurs des phosphates mixtes tels la whitlockite, l'OCP ou l'apatite pouvant à la fois contenir des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Il est aussi possible d'obtenir des composés plus basiques comme l'hydroxyapatite et l'orthophosphate tétracalcique (TTCP). Les équations de réactions acido-basiques suivantes représentent les neutralisations successives des différentes acidités de l'acide orthophosphorique :



Le tableau I-1 regroupe les différents orthophosphates de calcium que comprend le système  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ , avec leur rapport atomique Ca/P. Ces composés correspondent soit à des phases cristallines particulières identifiées par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge soit à des phases amorphes.

**Tableau I-1** : Les différents orthophosphates de calcium

Orthophosphates de calcium	Formule chimique	Abréviation	Rapport Ca/P
Phosphate monocalcique			
<i>anhydre</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0,50
<i>monohydraté</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	MPCM	0,50
Phosphate dicalcique			
<i>anhydre (monétite)</i>	$\text{CaHPO}_4$	DCPA	1,00
<i>dihydraté (brushite)</i>	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Phosphate octocalcique			
<i>triclinique</i>	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
<i>apatitique</i>	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	1,33
<i>amorphe</i>	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique			
<i><math>\alpha</math> ou <math>\beta</math></i>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP( $\alpha, \beta$ )	1,50
<i>apatitique</i>	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	1,50
<i>amorphe</i>	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique*			
<i>stœchiométrique</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
<i>non-stœchiométrique</i>	$(\text{Ca}_{10-x}\square_x)((\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x)((\text{OH})_{2-x}\square_x)$	PCA	1,33-1,67
Phosphate tétracalcique			
	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

Nous allons tout d'abord présenter les plus importantes caractéristiques physico-chimiques des phosphates de calcium insolubles classés par ordre croissant de leur rapport Ca/P, c'est à dire : les phosphates dicalciques, les phosphates octocalciques, les phosphates tricalciques, et enfin l'hydroxyapatite.

### ***I-1-1- Les phosphates dicalciques***

Il existe deux formes de phosphates dicalciques qui ont rapport Ca/P égal à 1 :

- le phosphate dicalcique dihydraté, (DCPD ou brushite) de formule  $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  et ;
- le sel anhydre (DCPA ou monétite), de formule  $\text{CaHPO}_4$ .

#### ***I-1-1-1- Le phosphate dicalcique dihydraté (DCPD ou brushite)***

Le DCPD peut être obtenu en milieu aqueux soit par neutralisation de l'acide phosphorique par la chaux [St Pierre 1955], soit par double décomposition d'un sel de calcium et d'un sel de phosphate [Jensen 1953].

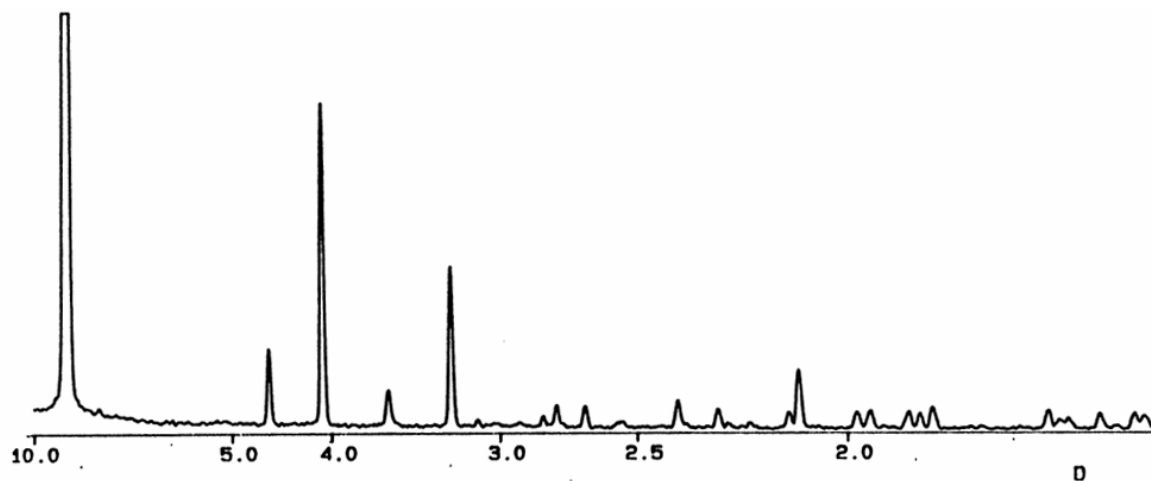
La structure cristalline de ce composé a été déterminée par Jones [Jones 1962] par diffraction des rayons X et par Curry [Curry 1971] à l'aide de la diffraction des neutrons. Le DCPD cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial : Ia). Ses paramètres cristallographiques sont :

$$\underline{a} = 5,812 \text{ \AA}, \quad \underline{b} = 15,180 \text{ \AA}, \quad \underline{c} = 6,239 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 116^\circ 25'.$$

La brushite se compose d'un arrangement en feuillets ondulés de composition  $\text{CaHPO}_4$  normaux à l'axe b, et liés entre eux par des molécules d'eau. Les cristaux de DCPD se présentent généralement en plaquettes et parfois en aiguilles [LeGeros 1991].

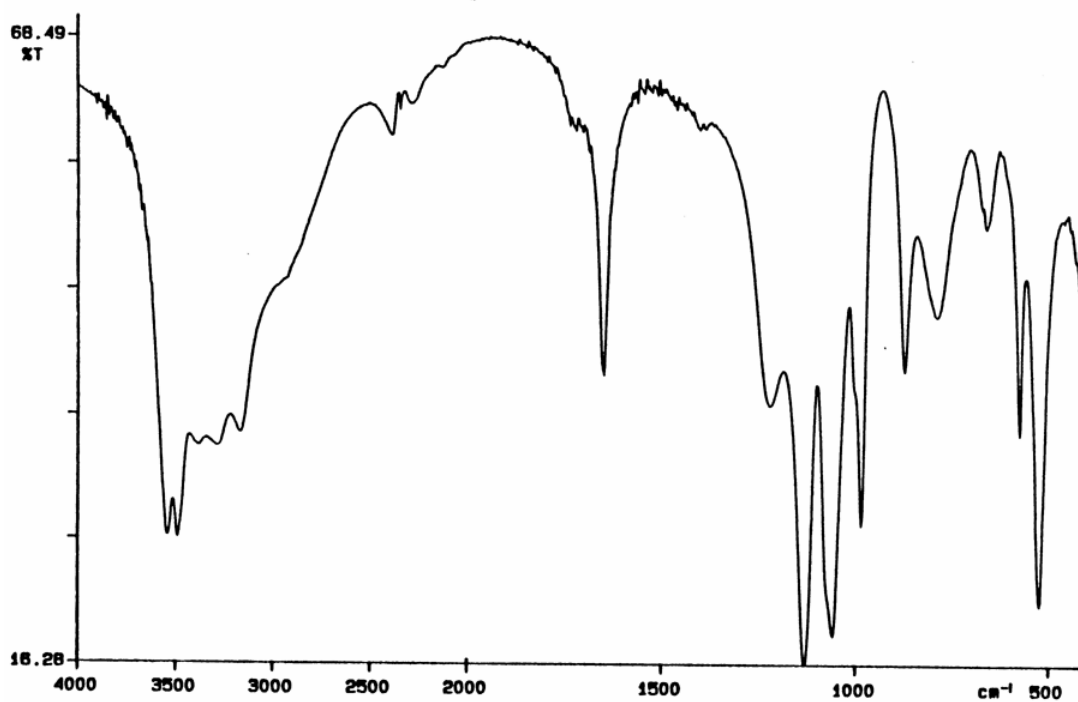
Le diagramme de rayons X (JCPDS n°11-293) est reporté sur la figure I-1. Il est à noter que la brushite a tendance à donner facilement des échantillons texturés en raison de la morphologie dominante des cristaux (plaquettes).





**Figure I-1 :** Diagramme de DRX du DCPD

Le spectre infrarouge du DCPD [Berry 1967] est présenté sur la figure I-2.



**Figure I-2 :** Spectre IR du DCPD

### I-1-1-2- Le phosphate dicalcique anhydre (DCPA ou monétite)

Le DCPA (ou monétite) peut être obtenu par neutralisation [Mooney 1961], par double décomposition [Smith 1955 ; Frèche 1989] ou encore par décomposition thermique du DCPD (chauffage à 180°C).

La monétite cristallise dans la structure triclinique (groupe spatial :  $P-1$ ) [Catti 1980]. Les paramètres cristallins sont les suivants (JCPDS n°9-80) :

$$\underline{a} = 6,906 \text{ \AA} ; \underline{b} = 8,577 \text{ \AA} ; \underline{c} = 6,634 \text{ \AA} ; \alpha = 93,99^\circ ; \beta = 91,50^\circ ; \gamma = 127,6^\circ$$

Le diagramme de DRX de la monétite (JCPDS n°9-80) est reporté sur la figure I-3.

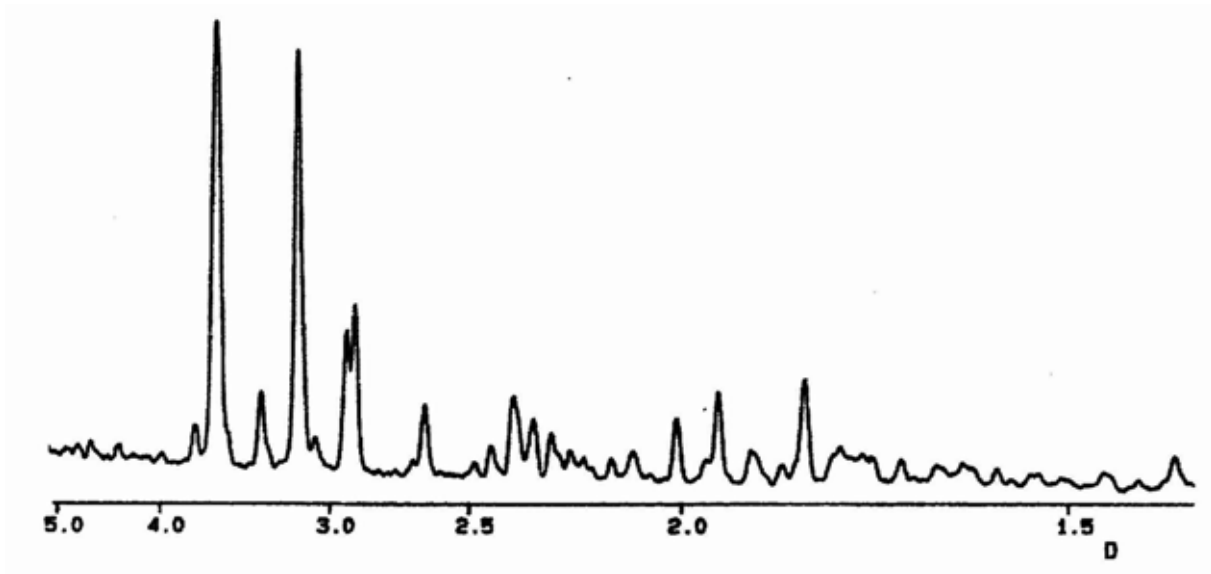


Figure I-3 : Diagramme de DRX du DCPA

Le spectre infrarouge du DCPA [Casciani 1980] est reporté sur la figure I-4.

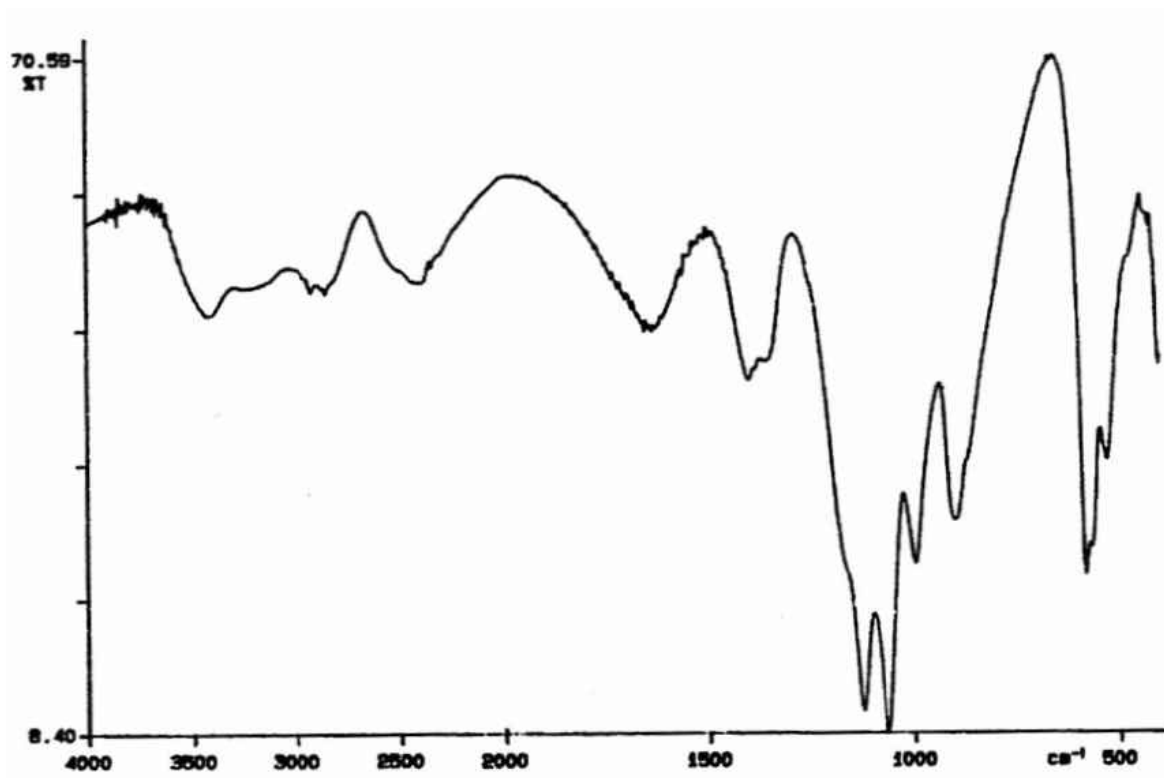
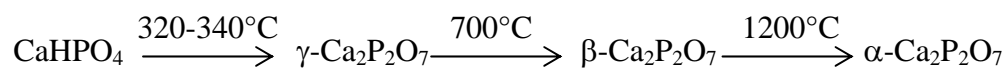


Figure I-4 : Spectre IR du DCPA

### I-1-1-3- Les pyrophosphates de calcium

Les pyrophosphates de calcium  $\gamma$ ,  $\beta$  ou  $\alpha$  proviennent de la condensation de phosphates dicalciques, en particulier de la monétite ( $\text{CaHPO}_4$ ).

Ils sont obtenus par chauffage de la monétite :



Nous avons représentés dans les figures I-5 et I-6 le diagramme de diffraction des rayons X (JCPDS n°17-499) et le spectre infrarouge du  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

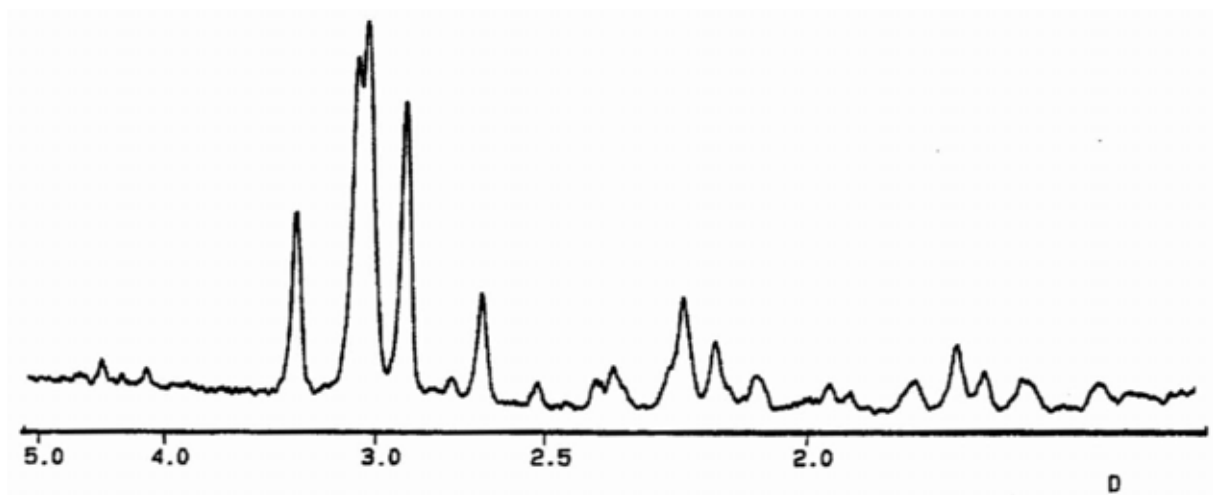


Figure I-5 : Diagramme de diffraction des rayons X de  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

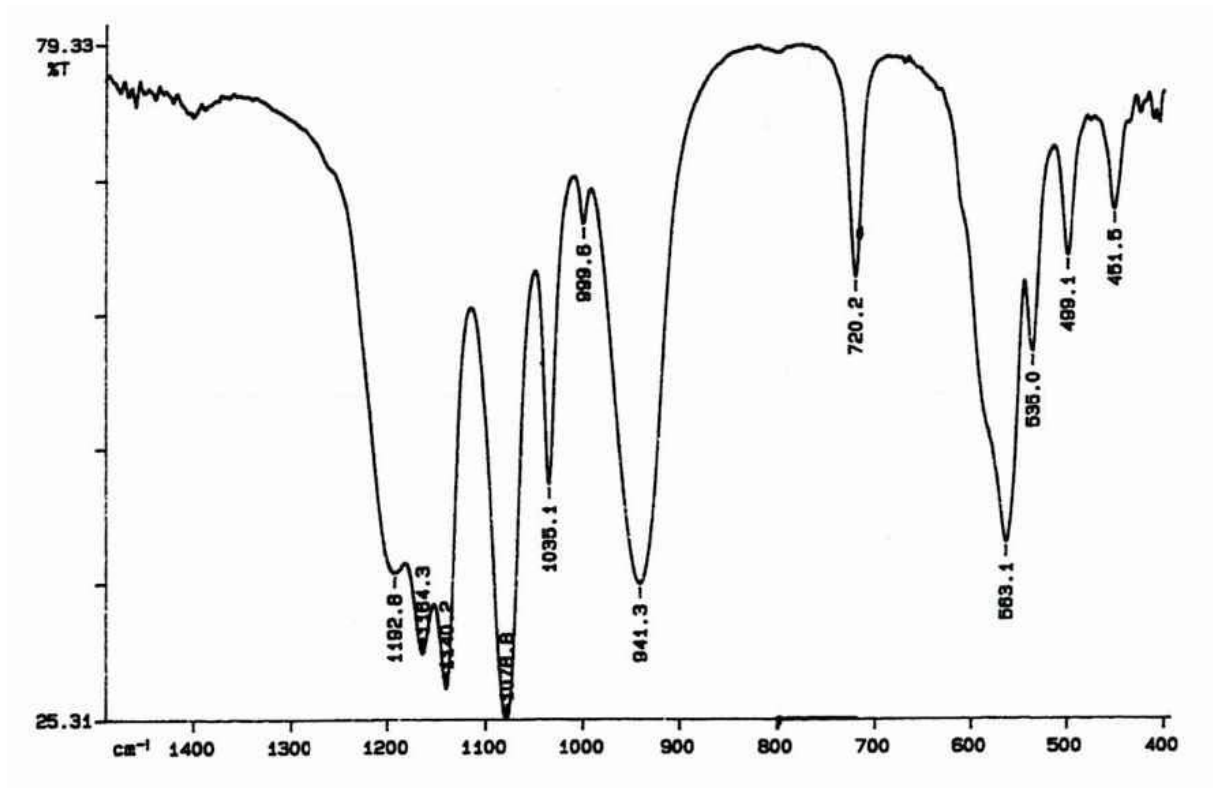


Figure I-6 : Spectre infrarouge de  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Le pyrophosphate  $\beta$  cristallise dans le système quadratique (groupe spatial :  $P4_1$ ) [Webb 1966]. Les paramètres cristallins (JCPDS n°33-297) sont les suivants :

$$a = b = 6,684 \text{ \AA} ; \text{ et } c = 24,144 \text{ \AA}$$

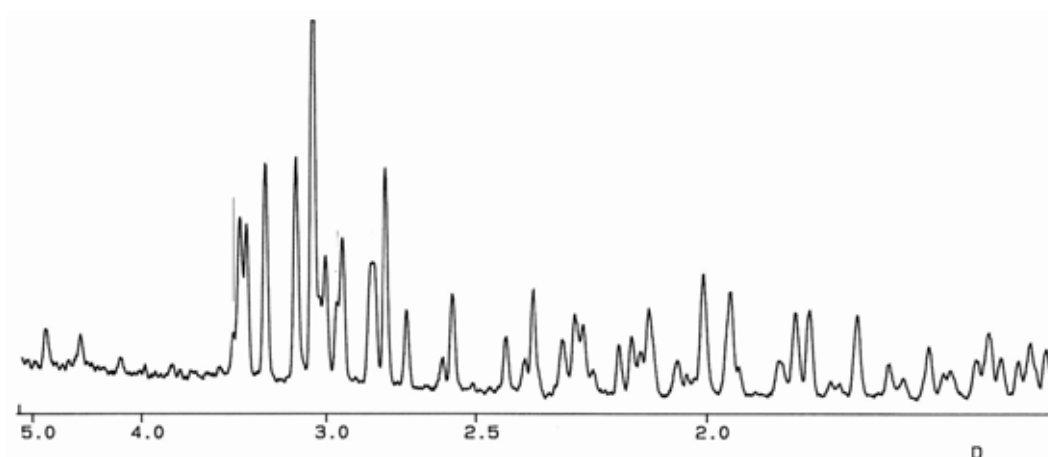


Figure I-7 : Diagramme de diffraction des rayons X de  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

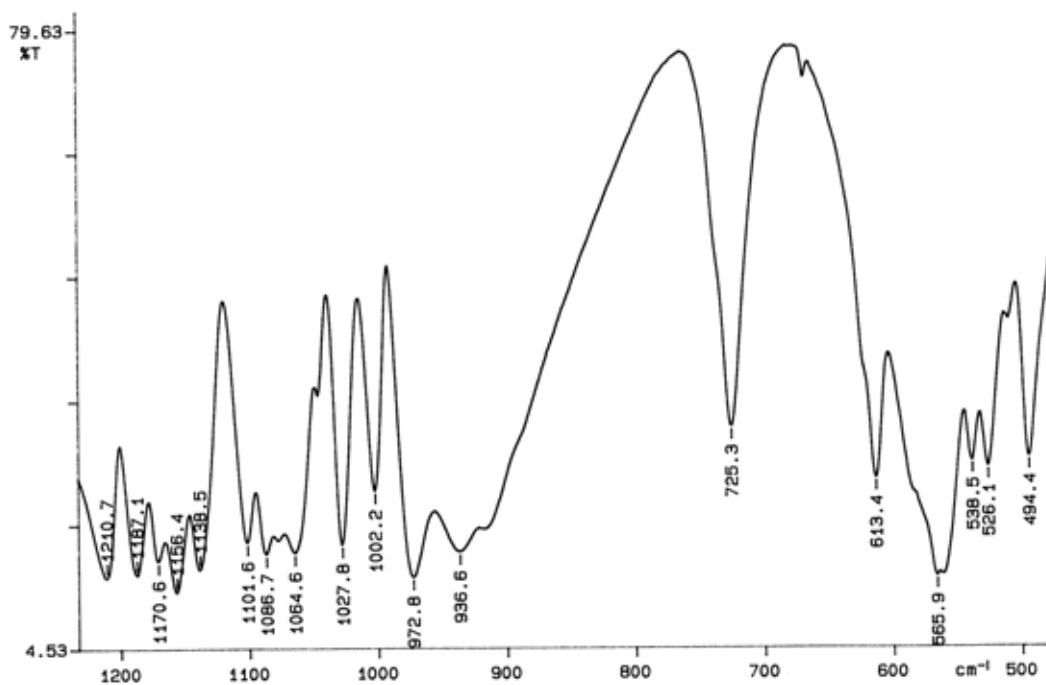
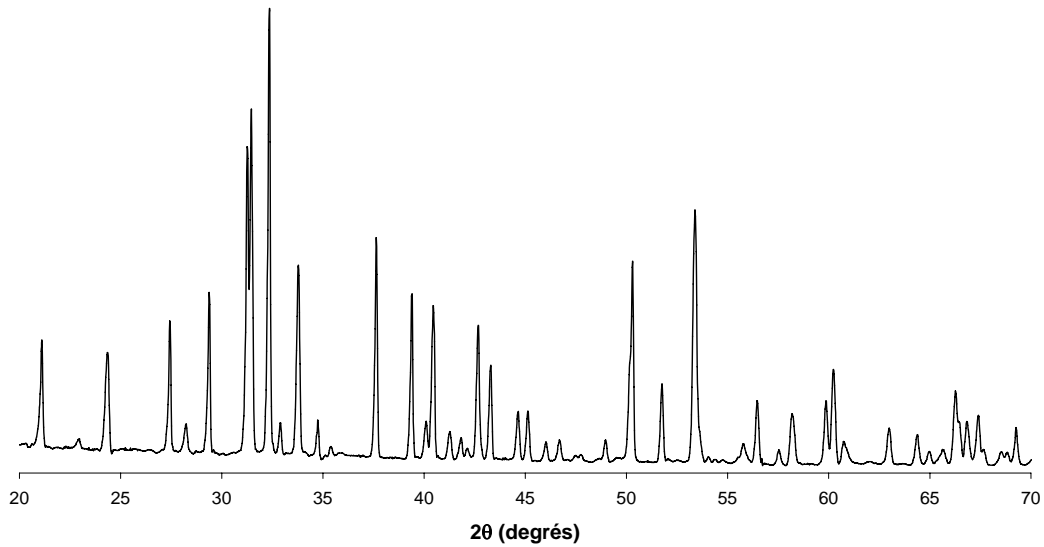


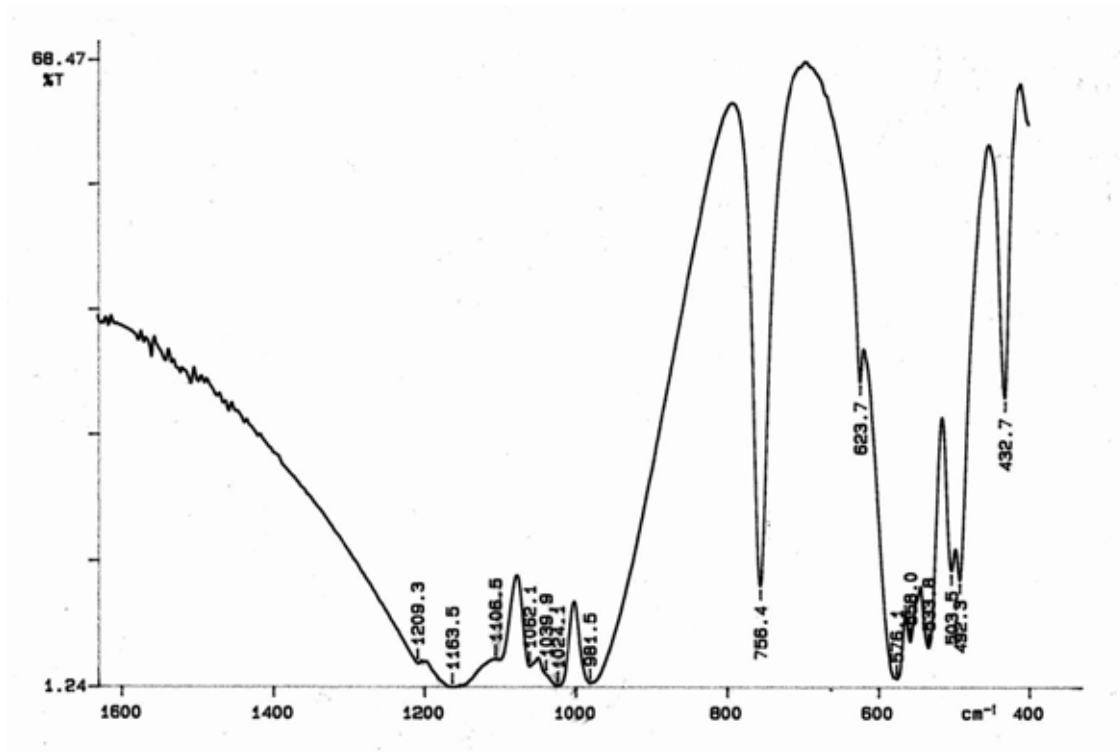
Figure I-8 : Spectre infrarouge de  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Le pyrophosphate  $\alpha$  cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial :  $P2_1/n$ ) [Calvo 1968]. Les paramètres cristallins (JCPDS n°9-345) sont les suivants :

$$\underline{a} = 12,661 \text{ \AA} ; \underline{b} = 8,542 \text{ \AA} ; \underline{c} = 5,315 \text{ \AA} ; \beta = 90,3^\circ$$



**Figure I-9** : Diagramme de diffraction des rayons X de  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$



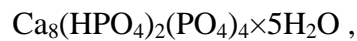
**Figure I-10** : Spectre infrarouge de  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

## ***1-1-2- Les phosphates octocalciques***

Le phosphate octocalcique (OCP), de rapport Ca/P = 1,33 (8/6) peut se trouver sous deux formes cristallines, triclinique ou apatitique, et aussi sous forme amorphe, l'obtention de ces phases est déterminée par les conditions de synthèse.

### ***1-1-2-1- Le phosphate octocalcique triclinique***

Le phosphate octocalcique triclinique ( OCP<sub>t</sub> ) a pour formule chimique :



mais la quantité d'eau associée à la structure est souvent variable [Elliott 1994].

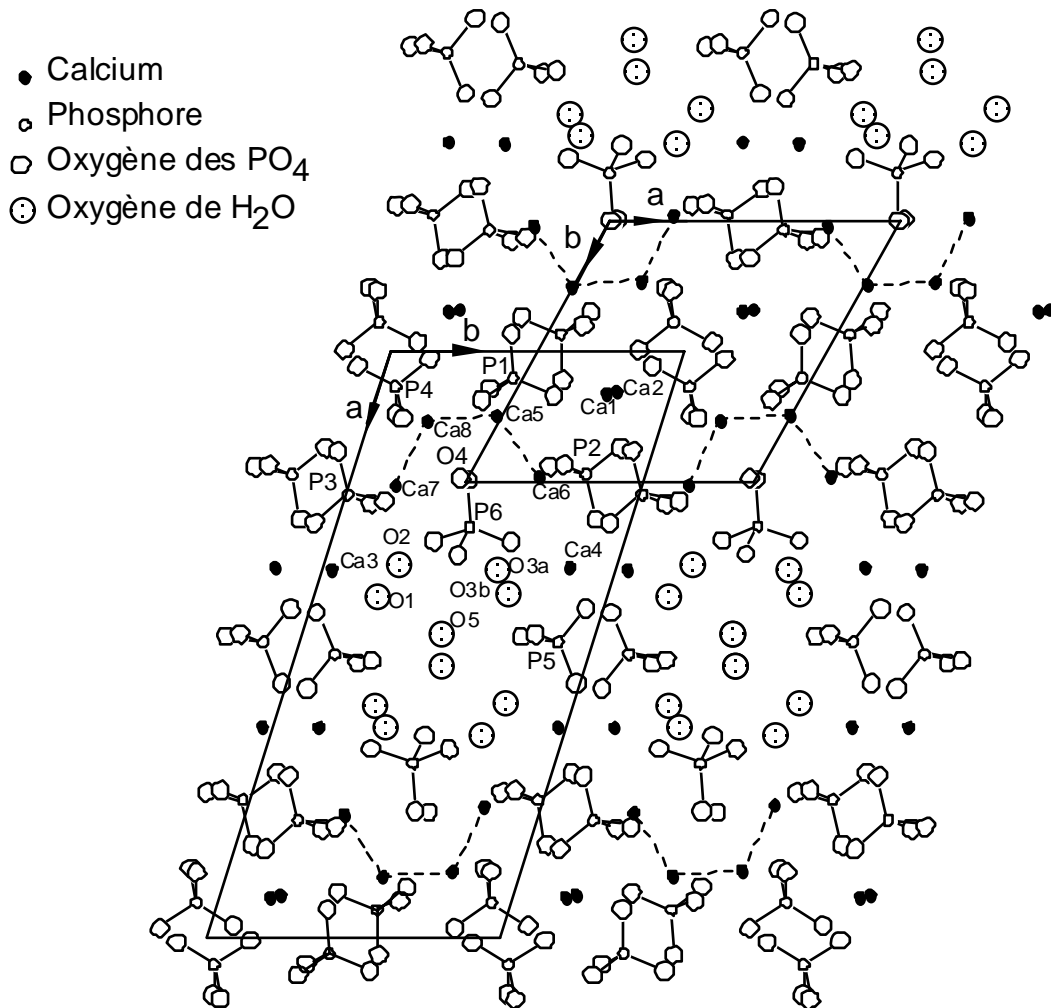
L'OCP<sub>t</sub> pourrait être présent dans les stades intermédiaires de la précipitation de l'HAP et des apatites analogues au minéral osseux [Elliott 1994]. Il se retrouve fréquemment dans les calculs dentaires et autres pathologies liées à la calcification [Elliott 1994 ; Borggreven 1986]. Il se présente en général sous forme très bien cristallisée et se distingue par une morphologie particulière en rose des sables [LeGeros 1991].

Il cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace  $\bar{P}1$ ) avec les paramètres cristallographiques suivants : [Mathew 1988] :

$$\underline{a}= 19,692 \text{ \AA}, \underline{b}= 9,523 \text{ \AA}, \underline{c}= 6,835 \text{ \AA}, \alpha=90,15^\circ, \beta= 92,54^\circ \text{ et } \gamma= 108,65^\circ.$$

La figure I-11 représente schématiquement sa structure cristalline. Celle-ci est composée de deux couches : une couche dite apatitiques, très proche de celle de l'hydroxyapatite et une couche dite hydratée contenant toutes les molécules d'eau. La couche hydratée comporte des ions phosphate et calcium très espacés environnés de molécules d'eau. Six des ions calcium et deux ions phosphate sont contenus dans la couche apatitique. Deux autres ions calcium et un ion phosphate sont dans la couche hydratée. Les trois ions phosphates restants sont situés à l'interface des couches hydratées et apatitiques. Les ions phosphate contenu dans la couche hydratée et à l'interface sont protonnés. Ces couches sont liées entre elles essentiellement par des liaisons hydrogène [Fowler 1993]. De part son

analogie avec la structure apatitique et la présence de couches de transition hydratées, l'OCP<sub>t</sub> possède la faculté de croître sur les faces (100) de l'hydroxyapatite et vice versa [Elliott 1994].

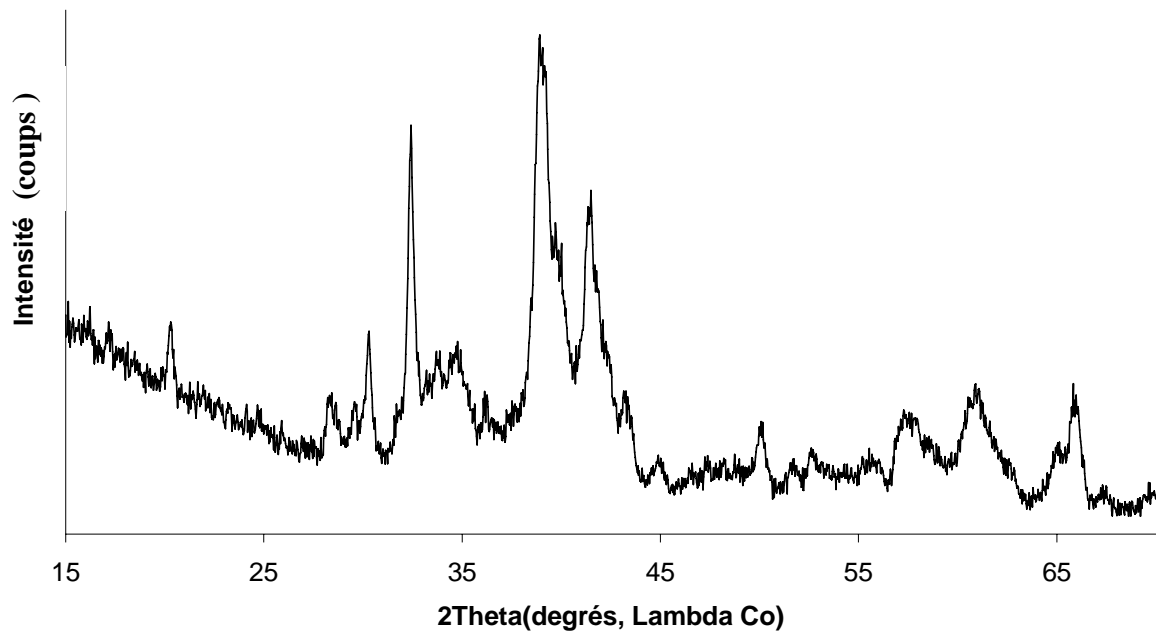


**Figure I-11** : Structure cristallographique de l'OCP<sub>t</sub>  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ . Projection dans le plan (001) qui montre la relation entre la structure de l'OCP<sub>t</sub> (représentée en bas à gauche) et celle de l'HAP (représentée en haut à droite) [Elliott 1994]

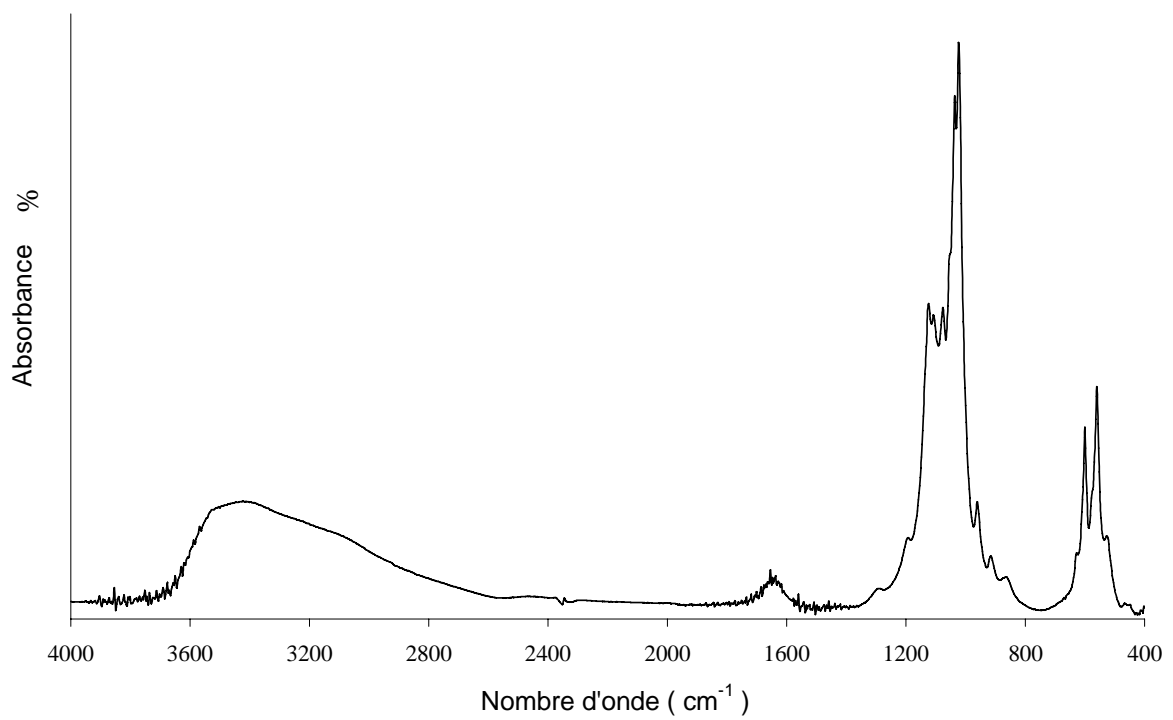
Le diagramme de diffraction des rayons X (JCPDS n°26-1056) et le spectre infrarouge de l'OCP<sub>t</sub> sont présentés sur les Figures I-12 et I-13.

Le phosphate octocalcique peut s'obtenir par deux méthodes : soit par hydrolyse du DCPD [Brown 1957 ; Chickerur 1980], soit par double décomposition [LeGeros 1985].





**Figure I-12 :** Diagramme de diffraction des rayons X de l'OCP<sub>t</sub>



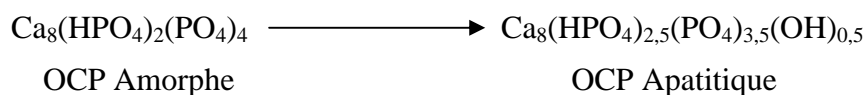
**Figure I-13 :** Spectre IR de l'OCP<sub>t</sub>

L'OCP<sub>t</sub> a été proposé comme un précurseur possible de l'apatite, et selon Brown [Brown 1981], il fournit un modèle pour la structure de l'interface eau - HAP. Par ailleurs, son mode de cristallisation en plaquette est semblable à celui des nanocristaux du tissu osseux. Néanmoins, aucune preuve structurale reproductible n'a jamais corroboré l'existence de l'OCP<sub>t</sub> aux tous premiers stades de la minéralisation, notamment dans le cas de l'os.

Fowler [Fowler 1993], lors de l'étude des spectres IR et Raman de l'OCP<sub>t</sub>, a montré que deux formes d'OCP<sub>t</sub> peuvent exister : une forme désignée par OCP(A), observée usuellement dans des pastilles de KBr "sèches", et une autre désignée par OCP(B), observée dans le nujol. Ces deux formes de l'OCP<sub>t</sub> correspondraient à des arrangements différents des quatre groupements HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et des molécules d'eau de la couche hydratée, suggérant ainsi que le degré d'hydratation joue un rôle primordial.

#### ***I-1-2-2- Le phosphate octocalcique apatitique***

Le phosphate octocalcique apatitique (OCP<sub>a</sub>) est le composé apatitique ayant le plus faible rapport Ca/P. Il se forme par séchage à l'étuve à 80°C du gel d'OCP amorphe (OCP<sub>am</sub>). Au cours du séchage, l'OCP<sub>am</sub> cristallise et subit l'hydrolyse partielle d'un demi groupement PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. La réaction se produisant lors du séchage est la suivante [Lebugle 1986] :



En raison de son aptitude remarquable à la compaction, l'OCP apatitique est utilisé en tant que support de médicaments implantables à libération retardée. De plus, étant une apatite déficiente, il est relativement soluble et rapidement dégradé.

Le diagramme de diffraction des rayons X et le spectre infrarouge, correspondant à l'OCP<sub>a</sub>, sont respectivement reportés sur les figures I-14 et I-15.

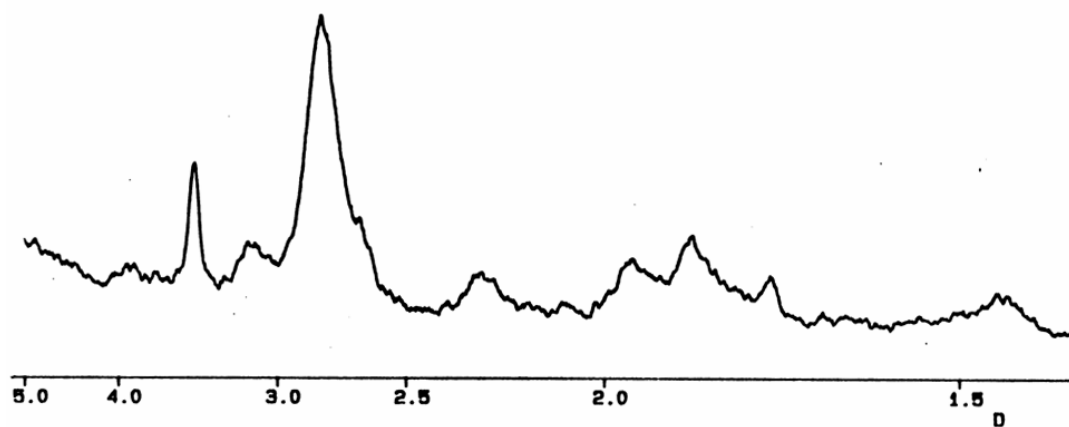


Figure I-14 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'OCPa



Figure I-15 : Spectre IR de l'OCPa

### ***1-1-2-3- Le phosphate octocalcique amorphe***

Le phosphate octocalcique amorphe (OCP<sub>am</sub>) a été mis en évidence par Zahidi [Zahidi 1984]. Il est obtenu en milieu eau/éthanol à 50-50 % en volume. La méthode de synthèse consiste en une double décomposition, à 37°C et pH basique, de deux solutions équimolaires, contenant respectivement un sel de calcium et des ions orthophosphate. Ce composé ne peut être obtenu qu'en milieu eau - éthanol. En effet, l'éthanol, entraînant une diminution de la constante diélectrique, favorise les espèces protonnées telles que les ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, tout en stabilisant les phosphates de calcium amorphes [Zahidi 1984 ; Lerner 1989].

### ***1-1-3- Le phosphate tricalcique***

L'appellation phosphate tricalcique regroupe une famille de composés dont le rapport Ca/P est égal à 1,5. Cette famille comporte :

- le phosphate tricalcique amorphe [Ca<sub>9</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, nH<sub>2</sub>O] ;
- le phosphate tricalcique apatitique [Ca<sub>9</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(HPO<sub>4</sub>)(OH)] ;
- le phosphate tricalcique de type α ou β [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].

#### ***1-1-3-1- Les phosphates tricalciques amorphes (ACP)***

Les phosphates de calcium amorphes se retrouvent dans de nombreuses entités biologiques et spécialement dans des organismes primitifs, où il leur est attribué un rôle de réservoir d'ions minéraux indispensables à la vie (calcium, phosphate, magnésium [Lowenstam 1981]). Bien que leur présence ne soit pas détectée aux stades primitifs de la formation des tissus durs des vertébrés [Glimcher 1981] ils ont été, pendant un certain temps, considérés comme précurseur des tissus minéralisés [Termine 1967].

En raison de leur propension à se transformer en composés ayant une structure proche de celle de l'os, comme l'hydroxyapatite mal cristallisée (qui sera décrite ultérieurement), les

phosphates de calcium amorphes constituent des éléments de choix dans la composition de certains biomatériaux, comme par exemple les ciments orthopédiques [Driessens 1998 ; Takagi 1998].

De plus, ils peuvent se retrouver dans la composition des revêtements de prothèses métalliques obtenus par différentes techniques de mise en forme : dépôt plasma (plasma spray déposition, PSD) [De Groot 1990], dépôt laser (pulsed laser deposition PLD) [Parisi 2000], dépôt ionique (ion beam deposition), dépôt par radio fréquence (Radio frequency deposition), dépôt par électrolyse (electrolysis deposition) etc.

Plusieurs types de phosphates de calcium amorphes ont été mis en évidence, dont la composition et la structure dépend entre autre du mode de préparation. Dans tous les cas ils constituent des phases instables qui se transforment en milieu aqueux en apatites biomimétiques de faible cristallinité.

#### *I-1-3-1-1- Préparation du phosphate de calcium amorphe*

Le phosphate de calcium amorphe peut se former de deux façons en milieu aqueux ou à haute température.

##### *I-1-3-1-1-1- Préparation par voie humide*

La synthèse par voie humide est effectuée en solution aqueuse ou alcoolique et elle est basée sur la double décomposition d'un sel de calcium et d'un phosphate [Walleys 1952 ; Heughebaert 1977 ; Zahidi 1984].

En milieu aqueux, la formation du phosphate de calcium amorphe ne peut se réaliser qu'à des pH alcalins. Dans des solutions acides ou neutres, la phase amorphe est très instable et se transforme rapidement en phosphates de calcium cristallins comme le DCPD, l'OCP, ou des phases de structure apatitique. Cette évolution peut être inhibée en milieu eau-alcool où des phosphates de calcium amorphes de faible rapport Ca/P contenant des groupements phosphate acides peuvent être obtenus [Zahidi 1985].

Les phosphates de calcium amorphes obtenus en milieu basique ne contiennent généralement pas de groupements phosphate acide et présentent la composition du phosphate tricalcique [Heughebaert 1977], avec un rapport atomique Ca/P proche de 1,5. Ce phosphate tricalcique amorphe (ACP), relativement facile à préparer a fait l'objet de nombreuses études [Eanes 1965, 1968, 1970, 1973, 1975, 1977, 1978, 1981 ; Posner 1975 ; Boskey 1976 ; Betts 1974 a,b ; Greefield 1972, 1974 ; Termine 1967, 1970, 1972, 1974a,b ; LeGeros 1975, 1991 ; Bachra 1963a,b, 1965 ; Meyer 1978a,b, 1982, 1983 ; Holmes 1971 ; Nysten 1972 ; Barton 1976 ; Harries 1987 ; Walton 1967 ; Tropp 1983]. C'est précisément cet amorphe qui a été utilisé pour effectuer les essais présentés dans cette thèse.

La principale difficulté dans la préparation de l'ACP est son instabilité. Il peut être stabilisé par plusieurs ions minéraux ou molécules organiques qui peuvent être ajoutées dans les solutions de précipitation ou dans la solution de lavage.

#### *I-1-3-1-1-2- Préparation par voie sèche*

Par voie sèche le phosphate de calcium amorphe peut être obtenu en effectuant une trempe à partir des phosphates de calcium fondus. Il peut cependant aussi se former à basse température à partir des ions se trouvant à l'état gazeux.

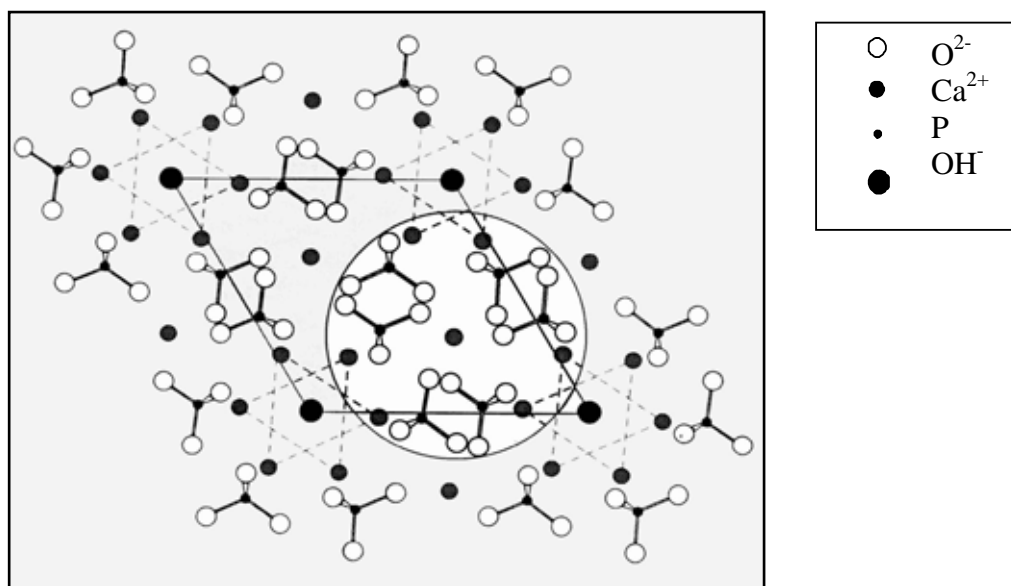
Les méthodes de préparation par voie sèche mènent généralement à l'obtention de phases mal définies et ne sont pas adaptées pour la préparation de grandes quantités de phosphate de calcium amorphe.

En absence d'ions, autres que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  leur composition devrait être celle d'un ACP pour des raisons d'équilibrage de charge. La plupart du temps, quand seul le cation  $\text{Ca}^{2+}$  existe, d'autres anions comme  $\text{O}^{2-}$  sont également présents dans la phase amorphe ce qui induit une augmentation du rapport Ca/P. Des phases de phosphate de calcium amorphes avec un rapport Ca/P inférieur à celui du phosphate tricalcique peuvent résulter de la contamination avec d'autres cations ou des anions comme les ions pyrophosphates  $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ .

## I-1-3-1-2- Structure de l'ACP

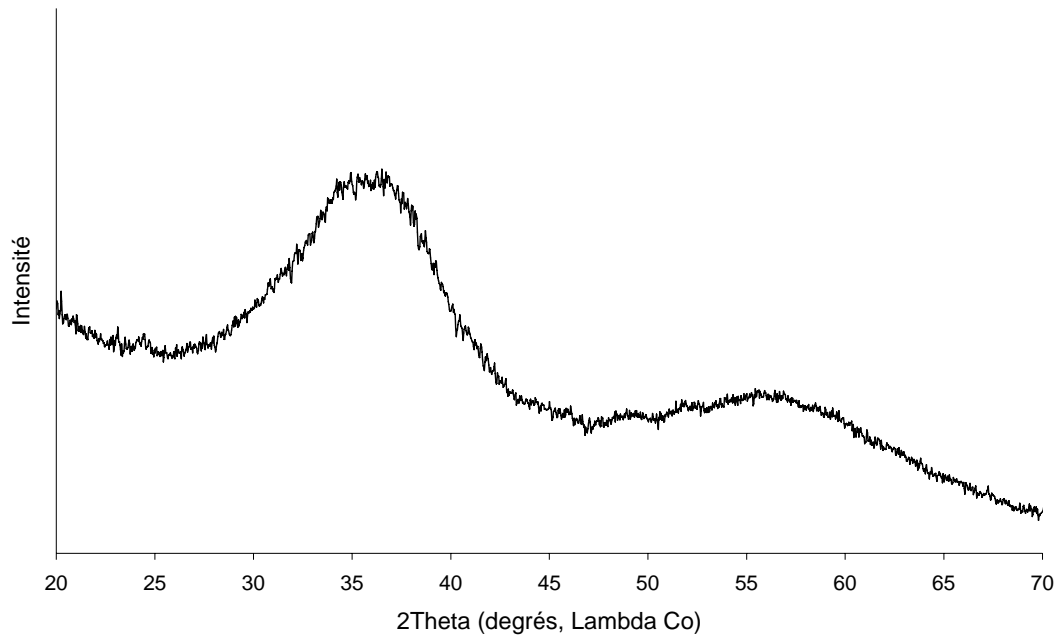
A partir des études utilisant les fonctions de distributions radiales (RDF), en 1974 Posner propose une structure correspondant à l'ACP (figure I-16) [Betts 1974]. Dans son modèle il met en évidence l'existence des clusters  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$  de diamètre d'environ 9,5 Å. Le cœur de cette structure est constitué par trois ions  $\text{Ca}^{2+}$  se trouvant sur un axe trigonal. Ces ions sont entourés d'une première couche formée par six ions  $\text{PO}_4^{3-}$ , et d'une deuxième couche formée par six ions  $\text{Ca}^{2+}$ . En solution ces clusters semblent s'organiser de manière stable, cette observation expérimentale a été confirmée par des calculs de chimie théorique [Treboux 2000].

Les clusters proposés par Posner sont également présents dans d'autres phosphates de calcium cristallisés comme l'hydroxyapatite, le phosphate octocalcique, le phosphate tricalcique  $\alpha$  et  $\beta$ , et ils pourraient être impliqués dans le processus de croissance cristalline du phosphate octocalcique et de l'apatite [Onuma 1998].



**Figure I-16** : Projection sur le plan de base (001) de la maille d'hydroxyapatite, dans le cercle la structure élémentaire  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  associée aux clusters de phosphate amorphe. Le centre du cluster est formé par trois ions  $\text{Ca}^{2+}$  sur un axe trigonal

Le diagramme de diffraction de rayons X de l'ACP (figure I-17) est caractérisé par la présence d'un halo très large centré à  $36,5\ 2\theta$  (degrés,  $\lambda_{\text{Co}}$ ), et par l'absence de toute autre raie de diffraction qui pourrait correspondre à une phase cristallisée.



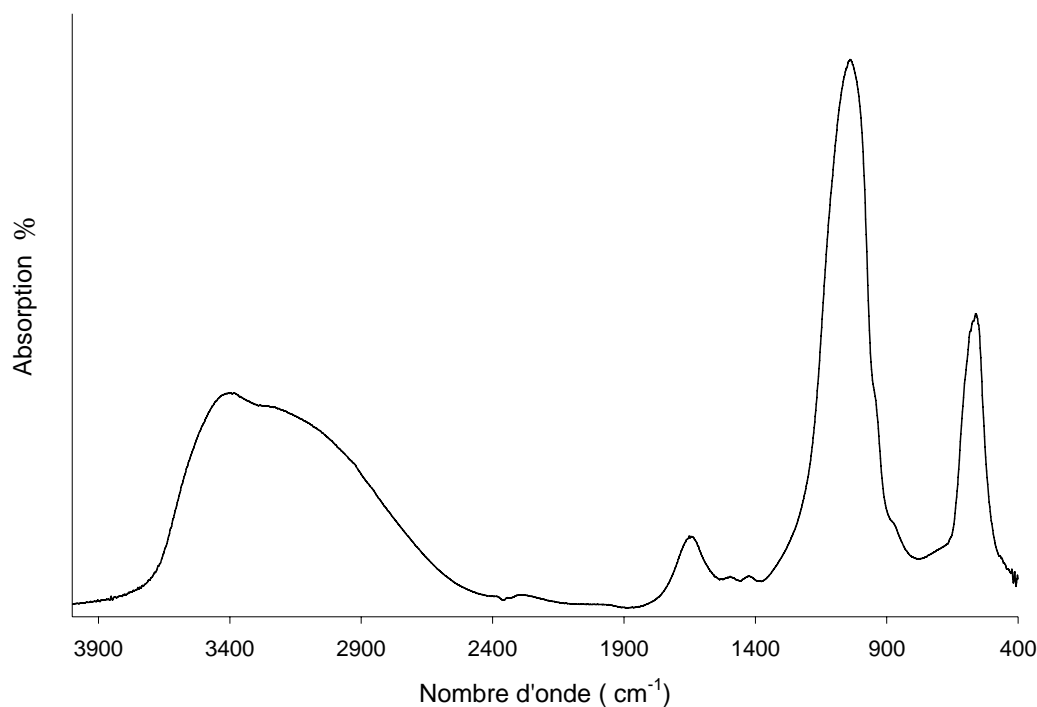
**Figure I-17** : Diagramme de diffraction des rayons X d'un ACP

Le spectre d'absorption infrarouge (figure I-18) comporte des bandes très larges dans les domaines caractéristiques des groupements phosphates :  $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$  (vers  $1030 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$  (vers  $950 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$  (vers  $550 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le spectre comporte, aussi, deux bandes de faible intensité à  $1410$  et  $1450 \text{ cm}^{-1}$  attribuables aux ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , qui proviennent sans doute d'une contamination par le gaz carbonique atmosphérique au cours de la préparation et du lavage, et des bandes de forte intensité correspondant aux molécules d'eau ( $1630$  et  $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ).

Nous pouvons remarquer aussi l'absence de bandes attribuables aux ions  $\text{OH}^-$  ( $630$  et  $3560 \text{ cm}^{-1}$ ).



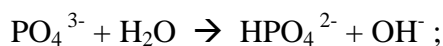


**Figure I-18 :** Spectre d'absorption infrarouge d'un ACP

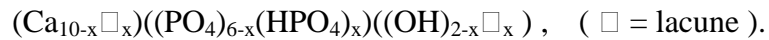
#### *I-1-3-1-3- Propriétés de l'ACP*

La principale propriété de l'ACP est sa capacité à se transformer en hydroxyapatite mal cristallisée. Cette réaction a été étudiée par plusieurs auteurs dans différentes conditions, en présence ou en l'absence de phase aqueuse.

La conversion de l'ACP en milieu aqueux avec un faible rapport solide / solution s'accompagne d'une augmentation du rapport Ca/P de la phase solide, tandis qu'en absence de l'eau le rapport Ca/P reste constant et égal à 1,5. La réaction est décrite soit comme un phénomène de dissolution – re-précipitation [Eanes 1965 ; Termine 1967, 1970; Boskey 1973; Tung 1983] soit comme un réarrangement des clusters déterminé par l'hydrolyse interne des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  associée à la formation d'ions  $\text{OH}^-$  selon la réaction :

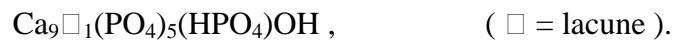


et conduit à un composé ayant la formule générale :



Au cours de sa formation, l'apatite mal cristallisée peut incorporer d'autres ions provenant de la solution comme les carbonates et différents ions métalliques.

Dans le cas d'un ACP sous forme de gel la conversion n'est pas accompagnée d'une variation de la composition du solide bien que l'hydrolyse des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  en  $\text{HPO}_4^{2-}$  ait lieu. La phase cristallisée résultante est un phosphate tricalcique apatitique ayant la formule générale :



La conversion des gels d'ACP a été étudiée par microcalorimétrie à 20°C [Montel 1981]. Deux phénomènes distincts ont été observés : un pic endothermique large attribué à la réaction d'hydrolyse des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et un pic exothermique fin attribué à la cristallisation en hydroxyapatite.

Le taux de conversion dépend de plusieurs facteurs comme la température, la présence d'impuretés ioniques et du pH. L'étape déterminante de la conversion est l'hydrolyse des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ . Cette réaction dépend fortement de la température [Heughebaert 1977 ; Montel 1981] et détermine la cristallisation en apatite. La cristallisation commence en général après l'hydrolyse de 1/6 des ions phosphates, qui correspond à la formation d'un ion  $\text{OH}^-$  par maille d'apatite. La conversion en apatite est retardée ou inhibée par plusieurs ions ou molécules organiques. Parmi les ions minéraux, le magnésium, le pyrophosphate et le carbonate jouent un rôle essentiel dans la stabilisation de la phase amorphe dans les milieux biologiques [Heughebaert 1977 ; Fleisch 1981 ; Greefield 1974]. D'autres ions comme l'aluminium et le gadolinium ont également un effet stabilisateur sur l'ACP [Blumenthal 1984]. La majorité de ces ions sont aussi des inhibiteurs de croissance cristalline de la phase apatitique [Wilson 1985]. Le pH joue un rôle essentiel dans la conversion, en milieu acide ou neutre la conversion de la phase amorphe en apatite, phosphate octocalcique et/ou brushite se réalise assez rapidement. En milieu basique au contraire la phase amorphe est stabilisée. Il a été montré que les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  facilitent la conversion de l'ACP en apatite [Heughebaert 1977]. D'autres ions comme les ions fluorure peuvent aussi favoriser la conversion de la phase amorphe en apatite [Heughebaert 1977]. Plusieurs molécules organiques retardent ou

empêchent la réaction de conversion de la phase amorphe en apatite soit en se fixant aux unités d'ACP, soit en inhibant la croissance des nuclei d'apatite [Boskey 1996].

Une autre propriété importante de l'ACP préparé par voie humide est sa capacité de se convertir thermiquement en phosphate de calcium cristallin. La cristallisation s'effectue vers 600°C et produit généralement une phase métastable, le phosphate tricalcique  $\alpha$ . Vers 900°C le phosphate tricalcique  $\alpha$  se transforme en phosphate tricalcique  $\beta$ . En revanche la phase amorphe obtenue par trempe, par exemple dans les dépôts plasma, se transforme directement en oxyapatite au cours du chauffage. Ces différences de comportement paraissent essentiellement liées aux différences de compositions. Cette réaction de conversion thermique peut être utilisée pour augmenter la cristallinité des dépôts.

La première réaction représente une méthode économique de préparation du phosphate tricalcique  $\alpha$ . Il est admis que la transformation de phase du phosphate tricalcique  $\beta$  pur, en phosphate tricalcique  $\alpha$  se réalise vers 1125 °C [Welch 1961].

### ***1-1-3-2- Le phosphate tricalcique apatitique***

Le phosphate tricalcique apatitique est la forme cristallisée basse température de l'ACP. Il présente cependant une composition chimique différente car la cristallisation est liée à l'hydrolyse d'un groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  [Heughebaert 1982]. Il se forme alors le composé de formule  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ .

Il peut être obtenu grâce aux mêmes méthodes que celles employées pour l'ACP [Heughebaert 1977 ; Zahidi 1984], mais le gel est séché à l'étuve à 80°C, au lieu d'être lyophilisé, ce qui permet l'hydrolyse interne et la cristallisation.

Le diagramme de diffraction des rayons X du TCPa est caractéristique d'une apatite mal cristallisée (figure I-19).

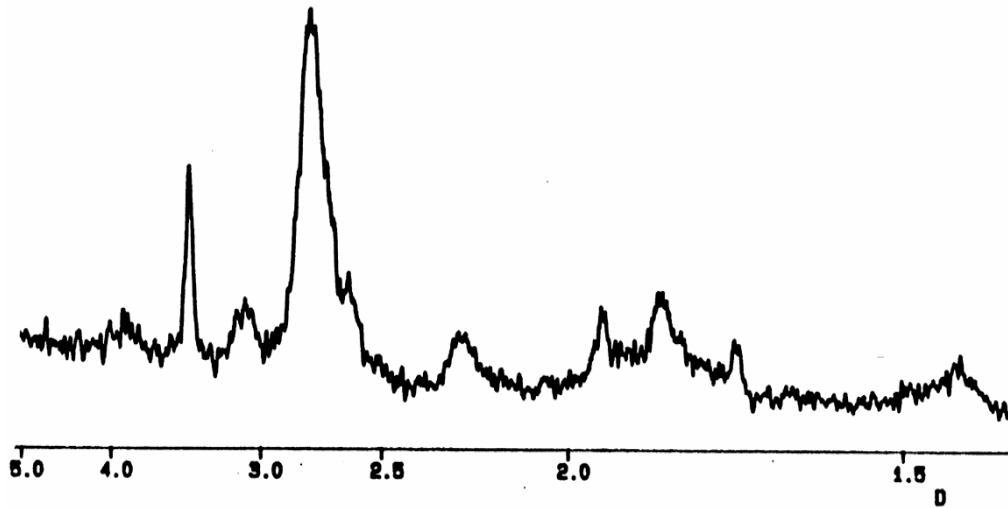


Figure I-19 : Diagramme de diffraction des rayons X du TCPa

Le spectre infrarouge correspond à une apatite déficiente (figure I-20) identifiable par les bandes de vibrations des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$ . Une bande supplémentaire par rapport à l'HAP, est observée à  $875 \text{ cm}^{-1}$ , elle est caractéristique des groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

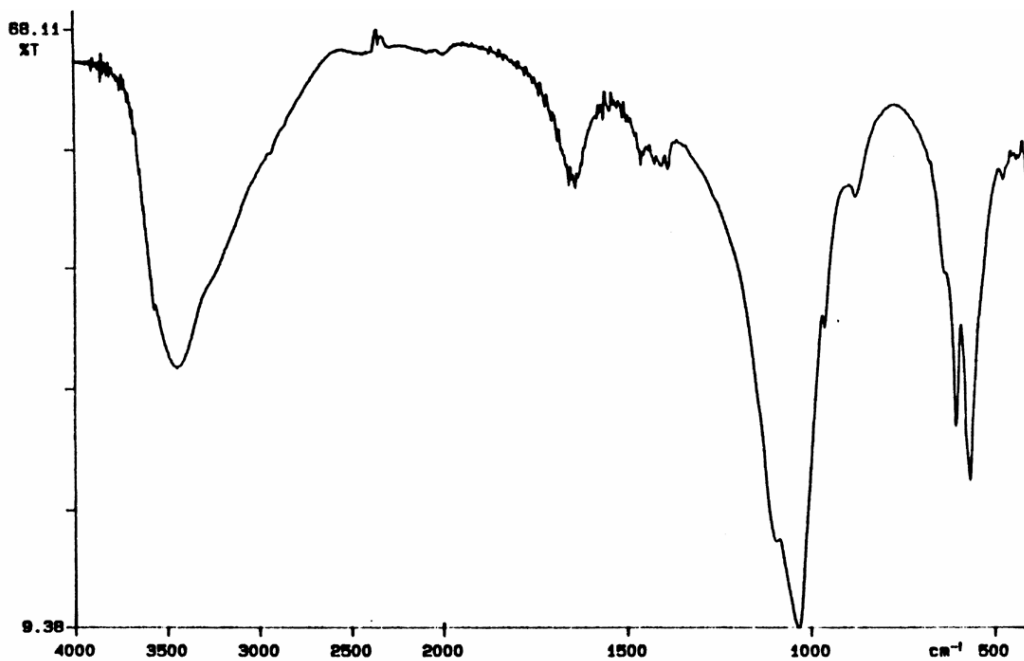


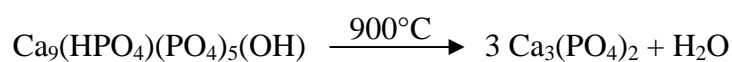
Figure I-20 : Spectre infrarouge du TCPa

### ***I-1-3-3- Le phosphate tricalcique de type $\alpha$ et $\beta$***

Les phosphates tricalciques  $\alpha$  et  $\beta$  ( $\alpha$  et  $\beta$ -TCP) sont des phosphates tricalciques anhydres obtenus par calcination du TCPa [Macarovici 1966 ; Heughebaert 1977]. Les formes  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux formes cristallines différentes dont la stabilité dépend de la température de chauffage. Le  $\beta$ -TCP est stable jusqu'à 1125°C [Welch 1961], un chauffage supérieur à cette température conduit à  $\alpha$ -TCP qu'il est possible de tremper, puis au dessus de 1430°C à  $\bar{\alpha}$ -TCP, phase relativement peu connue instable à basse température. Nous décrivons uniquement les  $\alpha$  et  $\beta$  TCP qui sont impliqués dans divers biomatériaux.

#### ***I-1-3-3-1- Le phosphate tricalcique $\beta$***

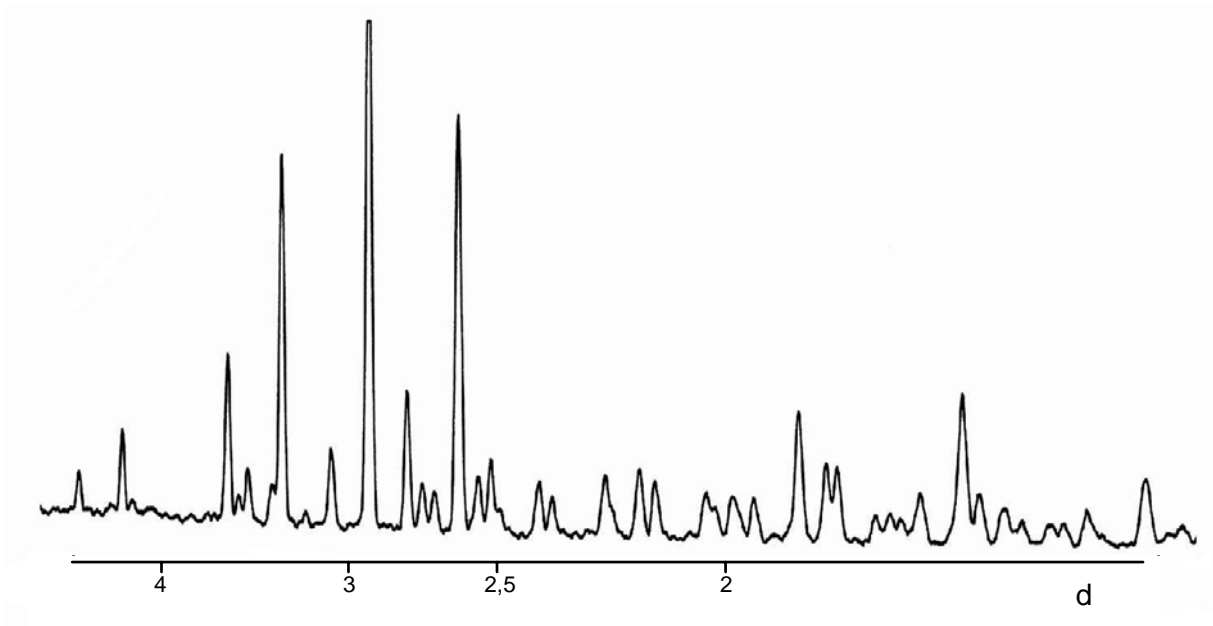
Le  $\beta$ TCP est généralement employé lors de la réalisation de céramiques biphasiques (TCP - HAP) qui constituent un des substituts osseux les plus répandus. Il est obtenu par chauffage à 900°C de phosphates basse température ou de mélanges ayant le bon rapport Ca/P :



Il présente une structure rhomboédrique (groupe spatial R3c) [Dickens 1974] et les paramètres cristallins suivants (paramètres hexagonaux) [JCPDS n°9-169] :

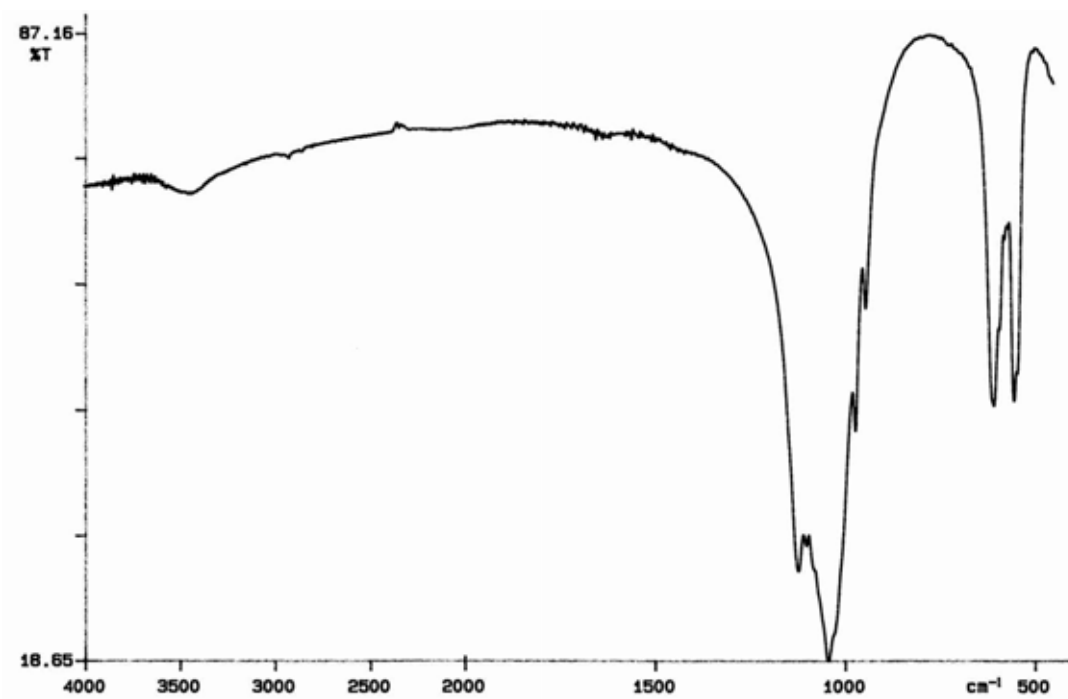
$$\underline{a} = 10,429 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \underline{c} = 37,380 \text{ \AA}$$

Son diagramme de DRX est reporté sur la figure I-21.



**Figure I-21** : Diagramme de diffraction des rayons X du  $\beta$ TCP

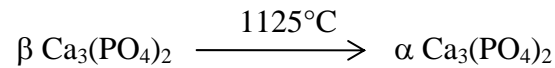
Le spectre infrarouge correspondant au  $\beta$ TCP est reporté sur la figure I-22.



**Figure I-22** : Spectre infrarouge du  $\beta$ TCP

### I-1-3-3-2- Le phosphate tricalcique $\alpha$

Le  $\alpha$ TCP est utilisé en tant que constituant de ciments orthopédiques minéraux. Il est obtenu par chauffage au dessus de  $1125^{\circ}\text{C}$  du  $\beta$ TCP suivi d'une trempe à la température de l'azote liquide :

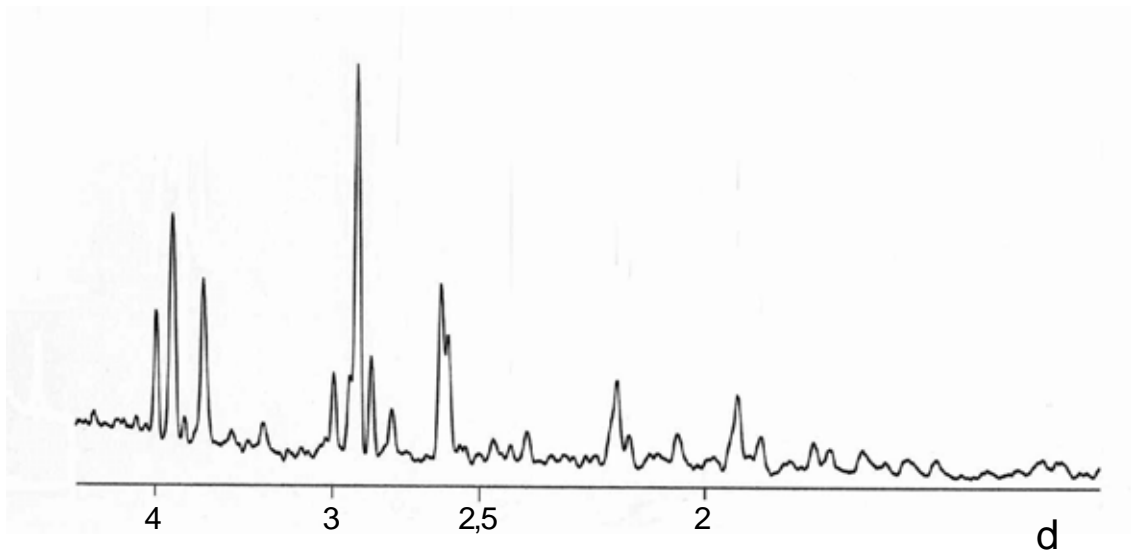


Il peut être également obtenu par chauffage à  $600^{\circ}\text{C}$  de l'ACP, comme nous l'avons déjà décrit au paragraphe consacré au phosphate tricalcique amorphe.

Le  $\alpha$ TCP cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial  $P2_1/a$ ) et ses paramètres cristallins sont les suivants [Mathew 1977] [JCPDS n°9-348] :

$$\underline{a} = 15,22 \text{ \AA}, \quad \underline{b} = 20,71 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \underline{c} = 9,11 \text{ \AA}.$$

Le diagramme de diffraction des rayons X est reporté sur la figure I-23.



**Figure I-23** : Diagramme de diffraction des rayons X du  $\alpha$ TCP

Son spectre infrarouge correspondant est reporté sur la figure I-24.

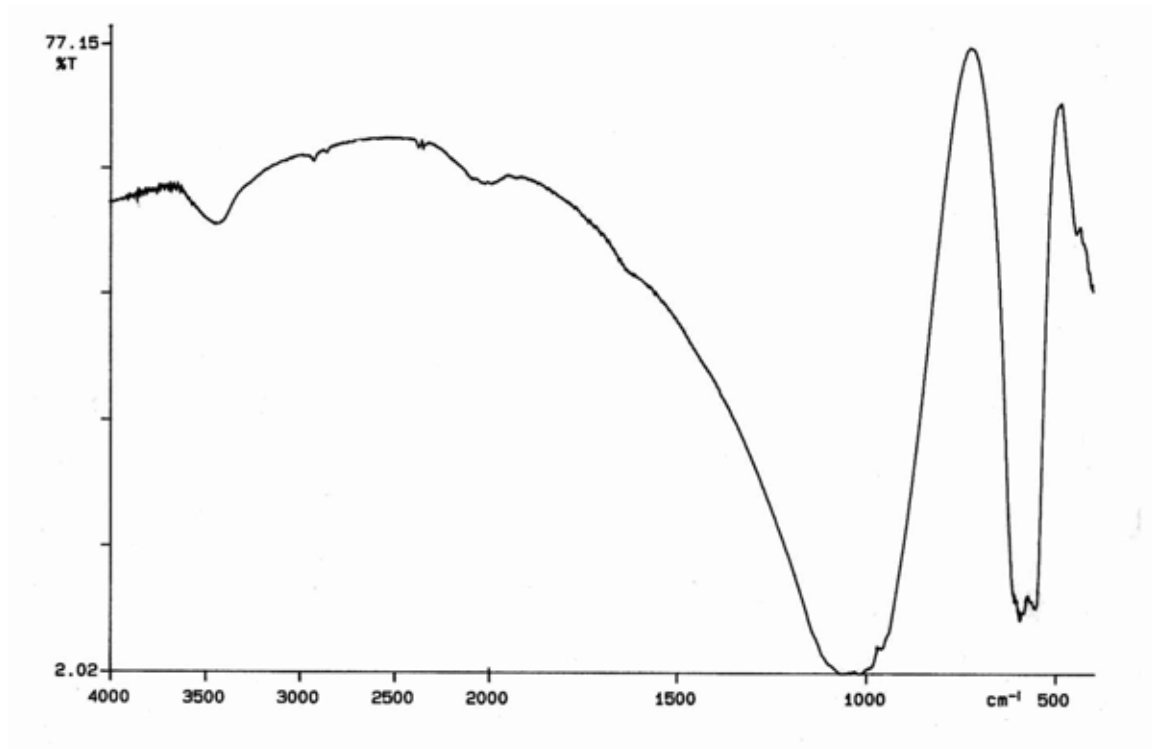


Figure I-24 : Spectre infrarouge du  $\alpha$ TCP.

#### I-1-4- L'hydroxyapatite

Une des formes les plus répandues du phosphate de calcium est l'hydroxyapatite (HAP). De formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , elle appartient à une grande famille de composés isomorphes. L'hydroxyapatite phosphocalcique cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial  $P6_3/m$ ) avec les paramètres cristallographiques suivants [Kay 1964] :

$$\underline{a} = 9,418 \text{ \AA}, \quad \underline{c} = 6,881 \text{ \AA}, \quad \beta = 120^\circ\text{C};$$

Le diagramme de diffractions des rayons X [JCPDS no 9-432] de l'HAP est reporté sur la figure I-25.



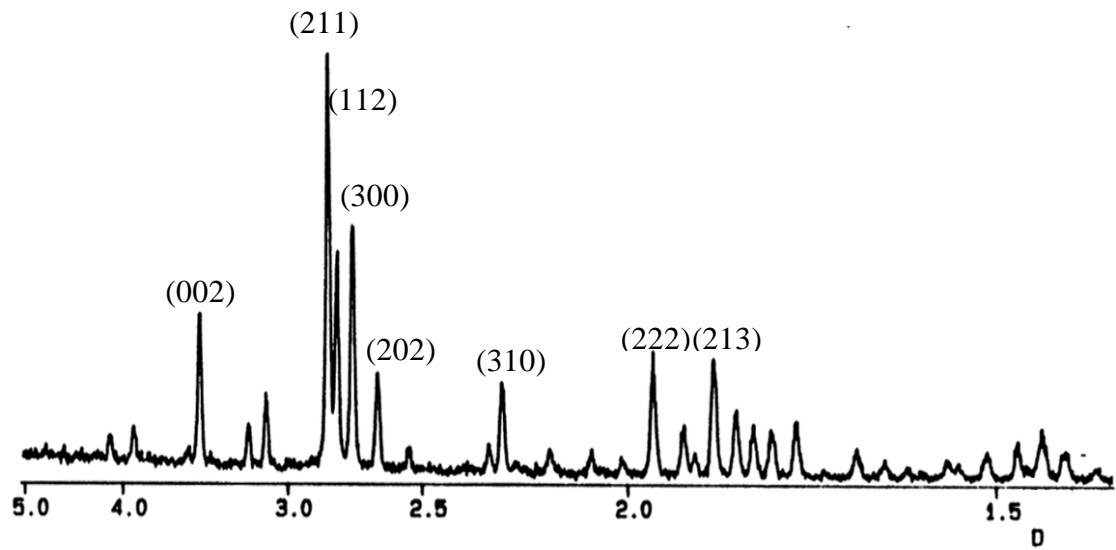


Figure I-25 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP

Le spectre IR de l'HAP est reporté sur la figure I-26.

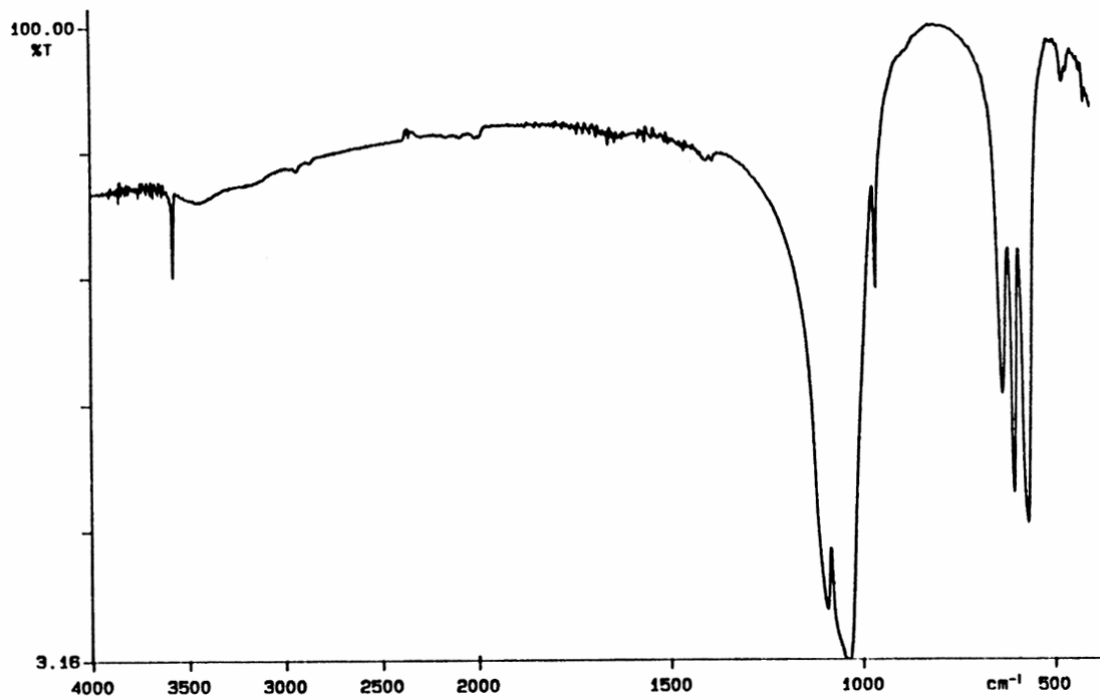
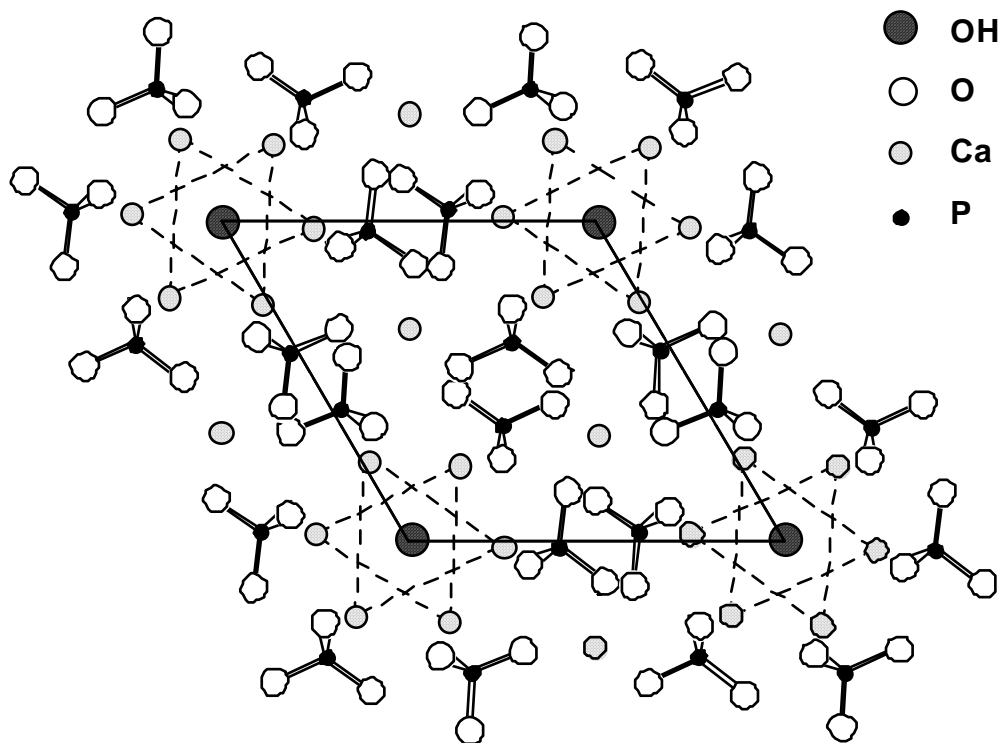


Figure I-26 : Spectre IR de l'HAP

La structure cristallographique de l'HAP (figure I-27) consiste en un empilement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c. Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I). Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca(II), et est occupé par les ions OH<sup>-</sup>. La taille de ce type de tunnel (3 Å pour l'HAP) confère aux apatites des propriétés d'échangeurs d'ions et d'accepteur de petites molécules (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, glycine) [Montrejaud 1973 ; Rey 1984, 1978].



**Figure I-27 :** Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'HAP selon Young [Young 1973]

Ainsi une des principales caractéristiques de la structure apatitique est d'admettre un grand nombre de substitutions qui laissent inchangée la structure cristallographique [Young 1975 ; LeGeros 1980].

Dans le tableau I-2 sont consignés quelques exemples de substitutions possibles en considérant la formule chimique générale suivante :



dans laquelle Me représente un cation divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , ...) ;  $\text{XO}_4$  un anion trivalent ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , ...) ; et Y un anion monovalent ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ , ...).

Ainsi, l'ion métallique bivalent  $\text{Me}^{2+}$  peut être indifféremment remplacé par un ion monovalent, bivalent ou trivalent, voire par une lacune ; les groupements  $\text{XO}_4^{3-}$  peuvent également être substitués par des groupements bivalents ou tétravalents mais l'existence d'apatites contenant des sites  $\text{XO}_4^{3-}$  lacunaires n'a jamais été reportée. Le second site anionique Y<sup>-</sup> peut aussi être occupé par des ions monovalents, bivalents ou des lacunes.

**Tableau I-2** : Exemples de substitutions dans la structure apatitique

$\text{Me}^{2+}$			$\text{XO}_4^{3-}$			Y <sup>-</sup>		
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SiO}_4^{3-}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{OH}^-$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$						
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	□	$\text{SO}_4^{3-}$	$\text{MnO}_4^{3-}$	$\text{VO}_4^{3-}$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	□
$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{CrO}_4^{3-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$

Cette possibilité de substitution, en particulier par les lacunes, permet l'existence d'hydroxyapatites non-stœchiométriques.

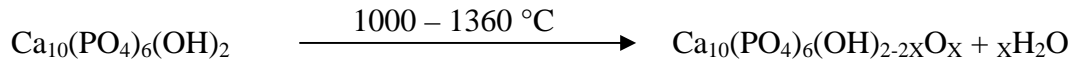
Cette non-stœchiométrie se traduit par :

- la présence de lacunes en site cationique et  $\text{OH}^-$  ;
- un état de cristallinité d'autant plus médiocre que l'hydroxyapatite est éloigné de la stœchiométrie ;
- une solubilité de plus en plus grande lorsqu'on s'éloigne de la stœchiométrie.

Il existe un grand nombre de méthodes de préparation de l'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique [Elliott 1994 ; Young 1982]. Les méthodes les plus utilisées au laboratoire consistent en une précipitation **lente** à haute température obtenue par :

- neutralisation de la chaux [Walleys 1952 ; Trombe 1972] ;
- double décomposition d'un sel de calcium et d'un sel de phosphore [Hayek 1963 ; Trombe 1972 ; Arends 1987].

L'HAP bien cristallisée présente une structure assez stable. Sa décomposition thermique n'intervient qu'à des températures élevées (1300°C) et en l'absence de vapeur d'eau. A partir de 1000°C et jusqu'à 1360°C l'HAP perd graduellement ses groupements OH favorisant l'apparition de l'oxyapatite (OAP) :



La réaction est réversible et la réhydratation de l'OAP sous atmosphère de vapeur d'eau à 900°C peut être utilisée pour déterminer la teneur en OAP [Ranz 1996].

Au dessous de 1360°C l'OAP se décompose en phosphate tétracalcique (TTCP) et phosphate tricalcique  $\alpha$  ( $\alpha$ TCP). Il faut remarquer que l'HAP ne se déshydrate pas complètement avant décomposition :



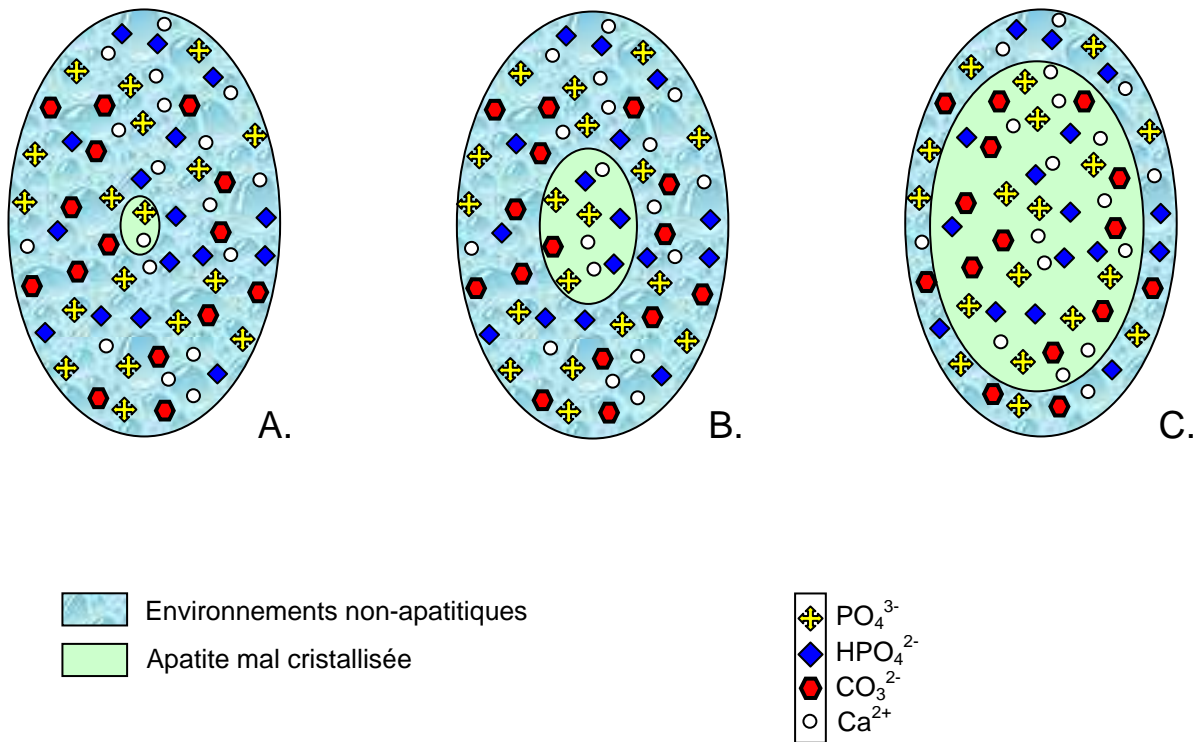
Cette réaction est, elle aussi, réversible. Le mélange de phases TTCP et  $\alpha$ TCP mène suite à un refroidissement progressif à l'OAP, qui apparaît vers 1360°C.

Du fait de sa stabilité thermique, des céramiques à base d'HAP peuvent être élaborées. Comme ce composé présente en outre d'excellentes propriétés de biocompatibilité et de bioactivité, il a des multiples applications dans le domaine biomédical, comme substituts osseux ou encore dans le recouvrement de prothèses. Il est ostéoconducteur c'est à dire qu'il facilite la migration et l'attachement des ostéoblastes, cellules qui fabriquent l'os, leur efficacité dépendant toutefois de la proportion et du mode d'organisation des ions phosphate en surface.

### ***I-1-4-1- LES APATITES NON-STOECHIOMETRIQUES – LA MATURATION***

Si les apatites stœchiométriques sont assez difficiles à préparer et exigent des conditions de précipitation assez strictes, la précipitation **rapide** et/ou à basse température conduit à des apatites non-stœchiométriques et mal cristallisées (PCA : poorly crystalline apatites). Toutefois la plupart des phosphates de calcium de rapport Ca/P inférieur à 1,67 (celui de l'HAP stœchiométrique) évoluent en solution dans des conditions de température et de pH bien définies vers une phase de plus en plus proche de la stœchiométrie et de moins en moins soluble [Kanazawa 1989; LeGeros 1991]. La maturation en milieu aqueux d'hydroxyapatites non-stœchiométriques est déterminée par des facteurs thermodynamiques : l'hydroxyapatite phosphocalcique présente le produit de solubilité le plus faible du système  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4$  :  $K_s = 3,05 \times 10^{-59} (\text{mol}\times\text{L}^{-1})^9$  à 25 °C et  $K_s = 4,7 \times 10^{-59} (\text{mol}\times\text{L}^{-1})^9$  à 37°C [Mc Dowell 1977] (valeurs données pour  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ).

Les apatites fraîchement précipitées, mal cristallisées, présentent des caractéristiques tout à fait particulières. Elles renferment en effet une proportion importante d'environnements labiles, qualifiés de "non-apatitiques", parce qu'ils ne se rencontrent que dans ces phases et ne correspondent à aucun des environnements ioniques d'une apatite bien cristallisée. Ces environnements constituent probablement une couche hydratée à la surface des cristallites. Ils sont instables et ils évoluent au cours du vieillissement du précipité en milieu aqueux (maturation) vers un meilleur état d'organisation. Ainsi au début de leur formation les PCA sont très réactives en raison de la présence d'une proportion importante d'ions faiblement liés en surface et leur réactivité diminue au cours du temps au fur et à mesure que les ions sont incorporés dans la structure apatitique plus stable. La figure I-28 représente cette évolution.



**Figure I-28.** Représentation des modifications chimiques au cours de la maturation

Au tout début dans la solution mère, composée principalement d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , et  $\text{Ca}^{2+}$ , un précipité constitué d'apatite très mal cristallisée est formé, figure I-28-A. Cette apatite très mal cristallisée, entourée d'environnements non-apatitiques, évolue ensuite vers une apatite présentant un meilleur état de cristallinité figure I-28-B. L'apatite cristallisée, constituant le meilleur état d'organisation possible du système, n'apparaît qu'au dernier stade de la maturation et au détriment des autres formes moins bien structurées, surtout des environnements labiles, figure I-28-C. Il faut remarquer ici que dans la solution mère peuvent se retrouver, à l'état de traces, d'autres ions que ceux mentionnés ci-dessus. Ces ions qui proviennent des sels de départ peuvent affecter considérablement les caractéristiques du précipité. C'est notamment le cas du  $\text{Mg}^{2+}$ , qui est un inhibiteur de la croissance cristalline des phosphates de calcium [Boistelle 1993].

### ***I-1-4-2- Formation de l'HAP***

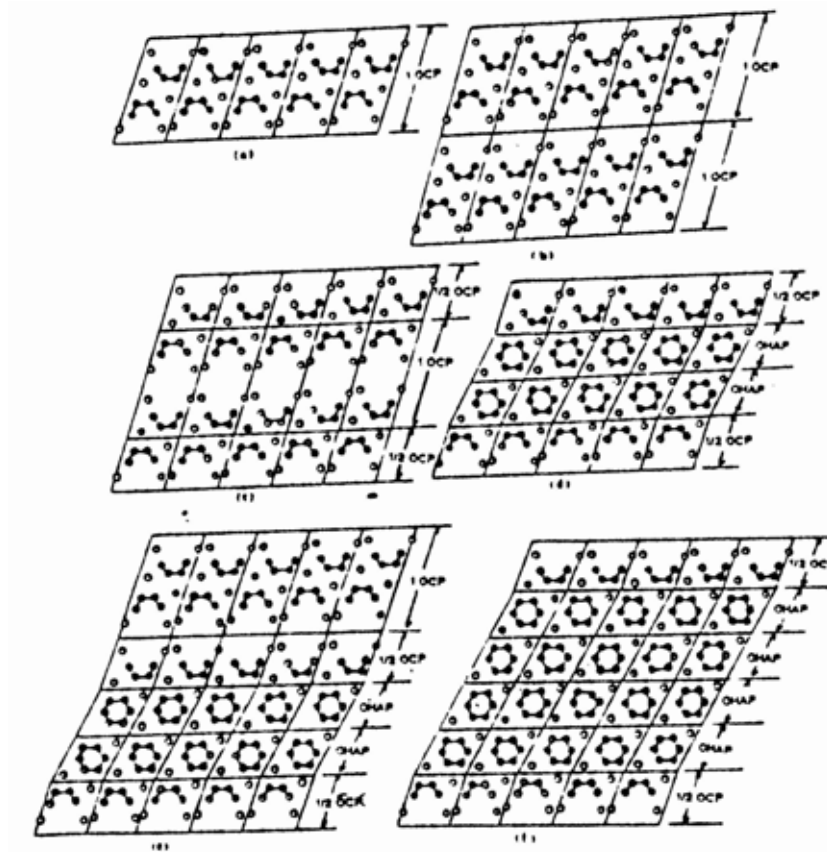
La connaissance des mécanismes par lesquels les apatites biologiques ou de synthèse sont susceptibles de se former et de croître est importante afin de pouvoir contrôler leurs propriétés. D'après Brown [Brown 1981], trois types de mécanismes sont susceptibles de conduire à la formation d'HAP à partir ou non d'OCP.

#### *Mécanisme I : formation "directe" de l'hydroxyapatite par une croissance en spirale*

Ce type de transformation a été soupçonné dans les minéraux apatitiques [Nancollas 1964] et dans la synthèse et la croissance hydrothermale de l'HAP [Arends 1979]. Néanmoins, ce type de réaction est peu probable in vivo car les différentes morphologies des cristaux observées ("ruban" au début de la formation de l'émail dentaire, ou plaquettes dans l'os) ne sont pas compatibles avec ce mécanisme.

#### *Mécanisme II : formation indirecte par hydrolyse d'un intermédiaire*

Un mécanisme de croissance "par couche" à partir de l'OCP a été décrit par Brown [Brown 1981] (figure I-29): une couche de la maille cristalline de l'OCP s'alterne avec une couche hydrolysée transformée en HAP. Du fait des analogies structurales entre l'OCP et l'HAP, il y aurait une assez faible énergie interfaciale à la jonction des deux structures. Au fur et à mesure du phénomène d'hydrolyse, il y aurait une réorganisation de la structure de l'OCP. Les deux demi couches hydratées présentes à la surface du cristal seraient stables et minimiseraient l'énergie interfaciale du solide, mais non les couches intérieures qui s'hydrolyseraient pour former une couche de structure apatitique. Ce processus se multiplierait dans deux directions de l'espace.



**Figure I-29 :** Mécanisme proposé pour la croissance par couche des cristaux d'OCP en HAP [Brown 1981]

### *Mécanisme III : Dissolution - reprécipitation*

Cette conversion de l'OCP en HAP se ferait selon un autre processus qui a été démontré in vitro dans le cas de forts pH, de hautes températures ou bien encore quand des ions fluorure sont mis en jeu. Il implique un mécanisme plus classique de dissolution de l'OCP et de précipitation de l'HAP.

Pour Brown [Brown 1981], ces procédés, et spécialement le mécanisme de croissance par couche, permettrait d'expliquer la non-stoechiométrie des apatites. En effet, il existerait dans les hydroxyapatites non-stoechiométriques deux types de couches : les mailles de type apatitique et celles dérivant de l'OCP. Suivant le degré d'hydrolyse on peut aboutir à des empilements ('interlayering' en anglais) rendant compte de la composition des apatites non stoechiométriques.



Signalons cependant qu'il existe des apatites non-stœchiométriques, mais bien cristallisées, dans lesquelles la non-stœchiométrie ne peut être associée à un résidu de phase OCP. Il existe donc, à côté des hypothèses de Brown, d'autres données témoignant d'une non-stœchiométrie de la phase apatitique elle-même. C'est le cas en particulier des apatites carbonatées de type B dans lesquelles la substitution des ions phosphates trivalents par des ions carbonate bivalent introduit une perte de charge négative compensée par la création d'une lacune cationique et d'un ion monovalent. Le même schéma de compensation de charge semble se produire quand un ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  remplace un ion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Il existe donc différentes explications de la non-stœchiométrie des apatites. L'existence d'"interlayering", n'a pu être démontré de façon formelle, par contre il semble exister des co-cristallisations d'OCP et d'hydroxyapatite [Iijima 1992, 1999].

Ces différents phosphates de calcium participent à la constitution de nombreux biomatériaux soit sous forme massive (céramiques, ciments), soit sous forme de dépôts ou dans des matériaux composites. Nous ne parlerons que des céramiques et des ciments.

## I-2- LES CERAMIQUES PHOSPHOCALCIQUES

La méthode d'élaboration des céramiques phosphocalciques, la plus utilisée, est le frittage naturel à haute température, ( $\cong 1300$  °C) [Bernache-Assollant 2003 ; Senamaud 1997 ; Gross 2004]. Cependant, ce procédé ne permet pas d'obtenir des céramiques constituées d'apatites mal cristallisées plus proche des tissus biologiques. Par ailleurs, au cours du chauffage, la surface spécifique de ces matériaux diminue considérablement et leur réactivité de surface est très atténuée. Leur interaction avec certaines molécules biologiques actives, en particulier est limitée. Enfin, les biomatériaux à base d'apatite stœchiométrique sont très stables et non résorbables. La réalisation de céramiques résorbables à base de phosphate de calcium est cependant possible par l'utilisation de composés biphasiques (Biphasic Calcium Phosphates, BCP) constitués d'hydroxyapatite stœchiométrique et de phosphate tricalcique  $\beta$  [Bouler 2000]. Ces composés sont aujourd'hui les céramiques à base de phosphate de calcium les plus utilisées, notamment en substitution d'allogreffes. La vitesse de résorption des BCP peut être modulée en fonction de la quantité de phosphate tricalcique. Toutefois ces composés

sont difficilement associables à des molécules actives du fait de leur faible surface spécifique et de leur faible réactivité de surface. Une autre possibilité consisterait à réaliser des biocéramiques à basse température préservant la structure et la réactivité des apatites déficientes. La résorbabilité de ces composés serait alors assurée par un contrôle de la stœchiométrie et on pourrait espérer préserver leur réactivité de surface.

Une technique de céramisation, à froid, d'apatites proches des phosphates biologiques, a été proposée au laboratoire. Dans ce cas l'élaboration de la céramique ne fait pas intervenir un frittage mais elle emploie le moulage d'un gel résultant d'une précipitation de l'hydroxyapatite mal cristallisée suivi d'un séchage lent, à température ambiante (par exemple 3 semaines pour 50 cm<sup>3</sup> de gel) ou même au réfrigérateur [Sarda 1999]. Cette méthode permet d'obtenir une céramique à base d'apatite non-stœchiométrique et il serait possible de lui associer des molécules organiques (des antibiotiques ou des facteurs de croissance osseuse) ou même certains polymères ou plastifiants pour réaliser des matériaux composites [Vaz 2000].

Malgré les similitudes avec le tissu osseux (composition chimique, structure de la phase minérale), ces céramiques nanoporeuses n'ont pas de bonnes propriétés mécaniques et leur association avec des polymères naturels ou artificiels n'a pas encore permis d'améliorer suffisamment ces propriétés [Vaz 2000].

Les principales céramiques phosphocalciques commercialisées en France sont présentées dans le tableau I-3 [www.maitrise-orthop.com].

Comme on peut le constater les propriétés mécaniques en compression ne dépassent que très rarement 100 MPa et leur composition est soit de l'HAP bien cristallisée, soit des autres phases bien cristallisées  $\alpha$  ou  $\beta$  TCP qui sont assez longues à se résorber.



Nom	Composition	Porosité	Résistance à la compression (MPa)	Résorbabilité
BIOSORB	$\beta$ TCP > 95%	5; 30 ou 45%	150; 100 ou 15	30% en 6 mois; 50% en 12 mois
CALCIRESORB	$\beta$ TCP > 96%	30 - 45%	(40-45) – (12-20)	24 mois
CERAPATITE	HAP > 95%	30%	40 - 45	quelques années
SYNATITE	HAP > 95%	30%	100	5% en 12 mois
OSSATITE PURE	HAP > 99%	-	60 ou 10	quelques années
CEROS	HAP > 95%	60%	granule	quelques années
ENDO BON	HAP > 95%	50 - 60%	14 -10	Pas de résorbabilité
PRO OSTEON	HAP > 90%, TCP < 10%, CaCO <sub>3</sub> < 3%	65%	-	15 à 35 mois
PYROST	HAP > 90%, CaOH 1-3%	70,7%	5	début après 2 – 3 semaines
TRIOSITE	HAP > 60%, TCP 40%	70%	> 10	2 mois
BIOCER-BIOCEL2	HAP > 75%, TCP 25%	60 – 85%	1 - 5	6 à 10 mois
CALCIRESORB35-CERAPATITE65	HAP > 65%, TCP 35%	45%	25 - 30	résorbabilité partielle
EUROCER 200	HAP > 65%, TCP 35%	35 – 55%	20	début après 6 mois
EUROCER 400	HAP > 55%, TCP 45%	60 – 85%	1 - 2	début après 6 mois
BCP	HAP > 60%, TCP 40%	60 – 85%	1 - 2	début après 6 à 10 mois
CERAFORM	HAP > 65%, TCP 35%	5%	70 - 120	

**Tableau I-3 :** Différentes céramiques phosphocalciques commercialisées.



### I-3- LES CIMENTS PHOSPHOCALCIQUES

Les ciments phosphocalciques sont très intéressants d'une part par leurs propriétés d'injectabilité et mouillabilité qui facilitent leur utilisation dans les opérations chirurgicales et d'autre part par leur bioactivité favorisant la reconstitution osseuse. Le phénomène de prise des ciments phosphocalciques est le résultat de l'enchevêtrement des cristaux (DCPD, OCP, apatite) provenant de l'hydrolyse de phosphates de calcium plus solubles. L'ACP, en raison de sa conversion facile en apatite a pu également être utilisé dans les ciments.

Les ciments phosphocalciques sont capables de faire prise rapidement pour conduire à des matériaux relativement durs, biocompatibles et qui une fois implantés dans le corps humain sont remplacés graduellement par un tissu osseux neo-formé.

Les premiers ciments ont été développés par Brown et Chow [Brown and Chow 1987] et ils étaient constitués de phosphate tétracalcique et de monétite ou de brushite. Depuis, de nombreuses compositions ont été proposées [Medjoubi 1993 ; Lemaître 1995 ; Hatim 1996 ; Driessens 1998] et, on peut classer ces ciments en différentes catégories selon la composition des poudres de départ [Chow 2001] :

- a) ciments constitués de phosphate de calcium ou tout simplement de dérivés de calcium et de phosphore. Dans ces ciments la phase liquide est aqueuse contenant ou non des ions calcium ou phosphate. La prise du ciment est le résultat de la formation d'un ou plusieurs phosphates de calcium ;
- b) ciments dont la phase solide est semblable à la précédente mais dont la phase liquide est constituée d'un acide organique. La prise résulte alors de la formation d'un phosphate acide tel que le DCPD.
- c) ciments dont la phase solide est constituée de phosphates de calcium et dont la phase aqueuse contient des polymères en solution. La prise du ciment est le résultat de la formation d'un orthophosphate de calcium et d'un précipité polymérique.
- d) ciments dont la prise est assurée par un processus de polymérisation. Les phosphates de calcium éventuellement présents dans ces matériaux ont seulement un rôle de charge.

Dans cette partie nous allons nous intéresser seulement à la première catégorie de ciments, les plus étudiés car ils sont constitués uniquement de phosphates de calcium, et les réactions conduisant à leurs prise et durcissement sont directement liées aux propriétés des phosphates de calcium.

Malgré le grand nombre de formulations possibles, la plupart des ciments phosphocalciques ne renferment après durcissement que deux composés finaux différents : l'hydroxyapatite ou la brushite.

Les ciments phosphocalciques sont composés d'un mélange entre une solution aqueuse et un ou plusieurs phosphates de calcium. Après gâchage des deux phases, les phosphates de calcium se dissolvent et précipitent sous forme de composés phosphocalciques moins solubles. Pendant cette précipitation, les nouveaux cristaux de phosphates de calcium formés s'enchevêtrent et grossissent. Ce phénomène est associé à la prise du ciment.

Les propriétés mécaniques maximales sont atteintes après la prise du ciment. La plupart des produits commerciaux ont une porosité de l'ordre de 50 %, cependant il s'agit d'une porosité fermée et la dimension des pores qui n'excède pas quelques  $\mu\text{m}$  ne permet pas la réhabilitation cellulaire. Cette caractéristique est l'inconvénient majeur des ciments par rapport aux céramiques poreuses.

Les principaux ciments phosphocalciques commercialisés sont présentés dans le tableau I-4 [Bohner 2001]. Le produit final est dans la plupart des cas une hydroxyapatite déficiente en ions  $\text{Ca}^{2+}$  (PCA) qui peut être carbonatée quand les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont présents dans le mélange initial (CAP).

**Tableau I-4** : Liste des différents ciments phosphocalciques commercialisés.

Nom	Société	Composants	Produit final	$\sigma_c$ (MPa)
<b><math>\alpha</math>-BSM</b>	ETEX	<b>ACP+ DCPD</b>	<b>PCA</b>	10 - 15
<b>Biobon</b>	Merck GmbH			10 - 15
<b>Norian SRS</b>	Norian (Synthes-Stratec)	<b><math>\alpha</math>-TCP + <math>\text{CaCO}_3</math> +</b>	<b>CAP</b>	50
<b>Norian CRS</b>		<b>MCPM</b>		30
<b>Bonesource</b>	Leibinger	<b>TTCP +DCP</b>	<b>HAP</b>	50
<b>Cementek</b>	Teknimed	<b><math>\alpha</math>-TCP + TTCP</b> <b>+<math>\text{Ca(OH)}_2</math> + <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></b>	<b>PCA</b>	20
<b>Mimix</b>	Walter Lorenz Surgical Inc	<b><math>\alpha</math>-TCP + TTCP +</b> <b>Acide citrique</b>	<b>PCA</b>	?
<b>Biocement D</b>	Merck GmbH	<b><math>\alpha</math>-TCP +DCPD +</b> <b><math>\text{CaCO}_3</math> + HAP</b>	<b>CAP</b>	50
<b>Biopex</b>	Mitsubishi Materials	<b><math>\alpha</math>-TCP +TTCP +</b> <b>DCPD + HAP</b>	<b>PCA</b>	82
<b>Fracture Grout</b>	Norian (Synthes-Stratec)	<b>TTCP + <math>\text{CaCO}_3</math> +</b> <b><math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></b>	<b>PCA</b>	?
<b>chronOS Inject</b>	Mathys Medical	<b><math>\alpha</math>-TCP + MCPM</b>	<b>DCPD</b>	3

$\sigma_c$  = Résistance à la compression;

Les ciments phosphocalciques sont principalement utilisés en chirurgie maxillo-faciale [Eppley 1999 ; Friedman 1998] et dans les traitements des fractures radiales [Constantz



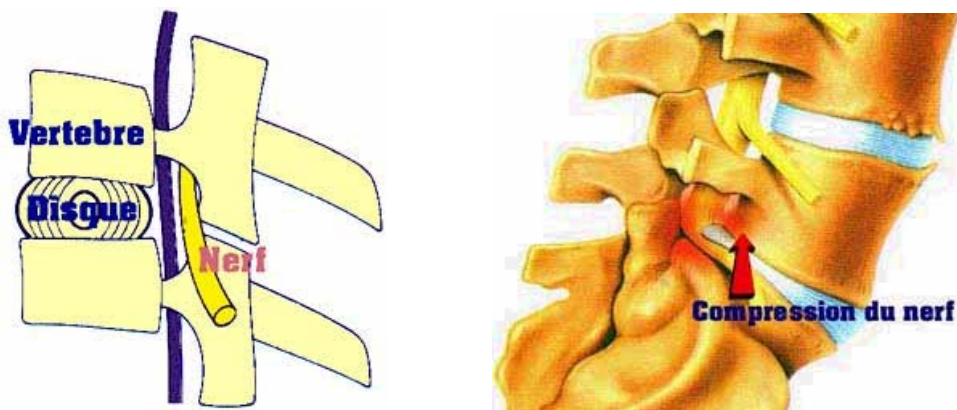
1995]. Ils ont été aussi utilisés pour des fractures du calcanéum [Thordarson 1999], fractures de hanche [Stankewich 1996 ; Goodman 1998], fractures de plateau tibial [Frankenburg 1998], pour l'augmentation de corps vertébraux ostéoporotiques [Bai 1999], pour la restauration des vis de fixation pédiculaires [Moore 1997] ou encore pour le renforcement de l'ancrage de vis orthopédiques [Mermelstein 1996].

# **Chapitre II**

**Mise en forme de céramiques massives**

## II- CHAPITRE II : MISE EN FORME DE CERAMIQUES MASSIVES

Le tassement des vertèbres est une maladie qui touche aujourd'hui un nombre important de personnes. Il apparaît surtout chez les personnes âgées, 80% des personnes de plus de 75 ans étant atteintes, et se traduit par l'usure et, éventuellement, la disparition totale du cartilage intervertébral. Ce phénomène est le résultat d'une arthrose, qui consiste en une dégradation du cartilage et une perte de ses propriétés mécaniques. Le cartilage intervertébral sain, est un tissu résistant et élastique il forme des disques intervertébraux qui séparent les vertèbres et jouent le rôle d'amortisseur. Il évite que les vertèbres ne compriment les racines nerveuses motrices et sensibles qui partent de la moelle épinière, à chaque étage vertébral, par des orifices appelés trous de conjugaison. La détérioration des disques peut entraîner une compression des nerfs comme le montre la figure II-1, et provoquer une névralgie locale, la plus connue étant la sciatique (la compression a lieu au niveau de la 4<sup>ème</sup> ou 5<sup>ème</sup> lombaire).



**Figure II-1** : Représentation d'un disque intervertébral sain (à gauche) et d'un disque malade (à droite)

[<http://www.medecine-et-sante.com/maladiesexplications/herniediscale.html>]

Aujourd'hui, la solution la plus radicale pour résoudre ce problème est la suppression du disque intervertébral et la réalisation d'une "fusion vertébrale" qui consiste en la jonction de deux vertèbres contiguës séparées par un espaceur rigide. La colonne vertébrale perd une partie de sa mobilité mais la douleur disparaît. Actuellement la fusion est réalisée à l'aide de

cages rigides, généralement en titane, qui assurent la fixation des deux vertèbres et d'un implant osseux qui permet la jonction des deux vertèbres. Les cages ont souvent une forme cylindrique creuse et présentent des parois perforées, qui favorisent l'irrigation de l'implant et la formation du pont osseux.



**Figure II-2** : Différents modèles de cages utilisées en fusion vertébrale

[<http://www.spineuniverse.com> ; <http://www.medtronicsofamordanek.com/patient-spinal-verte.html>]



**Figure II-3** : Représentation de l'implantation d'une cage en position intervertébrale

[<http://www.spineuniverse.com>]

Les phosphates de calcium, en raison de leur biocompatibilité et de leur efficacité en tant que substitut osseux pourraient avantageusement remplacer l'implant osseux qui outre son coût élevé présente divers inconvénients (risques de rejet, d'infection virale ou bactérienne). Par ailleurs, un implant en phosphate de calcium présentant des propriétés mécaniques suffisantes pour résister aux contraintes élevées qui se retrouvent entre deux vertèbres et qui serait en même temps réactif et résorbable pourrait induire la formation d'os nouveau soudant ainsi deux vertèbres entre elles sans nécessiter l'implantation d'une pièce métallique.

La réalisation d'un tel implant synthétique nécessite une mise en forme particulière et le choix d'un matériau approprié. Une des possibilités consiste à utiliser des céramiques à base d'apatites non-stoechiométriques très réactives analogues au minéral osseux et qui seraient donc dégradées par les processus de remodelage naturel du tissu. La méthode de mise en forme que nous avons choisie est la céramisation à des températures les plus basses possibles pour préserver la réactivité du produit de départ et son caractère biomimétique, afin d'obtenir d'une part une bonne cohésion des particules, donc des bonnes propriétés mécaniques et d'autre part une résorption contrôlée par l'organisme.

Les pièces doivent être de forme cylindrique et suffisamment volumineuses pour permettre par la suite un usinage et l'obtention d'une forme adaptée à l'implantation entre les vertèbres.

La céramisation d'apatites non-stoechiométriques peut être réalisée par la voie des ciments [Donazzon 1998]. Toutefois les propriétés mécaniques sont très insuffisantes. Nous avons effectué des recherches exploratoires de différents procédés utilisant la réactivité assez exceptionnelle des apatites non-stoechiométriques. Des essais de compaction à froid, ont tout d'abord été effectués, sur des apatites non stœchiométriques analogues au minéral osseux, par la suite les pastilles ainsi obtenues ont été chauffées à très basse température (50 et 100°C) pour essayer de les consolider. Dans une autre tentative le préchauffage de la poudre a été réalisé avant d'effectuer la compaction et un chauffage à l'air à des températures beaucoup plus élevées se rapprochant des conditions d'un frittage naturel couramment utilisé pour réaliser des céramiques de phosphates de calcium denses ou poreuses (800-1100°C). Une troisième série d'essais est une méthode basse température originale : le chauffage sous pression à très basse température d'apatites nanocristallines non-stœchiométriques.

Les essais effectués sont dans leur grande majorité des manipulations exploratoires qui nous ont permis de dégager les conditions nécessaires à l'obtention des pièces cylindriques souhaitées. Le but de ces préparations est d'obtenir des céramiques, à base de phosphate de calcium, utilisables en chirurgie osseuse dans des zones soumises à des contraintes mécaniques élevées comme notamment la colonne vertébrale ou les os porteurs. Les caractéristiques souhaitées des pièces sont : un diamètre de 19,5 mm une épaisseur de 23 mm et une résistance à la compression axiale supérieure à 120 MPa.

Afin de réaliser des tests de résistance en compression qui soient significatifs, l'épaisseur de la pièce doit être comprise entre 1,5 et 2 fois son diamètre [Norme DIN EN 658-2]. Dans notre cas, pour un diamètre de 19,50 mm il faudrait une épaisseur d'au moins 29,25 mm. Nous n'avons pas toujours pu atteindre cet objectif.

Cependant les valeurs des tests de compression, même si elles ne correspondent pas aux normes en vigueur, permettront de comparer nos échantillons et de proposer des voies de réalisation.

*Décrivons tout d'abord les essais de compaction à froid.*

## **II-1- ESSAIS DE COMPACTION A FROID**

Les essais de compaction à froid ont été réalisés sur des apatites nanocristallines fraîchement précipitées riches en environnements labiles (ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  non-apatitiques, mobiles), offrant une réactivité de surface accrue. Nous donnerons tout d'abord les caractéristiques de la poudre de départ, puis nous exposerons les essais de compactage et les caractérisations physico-chimiques des pastilles ainsi obtenues.

### ***II-1-1- Synthèse et caractérisation de la poudre de départ***

La poudre a été préparée par double décomposition entre une solution d'un sel de calcium (solution A: 21,8 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,148 moles) dans 250 ml d'eau desionisée) et une solution d'un sel de phosphate (solution B: 109 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (0,304 moles) dans 750 ml d'eau desionisée). La solution A a été versée rapidement à température ambiante dans la solution B. Le pH de la suspension après précipitation reste proche de 7,40, valeur imposée par l'excès d'ions phosphate, qui tamponne la solution. Le précipité a été filtré et lavé avec 750 ml d'eau desionisée pour éliminer les ions phosphate en excès ainsi que les contre-ions solubles de la solution de précipitation. Le gel a été ensuite lyophilisé. La poudre très fine obtenue est stockée au congélateur afin de conserver sa réactivité et d'éviter toute évolution vers des états mieux cristallisés.

L'écart à la stœchiométrie de la poudre obtenue a été évaluée par analyse chimique, sa caractérisation physico-chimique a été complétée par diffraction des Rayons X, spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier, microscopie électronique à transmission, B.E.T, et analyse thermo-gravimétrique.

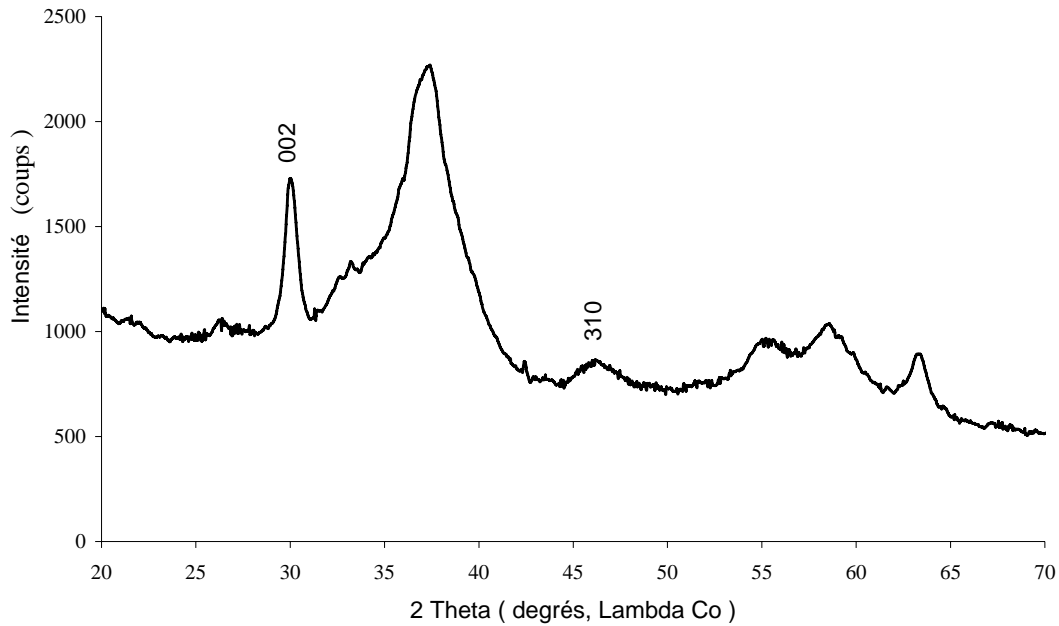
#### ***II-1-1-1- Analyse chimique***

La teneur en ions calcium a été obtenue par dosage volumétrique en retour avec E.D.T.A. (éthylène diamine tétra acétique), tandis que les ions phosphate ont été dosés par colorimétrie. Ces méthodes, classiquement utilisées au laboratoire, sont décrites dans l'Annexe n°I. Les résultats obtenus indiquent un rapport atomique Ca/P proche de 1,38 ( $\pm 0,02$ ), en accord avec les valeurs généralement obtenues pour cette préparation [Eichert 2001 ; Hina 1996]. Ce rapport très proche de 1,33 qui est celui de l'OCP (Phosphate Octacalcique :  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ), traduit un écart important à la stœchiométrie pour ces apatites mal cristallisées.

Le dosage des ions hydrogénophosphate effectué selon des méthodes couramment utilisées dans notre laboratoire nous donne une teneur de 29% (P sous forme de  $\text{HPO}_4^{2-}$  par rapport au P total). Ce pourcentage est généralement trouvé pour les préparations d'hydroxyapatite mal cristallisées fraîchement précipitées.

#### ***II-1-1-2- Diffraction des rayons X***

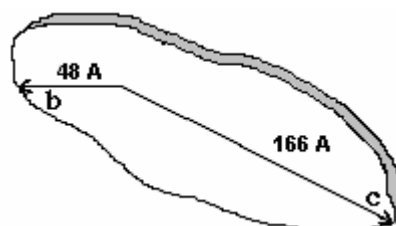
Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'apatite mal cristallisée fraîchement précipitée obtenue par double décomposition est représenté sur la figure II-4.



**Figure II-4 :** Diagramme de diffraction des rayons X d'une apatite mal cristallisée fraîchement précipitée

Ce diagramme est caractéristique d'une apatite mal cristallisée et indique l'absence de toute autre phase étrangère cristallisée. La présence de phase amorphe ne peut cependant être totalement exclue. On peut noter que le fond continu est particulièrement élevé sur nos diagrammes cette caractéristique autrefois attribuée à la présence de phase amorphe [Harper 1966] pourrait être due à l'existence d'un phénomène de diffusion "non-cohérent" des rayons X dû à de nombreux défauts cristallins [Betts 1974a].

L'élargissement des raies de diffraction permet la détermination de la taille moyenne des cristallites [Scherrer 1918 ; Guinier 1960] et le désordre cristallin [Hosseman 1962] ; comme décrit dans l'Annexe n°II. Les résultats obtenus en utilisant ces méthodes, présentés dans le tableau II-1, révèlent une élongation des cristaux suivant l'axe c de la maille hexagonale ; comme schématisé dans la figure II-5.



**Figure II-5 :** Représentation graphique d'une cristallite d'apatite nanocristalline fraîchement précipitée.

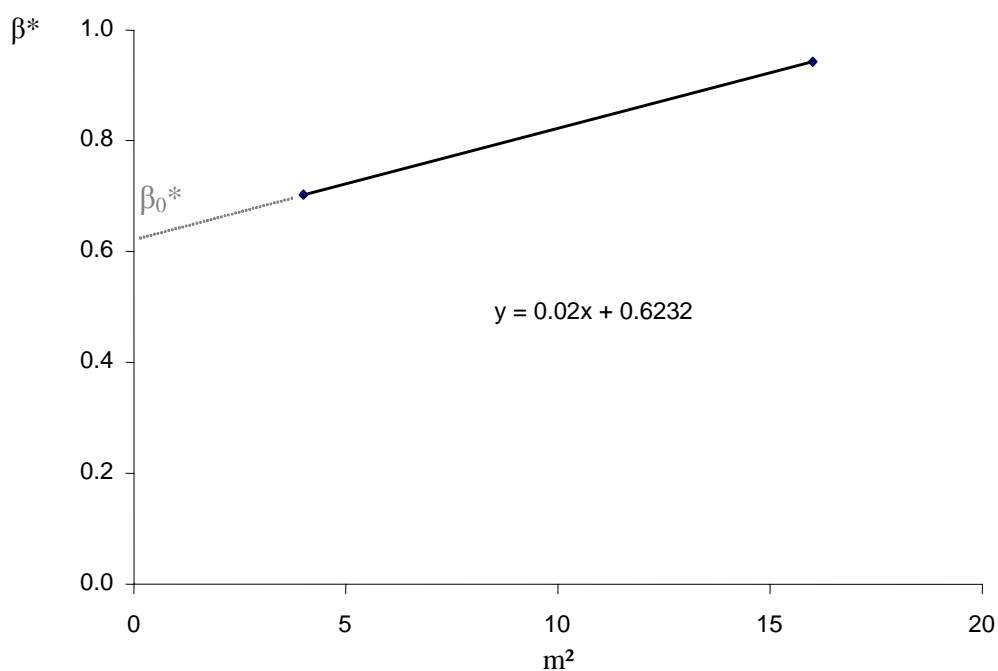


Le désordre cristallin est en outre particulièrement important pour ces apatites peu matures. La taille réelle des cristallites,  $L(00n)$ , peut être obtenue à partir de la largeur des raies de diffraction en écartant la contribution due au désordre cristallin [Hosseman 1962]. Elle peut être déterminée à partir du diagramme représenté sur la figure II-6, elle est, comme on doit s’y attendre, plus importante que la taille calculée par la formule de Scherrer, qui ne tient pas compte de l’élargissement des raies du au désordre cristallin.

Le calcul de la taille réelle des cristallites, en écartant le désordre cristallin, suivant une direction perpendiculaire à l’axe c de la maille n’a pas été possible, car les raies des familles de plans (hk0) sont très mal définies et difficile à observer.

**Tableau II-1** : Dimensions apparente des cristallites de l’apatite mal cristallisée calculées en utilisant la formule de Scherrer et de la taille réelle des cristallites en écartant le paramètre de désordre cristallin

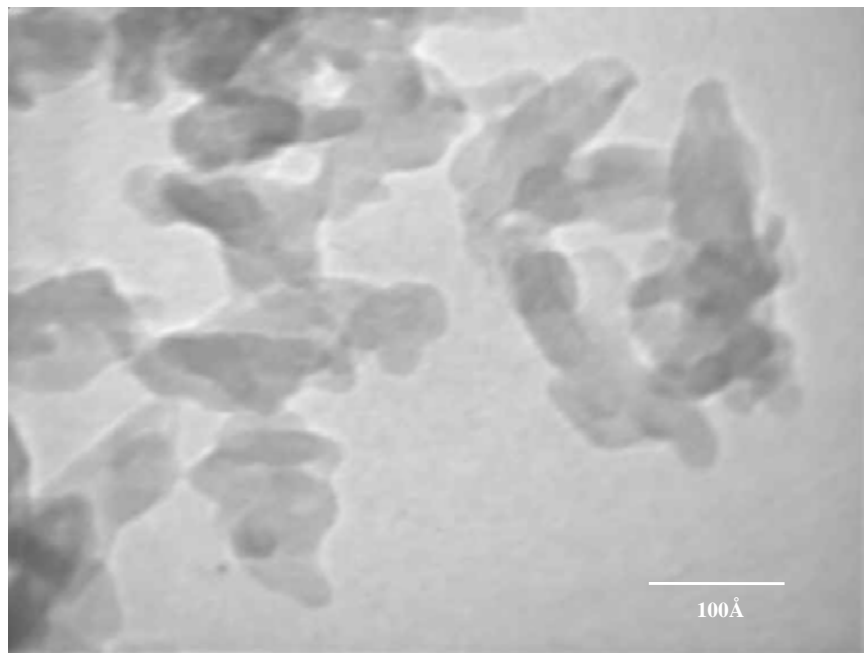
Poudre	L(002)	L(310)	L(002)/L(310)	L(00n)
	$\pm 5\text{Å}$	$\pm 5\text{Å}$	$\pm 0,1\text{Å}$	$\pm 5\text{Å}$
PCA	142	48	2,96	166



**Figure II-6** : Détermination de  $\beta^*$  (largeur à mi-hauteur) d’une apatite mal cristallisée fraîchement précipitée [Hosseman 1962], m est l’ordre de réflexion,  $m^2 = (m_h^2 + m_k^2 + m_l^2)$ .

### II-1-1-3- Microscopie électronique à transmission

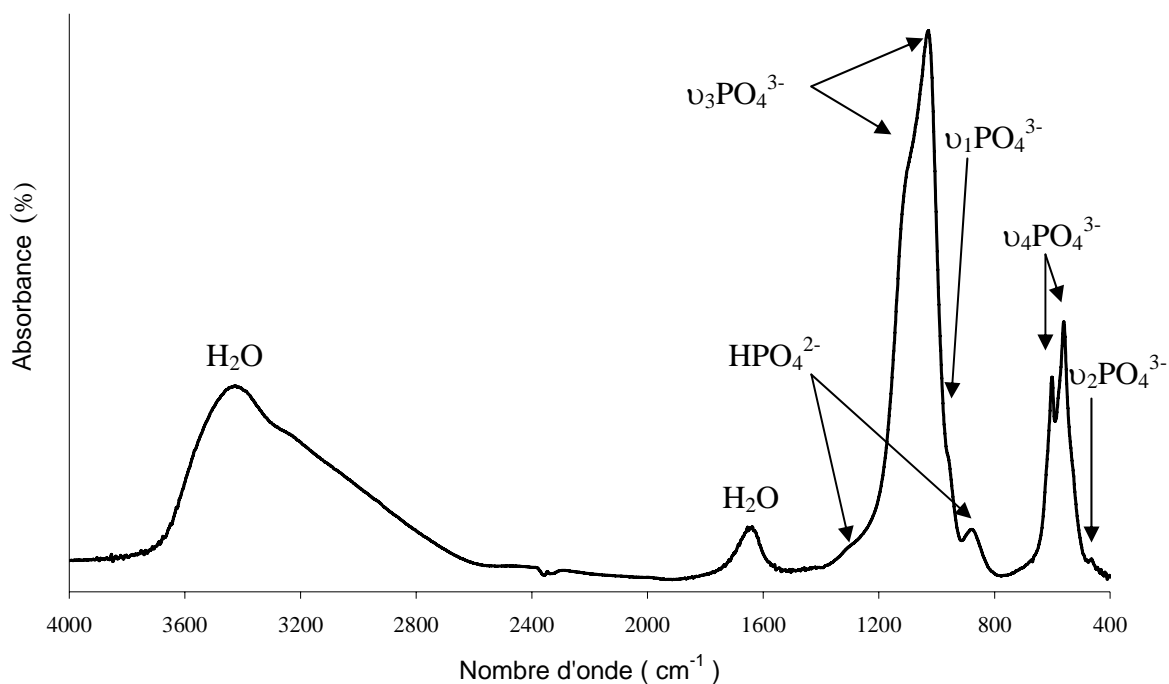
Le cliché obtenu en microscopie électronique est reporté sur la figure II-7. Des cristaux apparaissent sous forme de plaquettes allongées de formes très irrégulières. Cette morphologie paraît assez incompatible avec une structure cristalline hexagonale; En effet l'axe c de l'hexagone correspond, comme le montre la diffraction des rayons X, à la direction la plus grande des plaquettes, mais les deux directions perpendiculaires à l'axe c ne semblent pas équivalentes dans les nanocristaux. Cette anomalie est également observée pour les cristaux d'apatite biologique et a été attribuée à la formation d'une phase intermédiaire métastable, souvent le phosphate octocalcique monoclinique, au cours de la précipitation [Elliott 1994]. La taille des nanocristaux semble correspondre à celle donnée par l'élargissement des raies de diffraction.



**Figure II-7 :** Cliché obtenu par microscopie électronique à transmission pour l'apatite non-stœchiométrique fraîchement précipitée

### II-1-1-4- Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre d'absorption infrarouge de l'apatite mal cristallisée fraîchement précipitée est présenté sur la figure II-8.



**Figure II-8** : Spectre d'absorption infrarouge d'une apatite mal cristallisée de synthèse à temps de maturation nul.

On observe la présence des bandes phosphates caractéristiques des phases apatitiques :  $1081$  et  $1030\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3\text{ PO}_4^{3-}$ ),  $960\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{ PO}_4^{3-}$ ),  $601$  et  $570\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4\text{ PO}_4^{3-}$ ),  $474\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2\text{ PO}_4^{3-}$ ) [Fowler 1974]. Le spectre révèle par ailleurs la présence des bandes attribuables aux ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  à  $1180$ ,  $1250$  et  $875\text{ cm}^{-1}$ . On note également l'absence de bandes caractéristiques dues aux ions  $\text{OH}^-$  ( $630$  et  $3560\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $1410$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$ ), et la forte intensité des bandes correspondantes aux molécules d'eau ( $1630$  et  $3000 - 3400\text{ cm}^{-1}$ ).

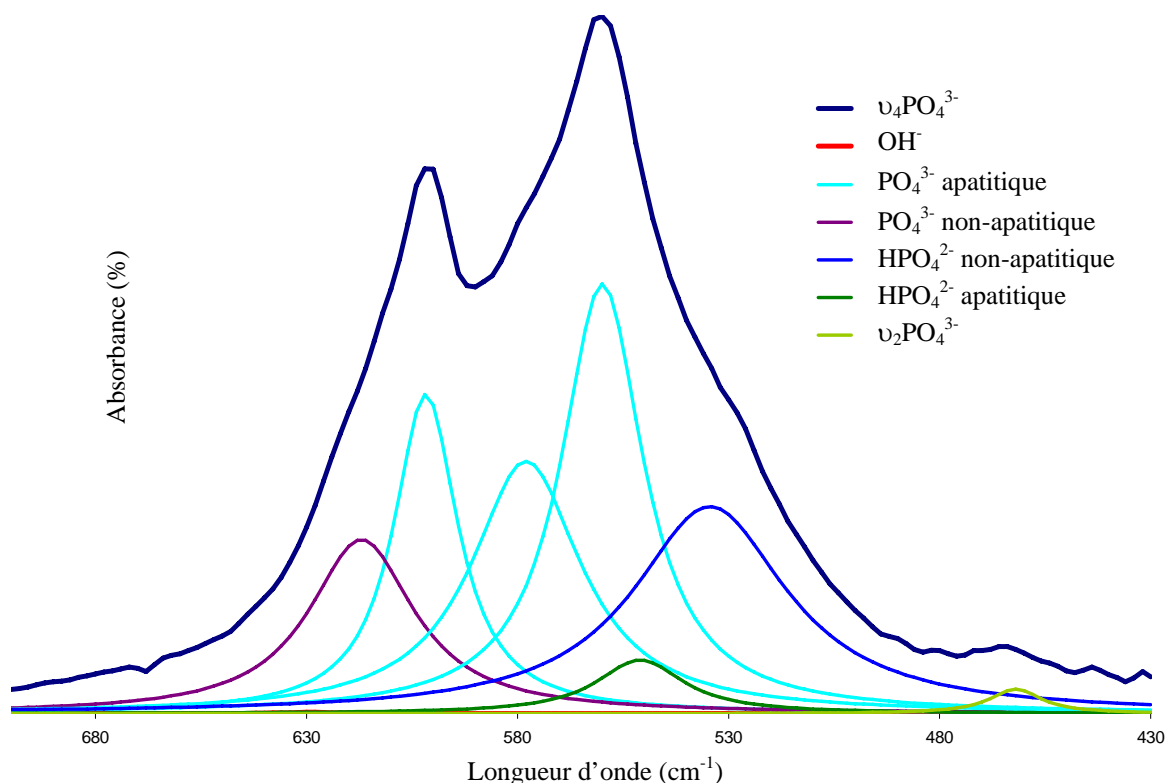
Le domaine compris entre  $700$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au mode de vibration  $\nu_4$  des ions phosphates, nous permet d'obtenir des informations complémentaires en utilisant une méthode de décomposition de bandes.

La décomposition a été réalisée à l'aide du logiciel GRAMS32v5, (Galactic, Salem, NH) qui nous a permis de décomposer ce domaine en huit bandes d'absorption distinctes de forme Lorentzienne (tableau II-2).

**Tableau II-2** : Modèle utilisé pour décomposer le domaine d'absorption infrarouge 400 – 700  $\text{cm}^{-1}$  en huit bandes d'absorption distinctes.

Bande	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Paramètres des bandes		
		Position	Largeur	Hauteur
$\text{OH}^-$	631	non fixée	non fixée	non fixée
$\text{PO}_4^{3-}$ non-apatitique	617	fixée à 617 $\text{cm}^{-1}$	non fixée	non fixée
$\text{PO}_4^{3-}$ apatitique	601	non fixée	non fixée	non fixée
$\text{PO}_4^{3-}$ apatitique	575	non fixée	non fixée	non fixée
$\text{PO}_4^{3-}$ apatitique	560	non fixée	non fixée	non fixée
$\text{HPO}_4^{2-}$ apatitique	550	fixée à 550 $\text{cm}^{-1}$	fixée à 25 $\text{cm}^{-1}$	non fixée
$\text{HPO}_4^{2-}$ non-apatitique	535	fixée à 535 $\text{cm}^{-1}$	non fixée	non fixée
$\nu_2\text{PO}_4^{3-}$	470	non fixée	fixée à 15 $\text{cm}^{-1}$	non fixée

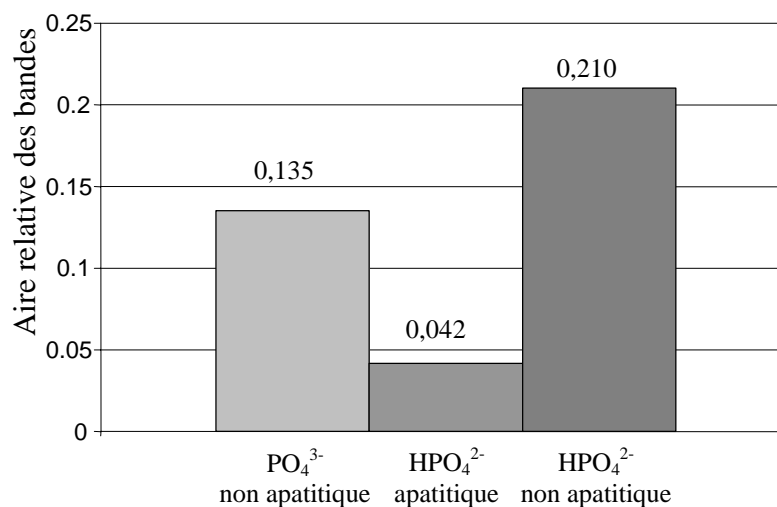
Les attributions des bandes de vibration infrarouge après décomposition du domaine 700 – 400  $\text{cm}^{-1}$  de l'apatite mal cristallisée fraîchement précipitée sont indiquées par la figure II-9.



**Figure II-9** : Décomposition des bandes d'absorption dans le domaine 700 – 400  $\text{cm}^{-1}$

Les proportions relatives des aires des bandes correspondant aux différentes espèces permettent de caractériser avec précision les apatites nanocristallines mal cristallisées

notamment en ce qui concerne les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  labiles (non-apatitiques),  $\text{HPO}_4^{2-}$  apatitiques et  $\text{HPO}_4^{2-}$  non-apatitiques. Ces rapports sont représentés sur la figure II-10.



**Figure II-10** : Quantités relatives des différentes espèces calculées à partir du rapport des aires des bandes d'absorption infrarouge, de l'apatite nanocristalline à temps zéro de maturation

Nous observons la faible proportion de  $\text{HPO}_4^{2-}$  apatitiques (0,042) par rapport aux  $\text{HPO}_4^{2-}$  non-apatitiques (0,210).

Des valeurs équivalentes ont précédemment été obtenues par des études sur les apatites très peu matures réalisées par Cazalbou et Eichert [Cazalbou 2000 ; Eichert 2001].

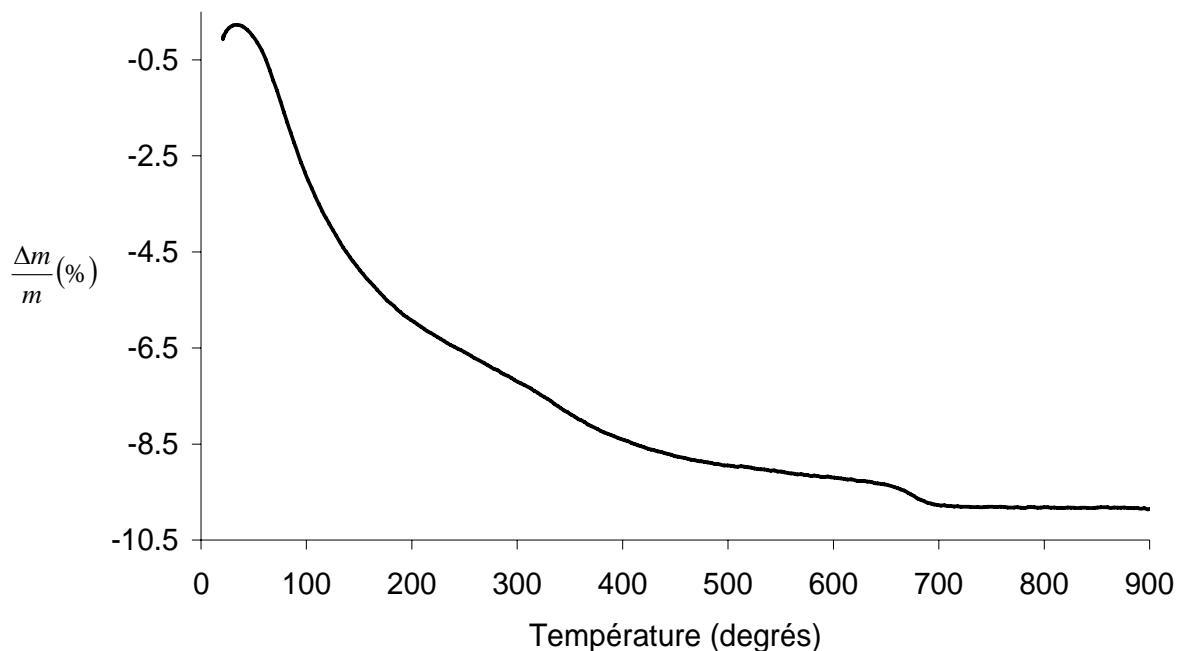
Les rapports sont très sensibles à l'état de maturation des apatites et permettent une caractérisation fine des échantillons, comme nous le verrons par la suite.

#### II-1-1-5- Analyse thermo-gravimétrique

La courbe obtenue par analyse thermo-gravimétrique, figure II-11, permet de doser quantitativement l'eau résiduelle associée à la poudre. Cette quantité d'eau correspond à l'eau adsorbée sur les nanocristaux et à l'eau associée aux environnements labiles. Il n'a pas été possible de distinguer ces différents types de molécules d'eau.

Nous pouvons observer trois pertes de masse. La première, entre 25°C et 250°C, qui est de 6,75%, correspond à la perte d'eau adsorbée sur les nanocristaux et à l'eau associée aux

environnements non-apatitiques. La deuxième perte de masse, de 2,53%, observée entre 250°C et 550°C correspond à la condensation des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  en ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  et à de l'eau plus fortement liée, peut-être intracristalline [Heughebaert 1977]. La troisième perte de masse est de 0,79% et se produit entre 650°C et 850°C, elle correspond à la réaction d'une partie des ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  avec les ions  $\text{OH}^-$  de la structure apatitique [Winand 1961] et à la formation de phosphate tricalcique. Cette perte permet d'évaluer la teneur en ions  $\text{OH}^-$  de la phase apatitique juste avant la décomposition: elle correspond à 1,5 % en masse soit environ 0,8 ions par mole d'apatite au lieu de 2 pour une apatite stœchiométrique. Il est à noter que les spectres IR de l'apatite lyophilisée montrent une proportion très faible d'ions  $\text{OH}^-$  ; il semble donc que ces ions se forment essentiellement au cours du chauffage, comme nous le montrerons plus loin.



**Figure II-11 :** Courbe obtenue en A.T.G. pour une apatite mal cristallisée de synthèse à temps de maturation nul.

La perte globale de masse est de 10,1%.

#### **II-1-1-6- B.E.T.**

Le B.E.T. est une technique d'analyse qui peut apporter des informations sur la surface spécifique des solides.

Dans notre cas la surface spécifique de l'apatite mal cristallisée est de  $118,37 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ , valeur relativement importante, qui permet de supposer une réactivité de surface accrue.

*La poudre présentant les caractéristiques exposées ici a été utilisée pour la mise en forme de pastilles massives.*

## ***II-1-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues***

### ***II-1-2-1- Compaction***

La compaction a été effectuée dans un moule en acier (réf. Z200C13V), de 12 mm de diamètre et 56 mm d'épaisseur utile, non étanche, associé à une presse HOUNSFIELD Série S (Annexe N°VII-1). Environ 2 g de poudre lyophilisée sont introduits dans le moule. La vitesse de déplacement du piston est de  $1 \text{ mm} \times \text{min}^{-1}$ , la pression est maintenue pendant 2 minutes à 200 MPa.

Les cylindres ainsi obtenus ont été caractérisés du point de vue physico-chimique et leurs propriétés mécaniques ont été testées en compression.

### ***II-1-2-2- Morphologie des pastilles obtenues***

Les dimensions des pastilles obtenues après compaction sont indiquées dans le tableau II-3. Dans certains cas les pastilles ont été usinées de façon à obtenir des échantillons adéquats pour le test de compression axiale : ponçage pour rendre les faces bien parallèles et perpendiculaires à l'axe longitudinal; usinage au tour pour rendre les génératrices bien symétriques.

**Tableau II-3** : Dimensions des échantillons obtenus par compactage à 200 MPa

<b>Echantillon</b>	<b>Diamètre (mm)</b>	<b>Epaisseur (mm)</b>	<b>Poids (g)</b>	<b>Densité Apparente</b>
<b>PCA01 – 20°C</b>	12,08	14,10	2,22	1,38
<b>PCA02 – 20°C</b>	12,08	13,28	2,14	1,41

Les épaisseurs des pastilles obtenues sont supérieures au diamètre, et par conséquent elles peuvent être considérées conformes pour le test de compression axial [Norme DIN EN 658-2 ; Annexe N°VII-2].

La densité apparente calculée à partir des dimensions des pastilles et de leur masse est de 1,40, valeur relativement faible par rapport à la densité théorique d'une pastille non poreuse ( 2,93 ) correspondant à une apatite mal cristallisée de rapport atomique Ca/P voisin de 1,38. La densité apparente des pastilles ne représente donc que 48 % de la densité théorique calculée dans le cas de notre apatite déficiente.

### ***II-1-2-3- Diffraction des rayons X et Spectroscopie Infrarouge***

La diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge ne montrent aucune modification par rapport au produit de départ, l'état cristallin et la structure étant inchangées.

### ***II-1-2-4- Propriétés mécaniques - Résistance à la compression axiale***

Le test de résistance à la compression (Annexe N°VII-2) sur deux échantillons nous donne des valeurs pour la contrainte à la rupture de 20,51 MPa et 79,80 MPa. En dépit du fait que les échantillons ont été mis en forme dans les mêmes conditions et présentent des morphologies tout à fait similaires, les valeurs sont très éloignées l'une de l'autre, illustrant les difficultés rencontrées, sur le même lot de pastilles céramiques, concernant l'obtention de mesures reproductibles et comparables.



La mise en forme « à froid » ne nous a pas permis d'atteindre de grandes densités relatives et de bonnes propriétés mécaniques. Afin d'améliorer ces caractéristiques, nous avons effectué divers essais de chauffage des cylindres "verts" obtenus par compaction à froid.

*Tout d'abord des essais ont été menés à très basse température (50 et 100°C) puis à des températures de frittage plus conventionnelles (800-1200°C).*

## **II-2- ESSAIS DE CERAMISATION A TRES BASSES TEMPERATURE (50 ET 100 °C)**

Nous avons réalisé des essais de céramisation à très basse température (50 et 100°C) dans l'idée de favoriser les interactions entre les particules à travers leur couche hydratée de surface. La couche hydratée étant très riche en eau, nous avons choisi les basses températures pour utiliser la mobilité ionique superficielle et favoriser les interactions entre cristallites. Une température supérieure à 100°C, à la pression atmosphérique, nous a paru, à ce stade, trop élevée, d'après les données de l'analyse thermogravimétrique, pour la conservation des molécules d'eau et la préservation de la mobilité ionique de surface des cristallites.

### ***II-2-1- Caractéristiques de la poudre de départ***

Les essais ont été effectués en employant une poudre présentant les mêmes caractéristiques physico-chimiques que celle utilisée précédemment et décrites au paragraphe II-1-1.

### ***II-2-2- Essais de compaction***

Les essais de compaction ont été effectués dans les mêmes conditions qu'au paragraphe II-1-2-1, pour la compression directe des poudres. Elles ont été suivies d'un traitement thermique de 72 heures dans un four à 50°C, ou de 24 heures à 100°C.

Le choix de ces conditions de traitement thermique a été fait dans l'idée d'assurer un processus lent à 50°C et un autre plus rapide à 100°C.

### **II-2-3- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues**

#### **II-2-3-1- Morphologie des pastilles obtenues**

Les dimensions des pastilles obtenues et leurs densités apparentes calculées sont données dans le tableau II-4.

**Tableau II-4 :** Dimensions des échantillons obtenus à 50 et 100°C

<b>Echantillon</b>	<b>Diamètre (mm)</b>	<b>Épaisseur (mm)</b>	<b>Poids (g)</b>	<b>Densité Apparente</b>
<b>PCA07 - 50°C</b>	12,04	11,12	1,91	1,51
<b>PCA08 – 50°C</b>	12,04	11,05	1,91	1,52
<b>PCA04 - 100°C</b>	11,96	11,55	1,85	1,43
<b>PCA05 - 100°C</b>	11,96	11,56	1,88	1,45

Les densités apparentes, 1,44 pour les échantillons obtenus à 100°C et 1,51 pour les échantillons obtenus à 50°C, sont faiblement supérieures à celles trouvées pour les échantillons non chauffés, 1,40. Aucun retrait n'a été mis en évidence au cours de ces essais.

Le faible écart de densité entre les deux séries d'échantillons, de l'ordre de 5%, est dû certainement au départ d'eau favorisé par le traitement thermique à 100°C associé au manque de retrait significatif.

#### **II-2-3-2- Propriétés mécaniques des échantillons**

Les épaisseurs étant faiblement inférieures aux diamètres, ces échantillons ne sont pas des éprouvettes idéales pour le test en compression, les valeurs obtenues devront être prises avec précaution (tableau II-5). Ce sont des valeurs expérimentales qui nous permettent d'estimer la cohésion présente dans nos échantillons, elles ne peuvent pas être utilisées comme valeurs de référence.

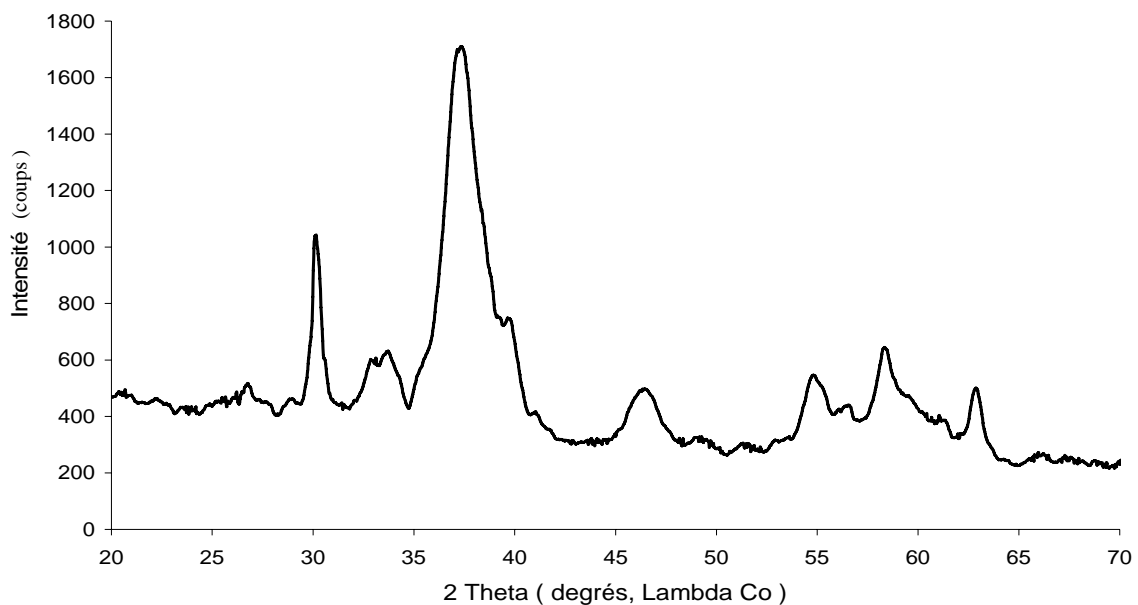
**Tableau II-5** : Résistance à la compression des échantillons obtenus à 50 et 100°C

Echantillon	Contrainte à la rupture (MPa)
<b>PCA07 - 50°C</b>	35,09
<b>PCA08 - 50°C</b>	34,88
<b>PCA04 - 100°C</b>	34,83
<b>PCA05 - 100°C</b>	72,20

Les valeurs de résistance à la compression de nos céramiques atteignant au maximum, dans le meilleur des cas, pour un des échantillons traité à 100°C, 72,20 MPa, sont équivalentes, voire inférieures à celles obtenues pour les échantillons non chauffés et très inférieures à nos objectifs.

### II-2-3-3- Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction de l'échantillon PCA04, figure II-12, nous indique toujours la présence d'une seule phase, l'apatite mal cristallisée, et l'absence de toute autre phase cristallisée.



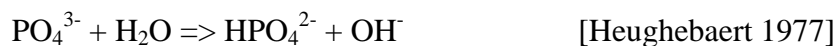
**Figure II-12** : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon PCA04 obtenu à 100°C

La mesure de la taille relative des cristallites, à l'aide de la formule de Scherrer, nous donne des valeurs de 216 Å pour la direction longitudinale et de 62 Å pour la direction transversale, le rapport des deux étant de 3,48. Ces valeurs sont plus élevées que les valeurs obtenues au paragraphe II-1-1-2 pour la poudre de départ, nous indiquant que le traitement thermique à 100°C a fait évoluer la phase apatitique vers un meilleur état de cristallisation sans apparition de nouvelles phases cristallisées.

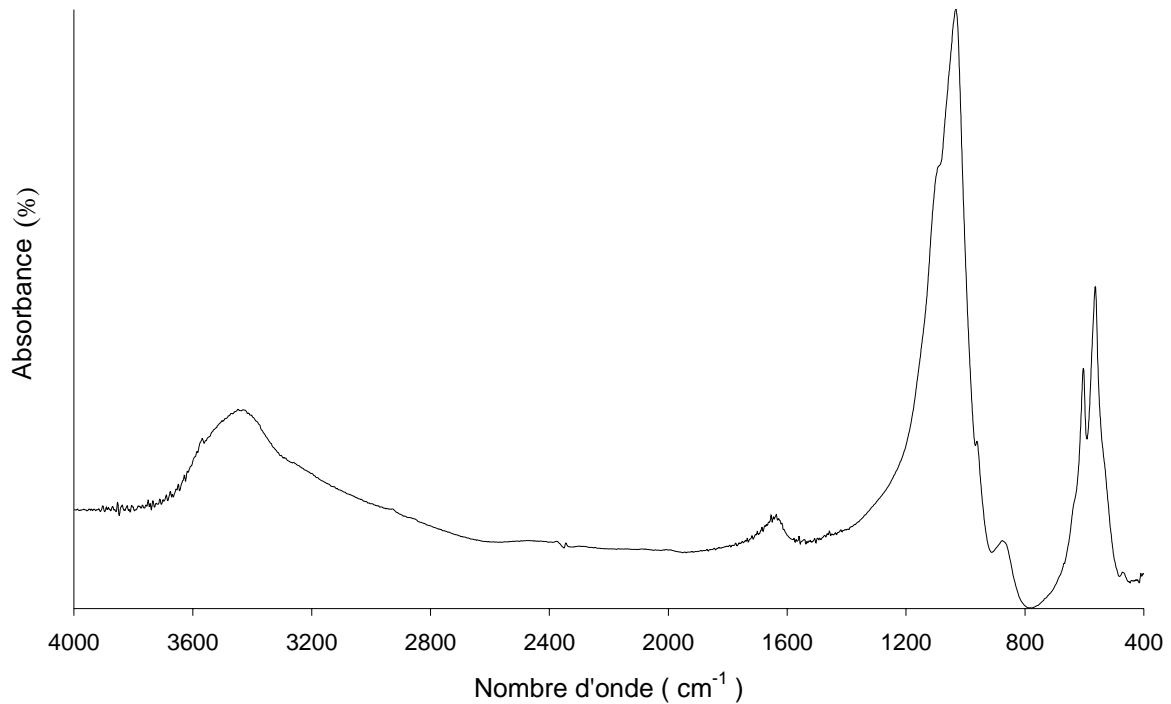
La taille réelle des cristallites évaluée dans la direction (00n), en prenant en compte la contribution du désordre cristallin, nous donne une valeur de 264 Å, sensiblement supérieure à celle de la poudre de départ et témoignant d'une restructuration des nanocristaux. Comme précédemment, la détermination dans la direction perpendiculaire n'a pas été possible en raison de la résolution insuffisante des pics (hk0). Le paramètre de désordre cristallin (0,0135) paraît plus faible que celui trouvé au paragraphe II-1-1-2 pour notre PCA de départ (0,02), indiquant qu'une augmentation de l'ordre cristallin s'est produite au cours du chauffage.

#### ***II-2-3-4- Spectroscopie d'absorption infrarouge***

Le spectre de l'échantillon PCA04 (figure II-13) obtenu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier correspond à une apatite déficiente en ions  $\text{Ca}^{2+}$ . En plus des bandes déjà décrites au paragraphe II-1-1-4, nous observons la présence d'une faible bande à 3560  $\text{cm}^{-1}$  et d'un épaulement à 630  $\text{cm}^{-1}$  attribuables aux ions  $\text{OH}^-$ . L'apparition des bandes  $\text{OH}^-$  a déjà été observée par Heughebaert dans le cas de l'hydrolyse des phosphates amorphe en apatite. Elle peut être expliquée dans notre cas par l'hydrolyse des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  suivant la réaction :



De manière globale nous constatons un affinement des bandes qui confirme l'amélioration de l'état cristallin observé par diffraction des rayons X. On note aussi la diminution en intensité des bandes correspondant aux molécules d'eau.



**Figure II-13** : Spectre d'absorption IR de l'échantillon PCA04 obtenu à 100°C.

Ces essais n'ont pas permis d'accroître la cohésion de nos échantillons qui présentent encore une faible densité relative. Nous avons donc renoncé provisoirement à utiliser la couche hydratée de surface et nous avons changé notre approche du problème.

Une autre possibilité envisageable pour fritter ces apatites est de tirer avantage de leurs sous-stœchiométrie et de la présence des défauts. Il a, en effet, été montré que la présence des défauts favorisait les phénomènes de diffusion ionique et le frittage des apatites [Raynaud 2002]. Toutefois les températures à utiliser pour activer les mouvements de diffusion en phase solide sont bien supérieures à celles que nous avons utilisées jusqu'à présent.

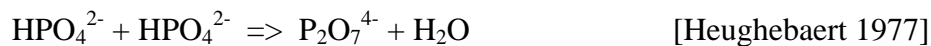
L'augmentation de la température de traitement thermique, étape par étape en suivant les changements structuraux et l'évolution des propriétés mécaniques, permettra de juger de ces possibilités. Nous avons effectué tout d'abord un traitement thermique à différentes températures sur la poudre de départ pour modifier ses caractéristiques physico-chimiques. Comme l'a montré Lelièvre [Lelièvre 1992], ces traitements thermiques préalables au frittage produisent une modification importante des caractéristiques de la poudre et pourraient favoriser le frittage.

## II-3- FRITTAGE NATUREL DES PCA A HAUTE TEMPERATURE (1000 ET 1100 °C)

### II-3-1- Traitement thermique des poudres de PCA

Les apatites mal cristallisées, déficientes en ions  $\text{Ca}^{2+}$  peuvent subir des traitements thermiques jusqu'à 600°C tout en conservant leurs caractéristiques essentielles et sans apparition de phases secondaires.

On peut envisager la possibilité d'établir, au cours du chauffage, des liaisons inter-particulaires par l'intermédiaire de la réaction de condensation des groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$  présents dans la couche labile pour donner des ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Ce phénomène est tout à fait possible entre 200 et 600°C, domaine de la réaction de condensation des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  :



A partir de 700°C les ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  peuvent réagir avec les ions  $\text{OH}^-$  de l'apatite déficiente selon la réaction :



Cette réaction s'accompagne d'une restructuration de la phase minérale qui pourrait éventuellement faciliter le processus de frittage. Le traitement thermique a été réalisé dans deux domaines de température : sans changement de phase jusqu'à 600°C (200, 400, 600°C), et avec changement de phase jusqu'à 1000°C (700, 900 et 1000°C).

### **II-3-2- Frittage naturel des « verts » obtenus à partir des poudres calcinées jusqu'à 600°C**

#### **II-3-2-1- Caractéristiques des poudres de départ**

Les poudres utilisées sont similaires à celle présentée au paragraphe II-1-1. Ces poudres ont été chauffées pendant une demi-heure, à l'air, à 200, 400 et 600°C.

##### *II-3-2-1-1- Analyse chimique*

Le rapport Ca/P ne présente pas de variation par rapport à la poudre de départ.

Le dosage des ions pyrophosphates, tableau II-6, nous indique une augmentation de leur teneur avec la température de traitement thermique, due à la condensation des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

**Tableau II-6 :** Teneurs en ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  des poudres PCA chauffées à 200, 400 et 600°C

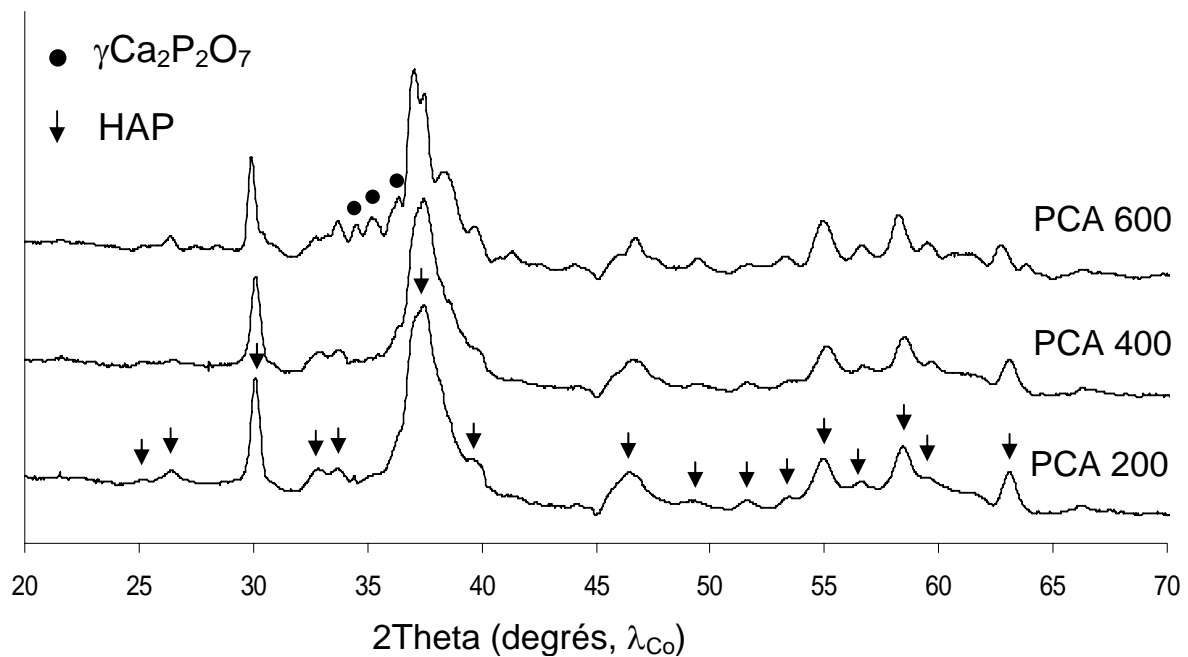
<b>Poudre</b>	<b>Teneur en ions <math>\text{P}_2\text{O}_7^{4-}</math> (<math>\pm 2</math> % du P total)</b>
<b>PCA 200°C</b>	3,8
<b>PCA 400°C</b>	23,6
<b>PCA 600°C</b>	34,8

La teneur en ions pyrophosphate est très faible pour l'apatite déficiente chauffée à 200°C indiquant que sa décomposition chimique est à peine commencée, par contre à 400°C cette teneur est substantiellement augmentée, et on atteint une valeur maximale de 34,8 % à 600°C. La valeur obtenue pour la poudre chauffée à 600°C paraît supérieure à la teneur en  $\text{HPO}_4^{2-}$  de notre apatite mal cristallisée de départ (29 %). Cette différence peut être attribuée à une hydrolyse interne de nos échantillons, analogue à celle décrite par Heughebaert dans le cas de la phase amorphe (paragraphe II-2-3-4).

II-3-2-1-2- Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction X obtenus, présentent des raies de plus en plus fines et mieux définies, traduisant une augmentation de la cristallinité de 200°C à 600°C (figure II-14).

La poudre chauffée à 600°C montre clairement les raies de la structure apatitique, ainsi que des raies mal définies correspondant au pyrophosphate de calcium  $\gamma$  ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Par contre cette phase n'est pas détectée dans les apatites chauffées à des températures inférieures, bien que l'analyse chimique révèle la présence d'ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .



**Figure II-14** : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres traitées thermiquement à 200, 400 et 600°C.

Les tailles apparentes des cristallites d'apatite calculées à l'aide de la relation de Scherrer sont regroupées dans le tableau II-7. On observe une stabilité de la taille des cristallites jusqu'à 400°C puis une nette augmentation à 600°C.

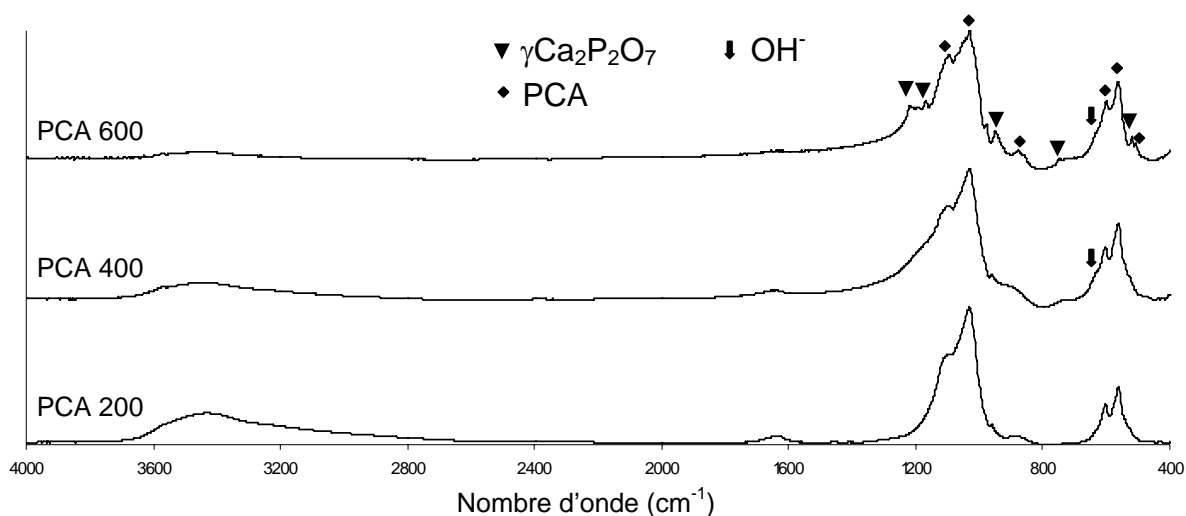


**Tableau II-7** : Taille des cristallites calculée pour les poudres d'apatite mal cristallisée chauffées à 200, 400 et 600°C pendant une demi-heure

Poudre	L(002) ± 5Å	L(310) ± 5Å	L(002)/L(310) ± 0,1Å
PCA 200°C	269	68	3,96
PCA 400°C	269	70	3,84
PCA 600°C	333	152	2,19

### II-3-2-1-3- Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous indique, en plus des bandes d'absorption correspondant à l'apatite déficiente, l'apparition des bandes bien définies sur l'échantillon calciné à 600°C vers 530, 720, 940, 1146 et 1192  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques du pyrophosphate de calcium  $\gamma$  (figure II-15). Des bandes pyrophosphate sont aussi visibles mais beaucoup plus larges et moins bien définies sur les échantillons chauffés à 400 °C. On note en outre la présence d'épaulements à 631  $\text{cm}^{-1}$  attribuables aux ions  $\text{OH}^-$  sur les échantillons chauffés à 400 et 600°C.



**Figure II-15** : Spectres FTIR des poudres chauffées à 200, 400 et 600°C

*II-3-2-1-4- B.E.T.*

Les surfaces spécifiques obtenues (tableau II-8) diminuent sensiblement avec l'augmentation de la température de traitement thermique au dessus de 400°C, cependant elles restent importantes et conservent aux poudres leur réactivité superficielle.

**Tableau II-8** : Surfaces spécifiques des poudres PCA 200, 400 et 600°C

<b>Poudre</b>	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>PCA 200°C</b>	89,66
<b>PCA 400°C</b>	79,31
<b>PCA 600°C</b>	24,77

**II-3-2-2- Essais de compaction**

Les compactations des poudres ont été effectuées à l'aide de la presse précédemment utilisée, mais en utilisant un autre moule en acier réfractaire austénitique (ref. Z10CN25\_20), de 8,20 mm de diamètre et de 67,7 mm d'épaisseur interne utile, non étanche. Les quantités approximatives de poudres qu'il est possible d'introduire dans le moule dépendent de leur aptitude au tassement et sont liées à leur température de traitement thermique: 0,50 g pour la PCA 200°C, 0,90g pour la PCA 400°C, 1,20 g pour la PCA 600°C. La vitesse de déplacement du piston est de 0,30 mm×min<sup>-1</sup>, la pression est maintenue pendant 2 minutes à 100MPa.

Les cylindres résultants ont été frittés à 1000 et 1100°C dans un four à moufle équipé d'un microcontrôleur permettant de programmer le cycle de température.

Le cycle de frittage démarre à température ambiante avec une rampe de montée en température de 5°C×min<sup>-1</sup>, les durées de palier sont de 3 heures, la descente en température à été effectuée à 0,5°C×min<sup>-1</sup> jusqu'à température ambiante. La faible vitesse de descente en température permet d'éviter les chocs thermiques et la fragilisation des céramiques, elle correspond aux températures usuelles utilisées dans le frittage des céramiques à base de

phosphate de calcium. [Bouler 2000 ; Raynaud 1998 ; Lafon 2003 ; Senamaud 1997 ; Bernache 1993, 1996, 1997].

Un essai de frittage à la température de restructuration de la phase apatitique (800 °C), a été réalisé en partant d'un échantillon préchauffé à 200°C, sans obtenir de résultats satisfaisants.

### II-3-2-2-1- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues

#### II-3-2-2-1-1- Morphologie des pastilles obtenues

Les dimensions des pastilles obtenues et leurs densités apparentes calculées sont consignées dans le tableau II-9. Les mesures des dimensions ont été prises comme décrit au paragraphe II-1-2-2, systématiquement suite à une étape d'usinage.

**Tableau II-9** : Dimension des échantillons obtenus à partir des poudres de PCA chauffées à 200, 400, 600°C par frittage à 1000 et 1100°C

Echantillon	Diamètre (mm)	Epaisseur (mm)	Poids (g)	Densité Apparente
<b>PCA 200°C</b>				
<b>PCA 200°C – 1000°C</b>	7,53	8,80	0,51	1,31
<b>PCA 200°C – 1100°C</b>	6,65	8,40	0,50	1,71
<b>PCA 400°C</b>				
<b>PCA 400°C – 1000°C</b>	7,05	14,66	0,78	1,36
<b>PCA 400°C – 1100°C</b>	6,22	11,08	0,70	2,05
<b>PCA 600°C</b>				
<b>PCA 600°C – 1000°C</b>	7,12	13,30	1,00	1,89
<b>PCA 600°C – 1100°C</b>	6,50	11,55	0,90	2,36

La densité apparente des échantillons croît faiblement avec l'augmentation de la température de prétraitement, pour atteindre 2,36(77% de densité relative). La densité théorique du mélange de phases est évaluée à 3,08, en effet les deux phases composant notre mélange ont des densités très proches : 3,067 pour le phosphate tricalcique  $\beta$  [Dickens 1974] et de 3,09 pour le pyrophosphate de calcium [St. Pierre 1955].

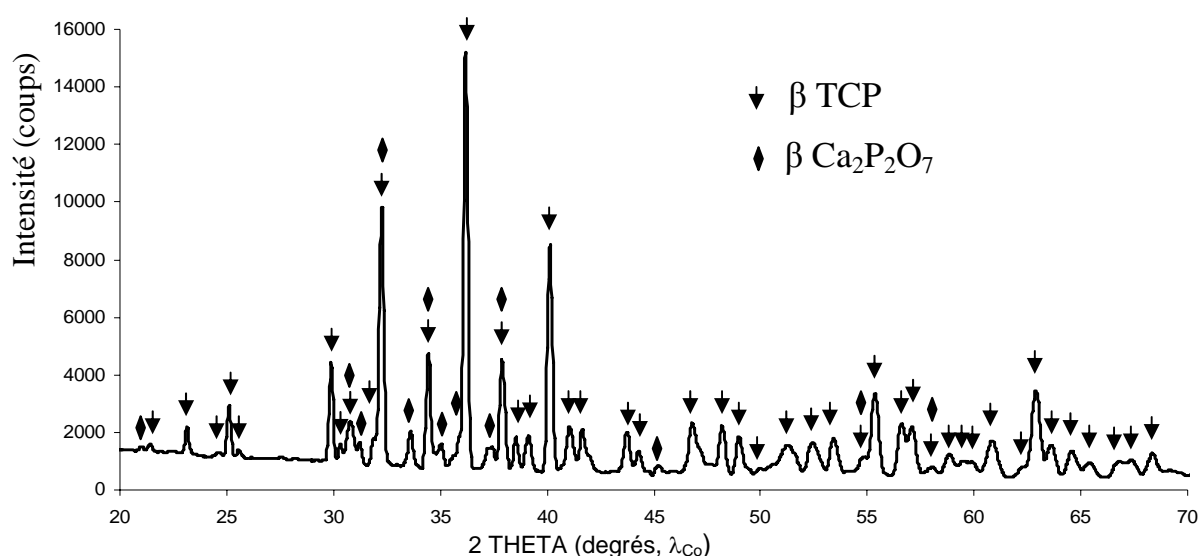
Nous observons que la température de frittage, influe aussi considérablement sur la densité apparente finale de nos échantillons. La simple augmentation de cette température de 100°C fournit des échantillons beaucoup plus denses.

Les épaisseurs obtenues sont supérieures aux diamètres, nos cylindres peuvent passer le test en compression axiale.

#### II-3-2-2-1-2- Diffraction des rayons X

Les diagrammes obtenus pour cette série d'échantillons sont similaires. Nous avons choisi de présenter sur la figure II-16, le diagramme de l'échantillon 6002, fritté à 1000°C.

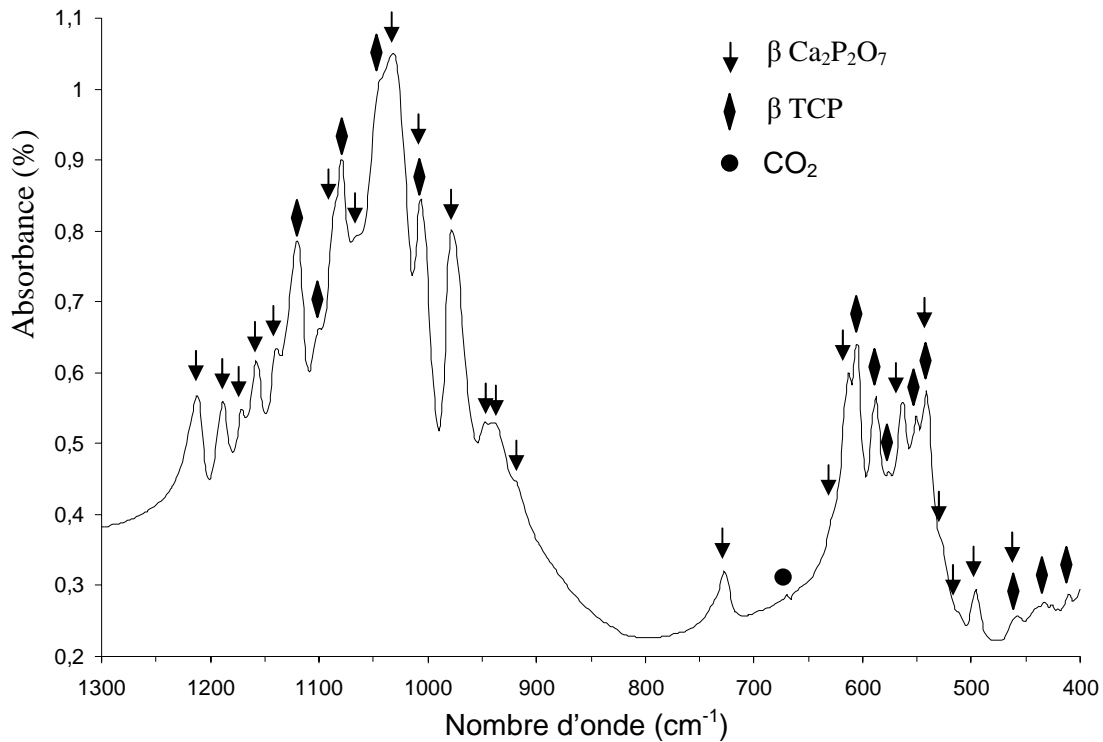
Le diagramme présente des raies très fines et bien définies correspondant à un mélange de phases bien cristallisées. Nous pouvons identifier clairement les principales raies correspondant au phosphate tricalcique  $\beta$ , et au pyrophosphate de calcium  $\beta$ . Conformément à nos attentes, l'apatite mal cristallisée s'est décomposée au cours du traitement thermique. La nature des phases observées est conforme au rapport Ca/P de la phase apatitique de départ (voir Chapitre I).



**Figure II-16 :** Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon obtenu par frittage à 1100°C à partir d'une poudre d'apatite mal cristallisée chauffée à 600°C

### II-3-2-2-1-3- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre infrarouge confirme les observations effectuées par diffraction des rayons X. Il présente des bandes phosphates caractéristiques du phosphate tricalcique  $\beta$  et de la phase  $\beta$  pyrophosphate de calcium.



**Figure II-17** : Attribution des bandes d'absorption infrarouge des groupements phosphate d'un échantillon obtenu par frittage à 1100°C à partir d'une poudre d'apatite mal cristallisée chauffée à 600°C.

### II-3-2-2-1-4- Propriétés mécaniques - Résistance à la compression axiale

Les valeurs obtenues en compression axiale pour les échantillons réalisés par frittage naturel des poudres préfrittées jusqu'à 600°C sont regroupées dans le tableau II-10.

**Tableau II-10** : Résistance à la compression des échantillons obtenus à partir des poudres de PCA chauffées à 200, 400, 600°C par frittage à 1000 et 1100°C

<b>Echantillon</b>	<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>
<b>PCA 200°C – 1000°C</b>	friable
<b>PCA 200°C – 1100°C</b>	5,61
<b>PCA 400°C – 1000°C</b>	2,26 ( $\pm 1,18$ )
<b>PCA 400°C – 1100°C</b>	11,24
<b>PCA 600°C – 1000°C</b>	12,75 ( $\pm 1,80$ )
<b>PCA 600°C – 1100°C</b>	25,56 ( $\pm 10,77$ )

Les échantillons ont un comportement assez friable, et les valeurs des contraintes à la rupture sont assez médiocres. En dépit de l'augmentation de la densité des pastilles, notamment pour les échantillons frittés à 1100°C, les propriétés mécaniques semblent inférieures à celles des échantillons compactés à froid. Les températures utilisées, sont suffisamment élevées pour détériorer irrémédiablement les nanocristaux d'apatite, mais elles ne sont pas suffisamment élevées pour aboutir à une densification et à un frittage efficace des nouvelles phases formées.

Les résultats insatisfaisants, pour cette série d'échantillons, malgré les densités sensiblement plus élevées que celles des échantillons mis en forme par densification à très basse température (50 et 100°C) obtenus au paragraphe II-2, nous ont poussé à explorer des domaines de température, plus élevées, pour le traitement thermique des poudres de départ.

### II-3-3- Frittage naturel à 1000 et 1100°C des « verts » obtenus à partir des poudres ayant subit un traitement thermique jusqu'à 1000°C

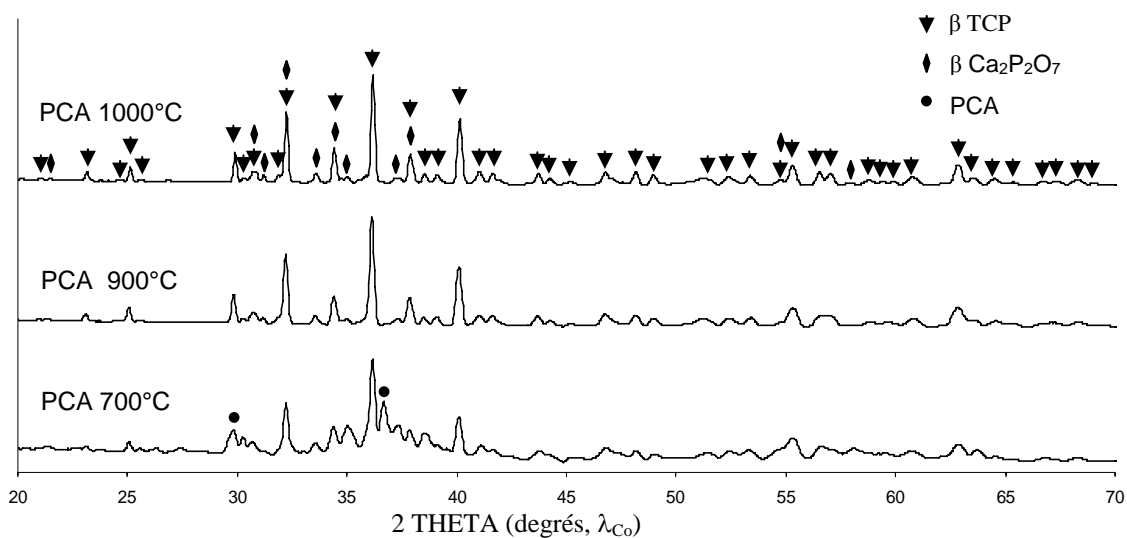
#### II-3-3-1- Caractéristiques des poudres de départ

Les poudres utilisées correspondent à une PCA (cf. paragraphe II-1-a), qui a été chauffée pendant une demi-heure à 700, 900 et 1000°C. A ces températures l'apatite est déjà décomposée en un mélange de  $\beta$  pyrophosphate de calcium et de phosphate tricalcique  $\beta$ .

La composition chimique de ces poudres est identique à celle de la PCA chauffée à 600°C.

#### II-3-3-1-1- Diffraction des rayons X

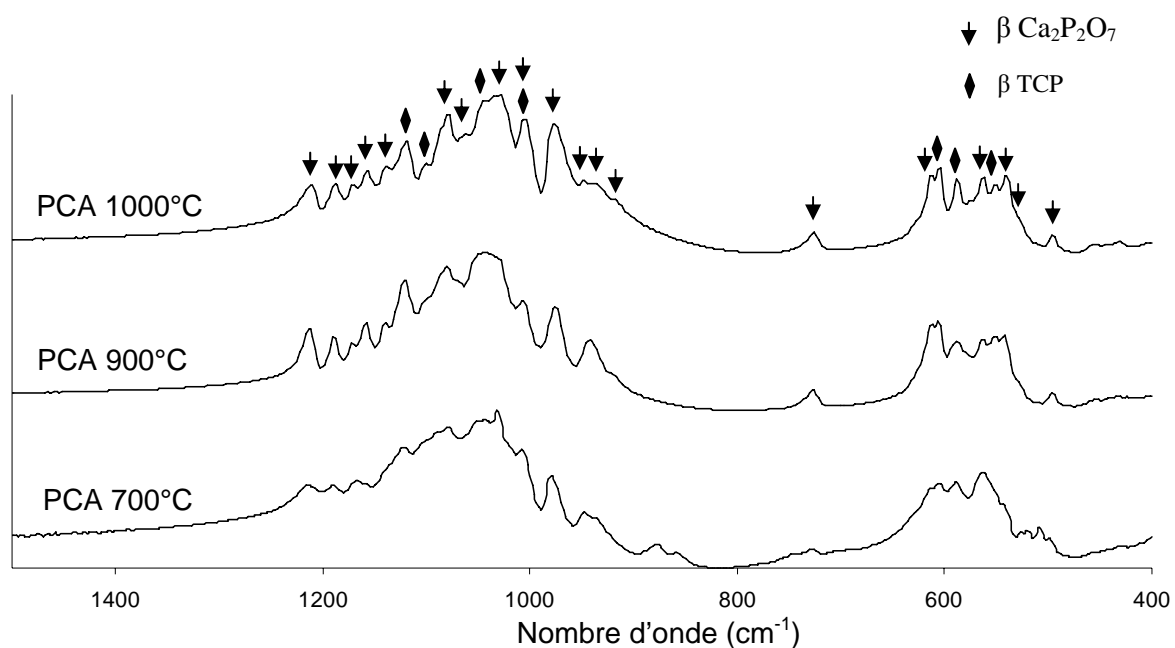
Les diagrammes obtenus, avant et après frittage, par diffraction des rayons X montrent la présence majoritaire de phosphate tricalcique  $\beta$  et de pyrophosphate de calcium  $\beta$ . Le diagramme de la poudre chauffé à 700°C présente en outre les raies de la phase apatitique initiale dont la décomposition n'est pas achevée. Sur les deux autres diagrammes des poudres chauffées à 900 et 1000°C les raies correspondant à la phase apatitique ne sont pas décelées.



**Figure II-18 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de PCA traitées à 700, 900 et 1000°C

## II-3-3-1-2- Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre d'absorption infrarouge de la poudre chauffée à 700°C présente les bandes d'absorption correspondant à l'apatite déficiente, des bandes mal résolues correspondant à la phase  $\beta$  du pyrophosphate de calcium, ainsi que des bandes, mal résolues, correspondant au phosphate tricalcique  $\beta$  vers 586, 604, 1004, 1040, 1078, 1098 et 1120  $\text{cm}^{-1}$ . Sur les spectres obtenus pour les poudres chauffées à 900 et 1000°C nous ne retrouvons plus les bandes d'absorption correspondant à l'apatite déficiente, mais seulement celles correspondant au phosphate tricalcique  $\beta$  et au pyrophosphate de calcium  $\beta$ .



**Figure II-19 :** Attribution des bandes d'absorption infrarouge des groupements phosphate des poudres de PCA traitées à 700, 900 et 1000°C.

## II-3-3-1-3- B.E.T.

Les surfaces spécifiques diminuent (tableau II-11) lorsque la température de traitement thermique augmente.



**Tableau II-11** : Surfaces spécifiques des poudres PCA chauffées à 700, 900 et 1000°C

<b>Poudre</b>	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>×g<sup>-1</sup>)</b>
<b>PCA 700°C</b>	14,46
<b>PCA 900°C</b>	3,29
<b>PCA 1000°C</b>	1,16

### *II-3-3-2- Essais de compaction*

Les compactations des poudres ont été effectuées dans les mêmes conditions qu'au paragraphe II-1-2-1, en utilisant le même moule auquel nous avons rajouté une extension pour pouvoir introduire une quantité plus importante de poudre. Les quantités approximatives de poudre qu'il est possible d'introduire dans le moule sont spécifiques à chaque poudre: 2 g pour la PCA 700°C, 4 g pour la PCA 900°C, 3 g pour la PCA 1000°C.

La pression de compactage est pour ces échantillons de 100 MPa dans la plupart des cas, avec deux exceptions où nous avons pu employer une pression de 200 MPa, qui n'augmente pas la densité des "verts". Il semble que la limite de compaction pour ces poudres soit atteinte à 100 MPa. Au-delà de cette pression nous n'arrivons plus à densifier les pièces, par simple compression axiale.

Les cylindres résultants ont été frittés à 1000 et 1100°C en suivant le cycle de température décrit au paragraphe II-3-2-2, avec des durées de palier de 4 heures pour les PCA 700°C, de 4, 13 et 15 heures pour les PCA 900°C et de 12 heures pour les PCA 1000°C.

Deux essais de frittage à 1200°C ont été aussi réalisés en partant des échantillons mis en forme à partir de PCA 1000°C. Les paliers étant de 3 heures les propriétés mécaniques résultantes après le test en compression ne dépassant pas 25 MPa, nous n'allons pas détailler ces essais.

II-3-3-2-1- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues

II-3-3-2-1-1- Morphologie des pastilles obtenues

Les dimensions des pastilles obtenues et leurs densités apparentes calculées sont données dans le tableau II-12. Les mesures des dimensions ont été prises comme décrit au paragraphe II-1-b, systématiquement suite à une étape d'usinage.

**Tableau II-12** : Dimension des échantillons obtenus à partir des poudres de PCA chauffées à 700, 900, 1000°C par frittage à 1000 et 1100°C

<b>Echantillon</b>	<b>Diamètre (mm)</b>	<b>Epaisseur (mm)</b>	<b>Poids (g)</b>	<b>Densité Apparente</b>
<b>PCA 700°C</b>				
<b>PCA 700°C – 1000°C - 4h</b>	10,89	9,17	1,62	1,90
<b>PCA 700°C – 1100°C - 4h</b>	9,70	9,54	1,99	2,82
<b>PCA 900°C</b>				
<b>PCA 900°C – 1000°C - 4h</b>	11,60	9,70	1,89	1,84
<b>PCA 900°C – 1100°C – 4h</b>	10,78	18,26	4,11	2,47
<b>PCA 900°C – 1100°C - 13h</b>	10,58	10,08	2,39	2,69
<b>PCA 900°C – 1100°C - 15h</b>	10,55	17,05	3,93	2,64
<b>PCA 1000°C</b>				
<b>PCA 1000°C – 1100°C - 12h</b>	11,28	13,52	2,95	2,18
<b>PCA 1000°C – 1100°C - 12h</b>	11,30	13,06	2,96	2,26

La densité apparente des échantillons croît globalement et atteint au maximum 2,82, soit 92% de la densité relative pour l'échantillon préchauffé à 700°C et fritté à 1100 °C. Nous observerons par la suite que la densification des échantillons n'est qu'un des paramètres déterminant les propriétés mécaniques mais pas le seul.

Comme précédemment on peut observer que la température de frittage de 1100°C permet d'obtenir des densités apparentes finales nettement supérieures. Les différentes durées de palier ne semblent pas influencer sur la densification d'une manière significative, par contre elles pourraient affecter la cohésion des pièces, les durées de palier plus grandes pouvant induire un grossissement de grains, néfaste à la tenue mécanique des pièces. Les rapports épaisseur / diamètre de nos pastilles, sont légèrement inférieures à l'unité pour certaines, mais nous avons effectué le test de compression, puisque c'est le seul moyen dont nous disposons pour évaluer la cohésion et la résistance de nos échantillons, dans la direction axiale.

#### *II-3-3-2-1-2- Diffraction des rayons X et FTIR*

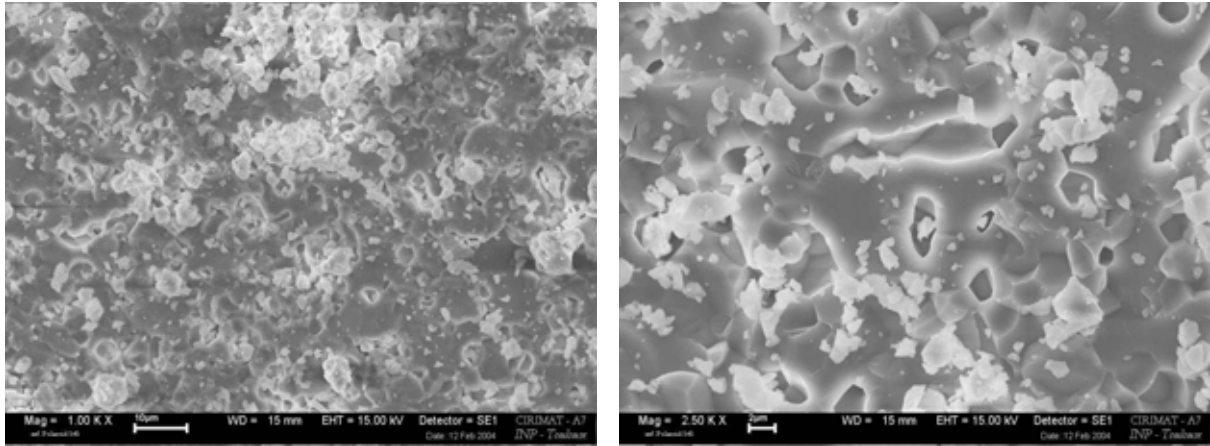
Les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X sont identiques à ceux obtenus pour les poudres de départ. Ils révèlent la présence de phosphate tricalcique  $\beta$  et de pyrophosphate de calcium  $\beta$ . Le frittage naturel s'est produit sans changement de phase, ni modifications structurales.

La spectroscopie infrarouge confirme les informations obtenues par diffraction des rayons X. Le seul changement observé sur ces spectres, par rapport à ceux des produits de départ, est la diminution en intensité des bandes d'absorption situées vers  $1630\text{ cm}^{-1}$ , et  $3500\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au départ de l'eau associée à nos échantillons.

#### *II-3-3-2-1-3- Microscopie électronique à balayage*

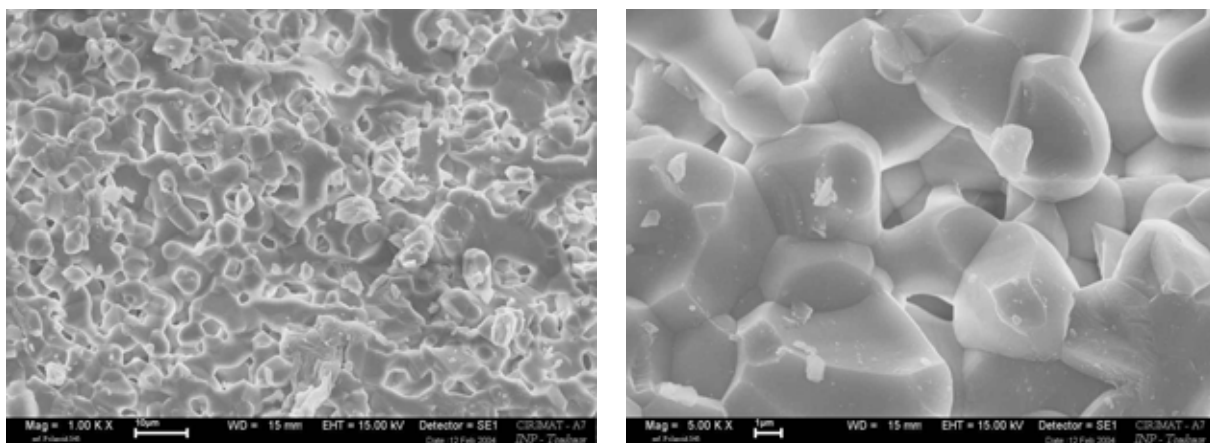
Des observations en utilisant la microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur des fragments massifs provenant des échantillons cassés suite au test de compression axiale. Les clichés ont été réalisés par détection des électrons secondaires. En surface nous pouvons observer de tout petits débris provenant du test de compression.

Pour les échantillons obtenus par frittage à 1100°C à partir d'une poudre d'apatite mal cristallisée chauffée à 900°C, figure II-20, nous observons une phase continue parsemée de micropores qui semblent repartis de manière homogène. Ces micropores présentent une forme assez irrégulière et une taille de l'ordre de 2 à 5 µm.



**Figure II-20** : Images de microscopie électronique à balayage, à deux grossissements différents, d'un échantillon obtenu par frittage à 1100°C (temps de palier de 15 heures) d'une poudre d'apatite mal cristallisée chauffée à 900°C

Les échantillons obtenus par frittage à 1100°C à partir d'une poudre d'apatite mal cristallisée chauffée à 1000°C présentent eux aussi une phase continue, comportant des micropores plus petits que les échantillons préchauffés à 900°C. Nous pouvons observer les ponts solides formés entre les particules de phosphate de calcium, la taille des pores est de l'ordre de 2 µm, figure II-21.



**Figure II-21** : Images de microscopie électronique à balayage, à deux grossissements différents, d'un échantillon obtenu par frittage à 1100°C (temps de palier de 12 heures) d'une poudre d'apatite mal cristallisée chauffée à 1000°C

#### II-3-3-2-1-4- Propriétés mécaniques - Résistance à la compression axiale

Les valeurs obtenues en compression axiale pour les échantillons réalisés par frittage naturel des poudres préfrittées à 700, 900 et 1000°C sont regroupées dans le tableau II-12.

**Tableau II-12** : Résistance à la compression des échantillons obtenus à partir des poudres de PCA chauffées à 700, 900, 1000°C par frittage à 1000 et 1100°C

<b>Echantillon</b>	<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>
<b>7003 – 1000°C - 4h</b>	32,06
<b>7006 – 1100°C - 4h</b>	34,52
<b>9001 – 1000°C - 4h</b>	47,82
<b>9005 – 1100°C - 4h</b>	106,90
<b>9004 – 1100°C - 13h</b>	172,30
<b>9007 – 1100°C - 15h</b>	110,00
<b>1002 – 1100°C - 12h</b>	76,80
<b>1007 – 1100°C - 12h</b>	69,10

Les valeurs trouvées pour la contrainte à la rupture en compression axiale sont nettement supérieures à celles obtenues pour les échantillons provenant des poudres traitées thermiquement jusqu'à 600°C, paragraphe II-3-2, et aussi des compactations réalisées à froid, paragraphe II-1-2-1. Les meilleures valeurs sont obtenues pour les échantillons provenant des poudres chauffées à 900°C. L'échantillon 9004 présente une excellente résistance à la compression, mais son épaisseur est légèrement inférieure à son diamètre ( $10,08 / 10,58 = 0,95$ ). Les échantillons 9005 et 9007 conformes aux normes présentent des caractéristiques voisines.

Les échantillons ont un comportement de pièces céramisées, un aspect et une texture de céramique.

Les valeurs, entre 30 et 170 MPa, obtenues pour la résistance à la compression de cette série d'échantillons, sont équivalentes à celles des céramiques à base de phosphate de calcium commercialisées (voir tableau I-3), bien que dans notre cas il s'agisse essentiellement de mélanges de pyrophosphate de calcium et de phosphate tricalcique  $\beta$

Cette méthode permet d'obtenir des échantillons ayant des propriétés mécaniques importantes. Cependant les céramiques sont constituées de phases bien cristallisées qui ne correspondent pas à nos objectifs initiaux.

Nous avons aussi étudié le comportement à la compaction et au traitement thermique basse température d'autres phosphates de calcium comme le phosphate de calcium amorphe (ACP).

#### **II-4- ESSAIS DE COMPACTION ET DE CERAMISATION A TRES BASSE TEMPERATURE D'UN ACP**

Le phosphate de calcium amorphe, offre des propriétés intéressantes comme biomatériau, grâce notamment à sa capacité à s'hydrolyser en apatite mal cristallisée in situ [Heughebaert 1977]. Il ne pouvait pas être omis de nos essais.

Nous allons d'abord présenter en détail la synthèse, la structure et les caractéristiques physico-chimiques du phosphate amorphe, puis nous décrirons les caractéristiques des échantillons obtenus par densification à froid et par traitement thermique à basse température. Nous n'avons pas dans ce cas effectué d'essais de frittage à haute température, puisqu'ils conduisent au TCP  $\beta$ , dont les propriétés de frittage sont connues.

### ***II-4-1- Caractéristiques de la poudre de départ***

Le phosphate amorphe de calcium a été préparé par voie aqueuse, à pH constant (voisin de 10), en l'absence de stabilisant ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  [Boskey 1974 ; Lee 1996]).

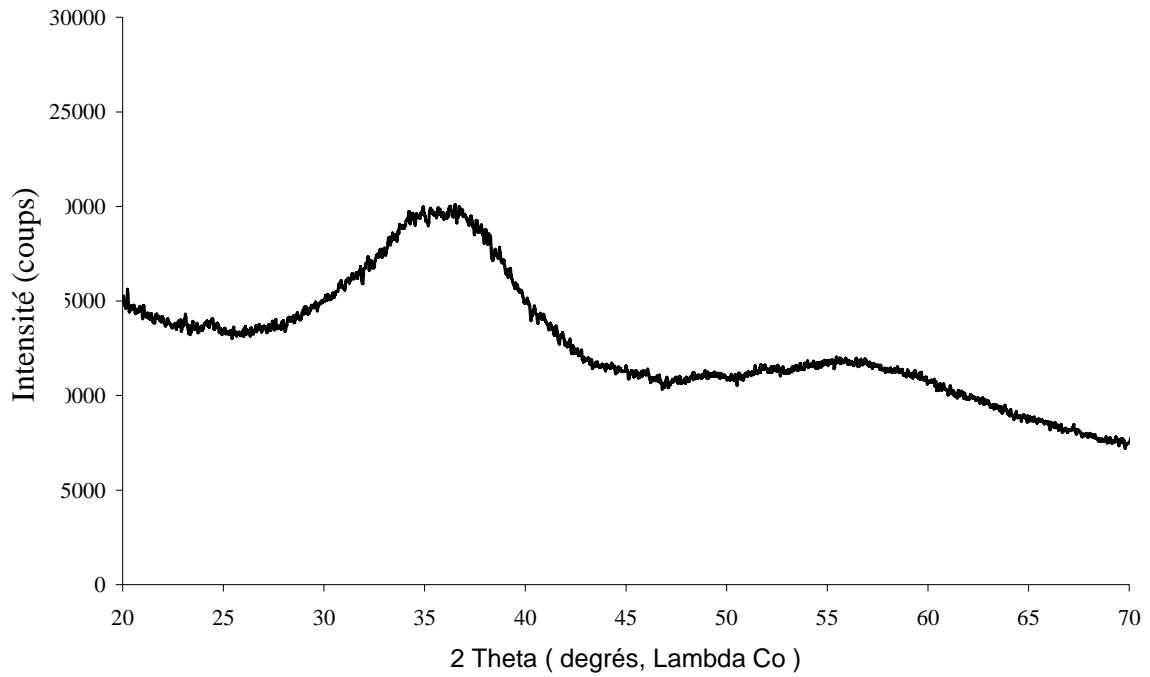
Le précipité est obtenu par double décomposition entre une solution de sel de calcium (46,3g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (M: 236,15  $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$ ) dans 500ml d'eau desionisée additionnés de 50 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) et une solution d'un sel phosphatée (27,2g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (M: 132,06  $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$ ) dans 1300 ml d'eau desionisée additionnés de 50 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). La séparation du précipité et de la solution mère est réalisée par filtration dès sa formation sur trois grands büchners (environ 20 cm de diamètre). Le lavage avec 7,5 litres d'eau desionisée additionnés de 5ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  par litre a été effectué le plus rapidement possible afin d'éviter toute évolution possible de notre phosphate amorphe. Les gâteaux obtenus ont été immédiatement lyophilisés et les poudres obtenues ont été conservées au congélateur pour éviter toute évolution.

#### ***II-4-1-1- Analyse chimique***

Le dosage des ions calcium et phosphate nous donne un rapport atomique Ca/P = 1,50 ( $\pm 0,02$ ) ce qui correspond au rapport théorique.

#### ***II-4-1-2- Diffraction des rayons X***

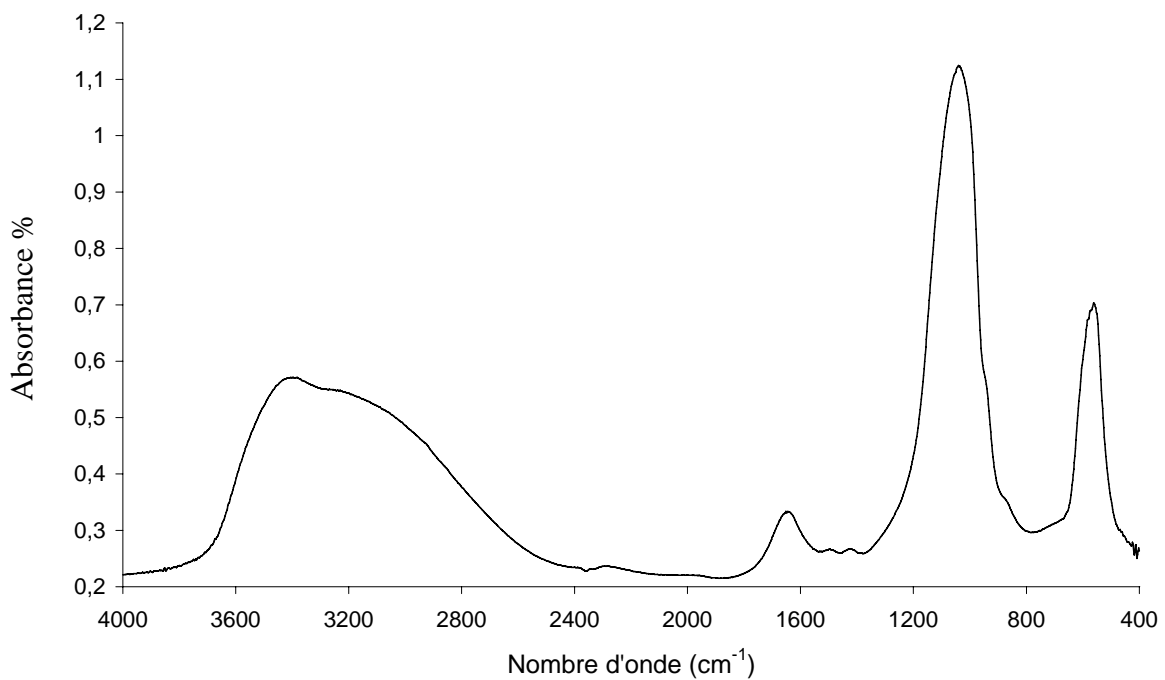
Le diagramme obtenu en diffraction des rayons X pour la poudre de phosphate amorphe de calcium, figure II-22, montre l'absence de toute phase cristallisée. En revanche, nous observons la présence d'une bande très large centrée à 37 degrés qui correspond bien au phosphate amorphe de calcium.



**Figure II-22** : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'ACP

#### II-4-1-3- Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre obtenu par spectroscopie d'absorption infrarouge est présenté sur la figure II-23.



**Figure II-23** : Spectre d'absorption infrarouge de la poudre d'ACP



Nous observons la présence des bandes très larges. Ces bandes phosphates sont caractéristiques des phosphates de calcium amorphes : vers  $1030\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3\text{ PO}_4^{3-}$ ), vers  $950\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{ PO}_4^{3-}$ ), vers  $550\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4\text{ PO}_4^{3-}$ ).

Le spectre comporte, aussi, un très faible épaulement attribuable aux ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  à  $875\text{ cm}^{-1}$ , et deux bandes de faible intensité à  $1410$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux ions  $\text{CO}_3^{2-}$ .

On note également la forte intensité des bandes attribuables aux molécules d'eau ( $1630$  et  $3000 - 3400\text{ cm}^{-1}$ ) et l'absence de bandes attribuables aux ions  $\text{OH}^-$  ( $630$  et  $3560\text{ cm}^{-1}$ ).

#### ***II-4-1-4- Analyse thermo-gravimétrique***

Les courbes obtenues par analyse thermo-gravimétrique nous indiquent la présence dans notre composé d'une quantité importante d'eau (environ 15%).

#### ***II-4-1-5- BET***

Notre phosphate tricalcique amorphe de synthèse présente une surface spécifique de  $109,30\text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ . Cette valeur indique une surface spécifique importante et correspond aux valeurs habituellement trouvées pour ce type de produit.

#### ***II-4-1-6- Essais de compaction***

Les essais de compaction ont été réalisés dans un moule de  $8,20\text{ mm}$  de diamètre, en employant une pression de  $400\text{ MPa}$ , suivant les mêmes conditions que pour les essais de compaction à froid.

Une partie des échantillons obtenus ainsi ont été testés directement en compression, une autre partie a été chauffée pendant 24 heures à  $200^\circ\text{C}$ .

## **II-4-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues**

### **II-4-2-1- Morphologie des pastilles obtenues**

Nous avons regroupé, dans le tableau II-13, les dimensions et les densités apparentes des pastilles obtenues par compression axiale à froid. Les échantillons préchauffés à 200°C étaient très friables et ne présentaient aucune cohésion. Ils n'ont pas été analysés.

**Tableau II-13** : Dimensions des échantillons obtenus par compaction à froid

<b>Echantillon</b>	<b>Diamètre (mm)</b>	<b>Epaisseur (mm)</b>	<b>Poids (g)</b>	<b>Densité Apparente</b>
<b>A01</b>	8,23	9,32	0,87	1,75
<b>A02</b>	8,20	8,97	0,82	1,73
<b>A03</b>	8,22	9,03	0,85	1,77

Les densités apparentes sont voisines de 1,75. Ces valeurs correspondent à une bonne densification à froid.

Les épaisseurs sont supérieures aux diamètres et nos pastilles ont une géométrie cylindrique.

### **II-4-2-2- Analyse chimique, Diffraction des rayons X et Spectroscopie d'absorption infrarouge**

Le rapport atomique Ca/P reste inchangé suite à la compaction, cela ne modifiant en rien la composition chimique initiale.

Les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X et les spectres réalisés par spectroscopie infrarouge ne montrent aucun changement par rapport au produit de départ, paragraphe II-4-1.

### II-4-2-3- Propriétés mécaniques

Nous avons regroupé dans le tableau II-14 les contraintes à la rupture obtenues suite au test de compression axiale.

**Tableau II-14** : Résistance à la compression des échantillons obtenus par compaction à froid de la poudre de PCA

<b>Echantillon</b>	<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>
<b>A01</b>	20,61
<b>A02</b>	13,73
<b>A03</b>	5,12

Les valeurs obtenues pour la résistance à la compression de nos comprimés de phosphate amorphe sont faibles, atteignant au maximum 20,61 MPa. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour les échantillons d'apatite déficiente non chauffés.

Pour réaliser les céramiques à base de phosphates de calcium très réactifs souhaités nous avons envisagé une autre technique de mise en forme : le frittage sous pression à très basse température. Avant d'exposer les essais réalisés avec cette nouvelle méthode, à ce stade de nos recherches, il nous semble nécessaire de faire le point des essais précédents.

## II-5- DISCUSSION – ESSAIS DE COMPACTION ET DE FRITTAGE NATUREL

Ces essais préliminaires permettent d'effectuer un premier bilan des résultats obtenus.

Nous avons réalisé trois types d'essais pour tenter de mettre en forme des phosphates de calcium instables : compaction à froid, chauffage à basse température et chauffage à haute température après prétraitement thermique.

La compression à froid des apatites nanocristallines conduit à une interaction entre particules et permet d'obtenir des pastilles avec une certaine cohésion. Ce phénomène se produit sans modifications structurales dans les cas des apatites mal cristallisées et du phosphate amorphe. Les densités apparentes et les propriétés mécaniques de ces pastilles restent cependant modestes. La nature des phosphates (amorphe ou apatite mal-cristallisée) semble cependant jouer un rôle important puisque avec des densités apparentes inférieures les apatites présentent toujours des propriétés mécaniques meilleures que celles du phosphate amorphe. Les pressions utilisées n'ont conduit, dans ces essais, à aucune orientation préférentielle des nanocristaux d'apatite. En fait ces nanocristaux après lyophilisation forment déjà des agglomérats de 200 à 600  $\mu\text{m}$  et la pression conduit à un entrelacement de ces agglomérats qui assure leur cohésion. Toutefois les interactions entre les nanocristaux semblent peu affectées. A titre de comparaison les densités obtenues par compaction sont semblables à celles qu'on peut obtenir par "céramisation à froid" à partir d'un gel sans application d'aucune pression [Sarda 1999]. Toutefois les propriétés mécaniques apparaissent supérieures dans le cas d'une "céramisation à froid" probablement en raison d'une plus grande homogénéité de distribution des particules. Dans le cas de la compaction, en effet, les pertes de pression se produisent le long des parois du moule et à l'intérieur de la pastille par rapport aux surfaces des pistons. Les faciès de rupture apparaissent également très différents. Alors que pour les céramiques obtenues à partir de gel on observe des faces de rupture lisses sans porosité, elles apparaissent rugueuses dans le cas des pastilles compactées. Enfin les pastilles compactées ont tendance à se déliter en petits fragments alors que dans le cas des "céramiques à froid" on obtient une rupture nette en gros fragments. Il semble qu'il existe des différences importantes de cohésion selon le mode d'obtention des échantillons toutefois il est difficile d'en déterminer la cause.

Le chauffage de ces composés à basse température ne se traduit par aucun accroissement de la densité apparente et des propriétés mécaniques. En fait on observe bien

une amélioration de la cristallinité des échantillons d'apatite, qui témoigne d'une restructuration, toutefois celle-ci pourrait être due à la progression des domaines apatitiques dans chacun des nanocristaux et il n'existe en fait pas de densification par un mécanisme de frittage en "phase liquide" comme on aurait pu l'espérer. Il se peut que dans notre cas la restructuration de la couche hydratée soit trop rapide et ne permette pas aux ponts interparticulaires de s'établir et de grossir. A ce titre il sera intéressant d'effectuer des essais par SPS (Spark Plasma Sintering) qui permet des élévations très rapides de la température des pastilles et pourrait permettre une utilisation de la mobilité ionique de surface des échantillons. Il sera également intéressant dans la suite de nos travaux d'essayer de stabiliser cette couche hydratée en utilisant par exemple des ions comme le magnésium. Il est certain aussi que la morphologie en plaquette de nos nanocristaux et leur contour rugueux ne facilite pas leur mouvement et leur déplacement au sein de la pastille.

Les apatites peuvent être préchauffées jusqu'à 600°C en conservant en partie leur structure initiale d'apatite. En fait l'apparition de la phase pyrophosphate précède la décomposition de la structure apatitique. Cette observation suggère une restructuration partielle qui pourrait correspondre à une cristallisation des groupements de surface appartenant initialement à la couche hydratée. Ainsi le chauffage conduirait d'abord à la déshydratation de la couche de surface et à la formation d'ions pyrophosphate. Ces derniers ne forment cependant pas à ce stade une phase séparée mais ils restent certainement associés à la surface de la structure apatitique (200-400 °C). A des températures plus élevées (600°C) ces ions de surface pourraient diffuser et se regrouper en une phase pyrophosphate distincte, mais la phase apatitique subsiste. Enfin vers 700 °C la décomposition de la phase apatitique et sa réaction partielle avec le pyrophosphate de calcium conduit à la formation du phosphate tricalcique  $\beta$  et du pyrophosphate  $\beta$ . Le traitement thermique conduit à une nette amélioration de l'état cristallin, toutefois les cristaux gardent des dimensions nanocristallines jusqu'à 600°C. Le frittage serait alors possible comme l'a montré Ahn [Ahn 1998, 2001 ; Ying 2000] à des températures inférieures à celles habituellement utilisées. Dans notre cas on obtient effectivement une densification et des propriétés mécaniques intéressantes mais comme nos apatites sont sensiblement sous stœchiométriques (Ca/P inférieur à 1,50) on obtient un mélange de phosphate tricalcique et de pyrophosphate de calcium.

La biocompatibilité du phosphate tricalcique n'est plus à prouver, de nombreux biomatériaux employant ce produit phosphaté sous sa forme  $\alpha$  ou  $\beta$ , souvent en association avec une autre phase moins soluble, généralement l'apatite. Le TCP se retrouve

essentiellement dans la composition des céramiques biphasiques (HAP-TCP), en raison de sa biocompatibilité et de sa résorbabilité accélérée par rapport à l'hydroxyapatite stœchiométrique.

Un nombre très réduit d'études ont été effectuées en revanche en ce qui concerne la bioactivité du pyrophosphate de calcium, et pour l'instant, ce composé n'est pas commercialisé comme matériau de substitution osseuse. Les implants poreux à base de pyrophosphate de calcium  $\beta$  obtenus par frittage présentent cependant des propriétés mécaniques similaires aux implants à base d'apatite stœchiométrique et ont montré une meilleure bioactivité et résorbabilité que ces derniers chez le chien [Lee 2003].

Par ailleurs, des composites céramique - phase vitreuse contenant un mélange  $\beta$ -TCP et  $\alpha$  ou  $\beta$  pyrophosphate de calcium ont été élaborées, ils présentent également des propriétés mécaniques de flexion similaires à celles obtenus pour l'hydroxyapatite stœchiométrique pure [Tancred 1998].

Le pyrophosphate de calcium serait résorbable et les céramiques biphasiques à base de pyrophosphate de calcium et de phosphate tricalcique pourraient constituer des biomatériaux rapidement dégradables probablement intéressants pour certaines applications. Une étude systématique de ces céramiques biphasiques serait certainement intéressante et permettrait de préciser leur activité biologique et d'optimiser leurs propriétés mécaniques.

Le frittage à haute température ne permet pas de conserver la structure des apatites déficientes. La couche de surface est modifiée dès 200°C et conduit à la formation d'ions pyrophosphate. Le domaine apatitique reste présent jusqu'à 600 °C, mais ne conduit pas à une amélioration sensible des conditions de frittage.

*Pour tenter d'obtenir des céramiques à partir de ces composés instables, nous avons effectué des essais de pressage à chaud à très basse température.*

## **II-6- PRESSAGE A CHAUD**

Nous allons exposer dans ce sous-chapitre les essais effectués avec un montage de pressage à chaud conçu et réalisé dans notre laboratoire.

Le système de pressage à chaud est composé d'un moule en acier trempé, avec un diamètre intérieur pouvant être de 8, 20, 12, 19,5 mm et d'un dispositif de chauffage. La pression uni-axiale exercée sur la poudre est obtenue à l'aide de la presse utilisée pour la compaction des pastilles tout au long de notre travail. Le montage a été réalisé par Gérard Dechambre [Annexe VII-2].

Dans l'intention de diminuer le frottement des grains contre la paroi interne du moule nous l'avons enduit d'une fine couche de Precirol, un lubrifiant organique souvent utilisé pour la compression des poudres en galénique. Des joints en Teflon ont été utilisés pour éviter que l'échantillon n'adhère au piston inférieur et supérieur à la fin des cycles de mise sous pression et de chauffage.

Le pressage à chaud a été réalisé à une température de 150°C et une pression de 75 MPa. Le moule est chargé de poudre, à température et pression ambiante, le piston est mis en place et exerce une pression de 2,5 MPa sur la poudre en raison de son poids. Le cycle de pressage à chaud se comporte deux étapes. La première étape commence par un chauffage à 80°C(±5°C) avec une vitesse de montée en température de 3°C×min<sup>-1</sup> (±0,5°C×min<sup>-1</sup>), un palier isotherme de 20 minutes est alors effectué. Cette première étape se termine par l'application d'une pression de 75 MPa (le piston s'enfonce avec une vitesse de 10 mm×min<sup>-1</sup>). Le palier de température se situe dans le domaine du premier départ d'eau observé par ATG [paragraphe II-1-1-5].

La seconde étape correspond à une montée en température, sous pression de 75 MPa, jusqu'à 150°C avec une vitesse de 3,5°C×min<sup>-1</sup> (±0,5°C). Cette température est maintenue pendant 30 minutes. Le moule est alors refroidi à une vitesse de 0,5°C×min<sup>-1</sup> en 4 heures environ et l'échantillon est démoulé.

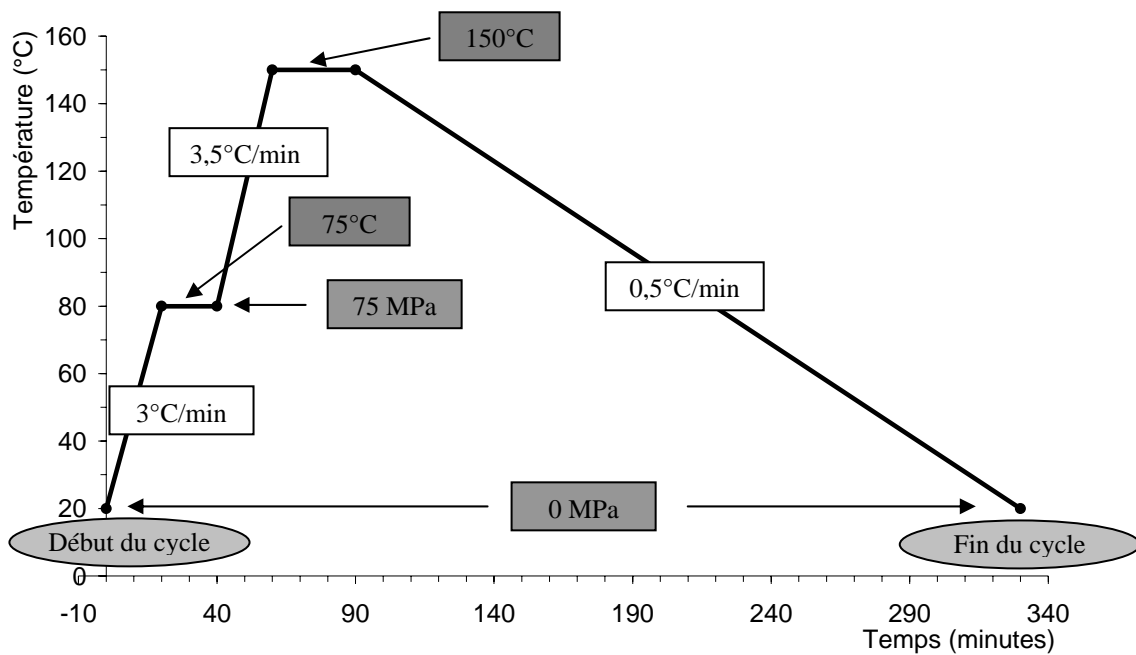


Figure II-24 : Cycle de pressage à chaud à basse température

## II-6-1- Pressage à chaud à basse température d'une PCA

### II-6-1-1- Caractéristiques de la poudre de départ

La poudre utilisée correspond à une PCA classique, non carbonatée. La poudre obtenue par lyophilisation a été préalablement agglomérée à l'aide d'un broyeur à billes en alumine et ensuite tamisée pour arriver à une taille d'agglomérats comprise entre 200 et 400 $\mu$ m.

### II-6-1-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues

#### II-6-1-2-1- Morphologie des pastilles obtenues

Les dimensions des cylindres résultant de l'emploi de la méthode de pressage à chaud sont regroupées dans le **tableau II-15**.



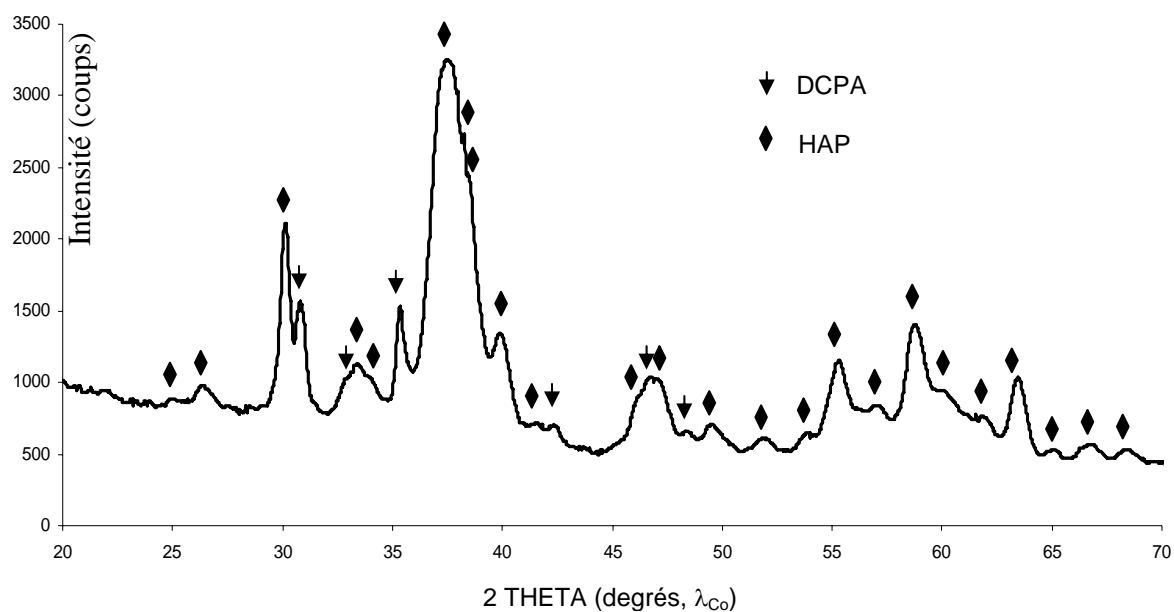
**Tableau II-15** : Dimensions des échantillons obtenus à partir d'une PCA par pressage à chaud.

Echantillon	Diamètre (mm)	Épaisseur (mm)	Poids (g)	Densité Apparente
PCA01 <sup>FC</sup>	8,32	4,56	0,42	1,69
PCA02 <sup>FC</sup>	8,32	7,00	0,66	1,74
PCA03 <sup>FC</sup>	8,28	7,06	0,67	1,77
PCA09 <sup>FC</sup>	19,07	14,50	7,79	1,88

Tous les échantillons présentés dans ce paragraphe ont des densités apparentes voisines de 1,77( $\pm$ 0,08), il semble que ce mode de préparation permette d'obtenir des échantillons plus reproductibles.

#### II-6-1-2-2- Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent la présence de deux phases. Une phase majoritaire caractéristique d'une apatite déficiente et une phase secondaire qui se manifeste essentiellement par la présence des deux raies bien résolues à 30,97 et 35,26 degrés, figure II-25. Ces raies sont caractéristiques de la monétite (DCPA –  $\text{CaHPO}_4$ ).



**Figure II-25** : Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de PCA fritté sous charge à basse température (PCA03<sup>FC</sup>)

## II-6-1-2-3- Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge montre les bandes caractéristiques d'une apatite déficiente en ions calcium. On notera la présence d'une bande OH<sup>-</sup> à 3560 et 633 cm<sup>-1</sup>. L'apparition des ions OH<sup>-</sup> témoigne de l'évolution de l'apatite déficiente. Les bandes d'absorption correspondant à la monétite sont masquées par les bandes de la phase apatitique et elles restent difficilement observables : on identifie cependant deux bandes caractéristiques vers 1400 et 1350 cm<sup>-1</sup> qui apparaissent avec une faible intensité. Il semble que la proportion de monétite présente soit très faible. Sa détection aisée par diffraction des rayons X peut être attribuée à un bien meilleur état de cristallisation que l'apatite nanocristalline.

L'emploi de la technique de décomposition, utilisée auparavant sur les spectres d'absorption infrarouge, n'est plus possible ici, parce qu'il s'agit d'un mélange de phases qui présentent des bandes d'absorption dans le domaine  $\nu_4\text{PO}_4$ , 700 - 400 cm<sup>-1</sup>. Nous ne pouvons plus observer les éventuelles modifications qui peuvent intervenir dans les domaines non-apatitiques ( $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) et apatitiques ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ).

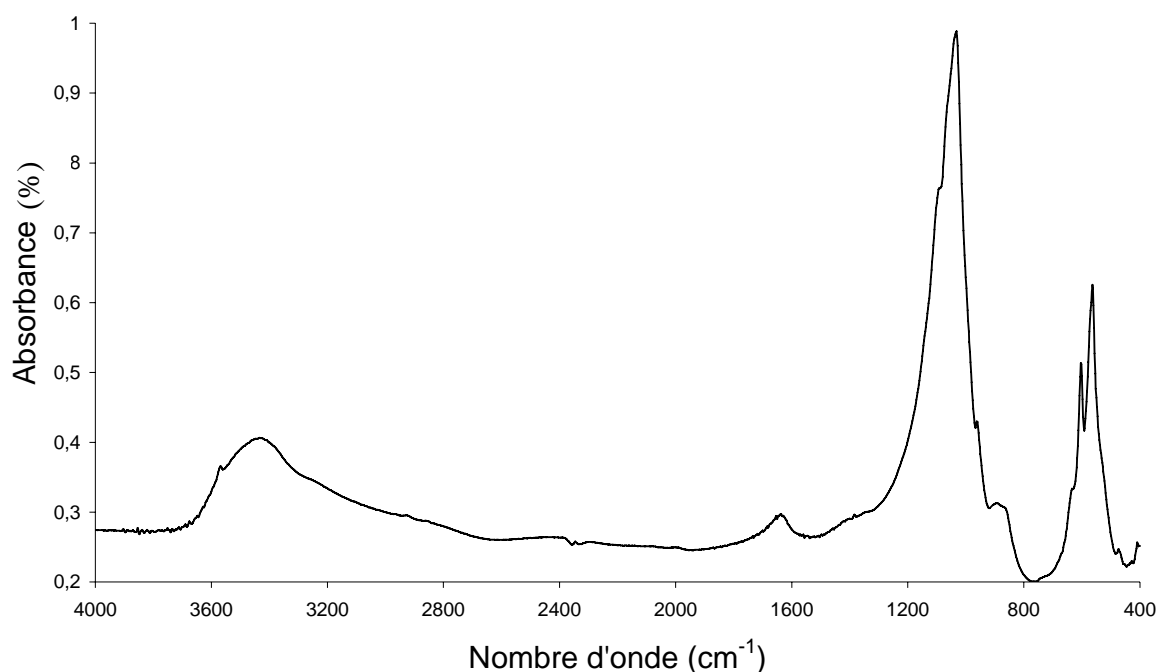


Figure II-26 : Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon PCA03<sup>FC</sup>

#### II-6-1-2-4- Propriétés mécaniques – Résistance à la compression axiale

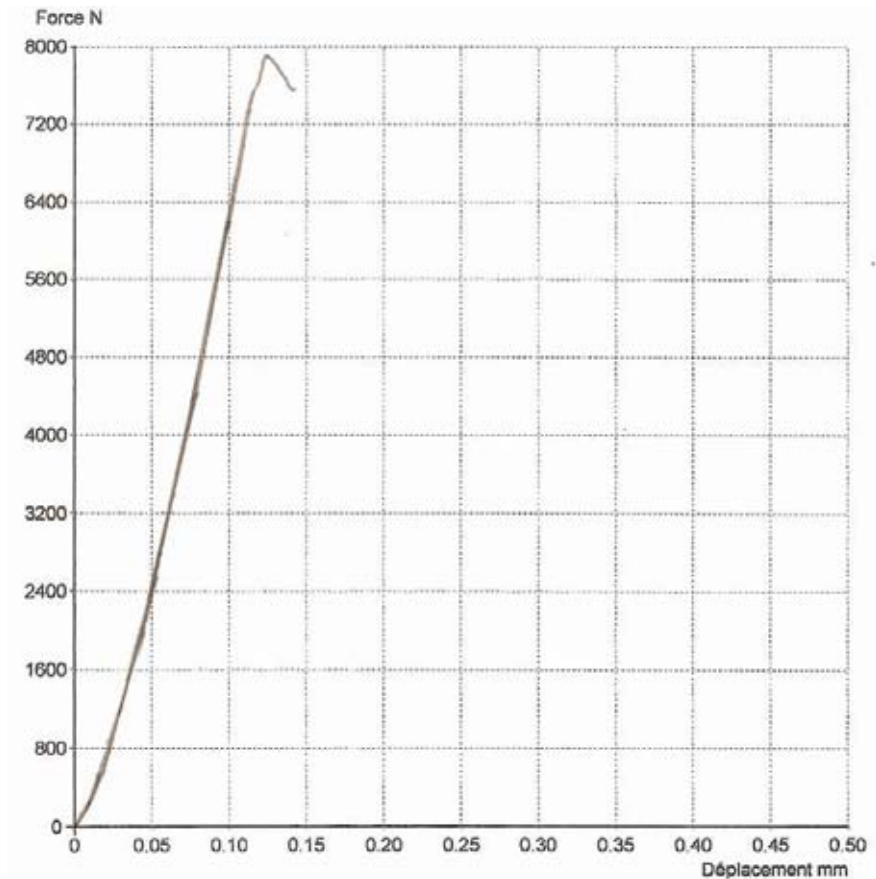
Les échantillons obtenus par pressage à chaud à partir d'une poudre d'apatite mal cristallisée fraîchement précipitée ont été testés en compression axiale et les valeurs obtenues pour la contrainte à la rupture et les modules d'Young respectifs sont données dans le tableau II-16.

**Tableau II-16** : Contrainte à la rupture (MPa) et module d'Young (GPa) des échantillons obtenus par pressage à chaud de la poudre de PCA

<b>Echantillon</b>	<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>	<b>Module d'Young (GPa)</b>
<b>PCA01<sup>FC</sup></b>	122,90	3,15
<b>PCA02<sup>FC</sup></b>	87,60	10,65
<b>PCA03<sup>FC</sup></b>	146,90	10,99
<b>PCA09<sup>FC</sup></b>	55,80	3,46

Les résultats obtenus en compression axiale sont nettement supérieurs aux précédents, et sont comparables à ceux annoncées dans la littérature pour l'os humain compact, l'émail dentaire et pour céramiques denses en hydroxyapatite [Suchanek 1998].

Pour ces échantillons, il a été possible de calculer les modules d'Young en exploitant la partie linéaire des courbes de test. Les modules sont très élevés comme pour la plupart des céramiques.



**Figure II -27 :** Courbe de test de compression axiale d'un échantillon

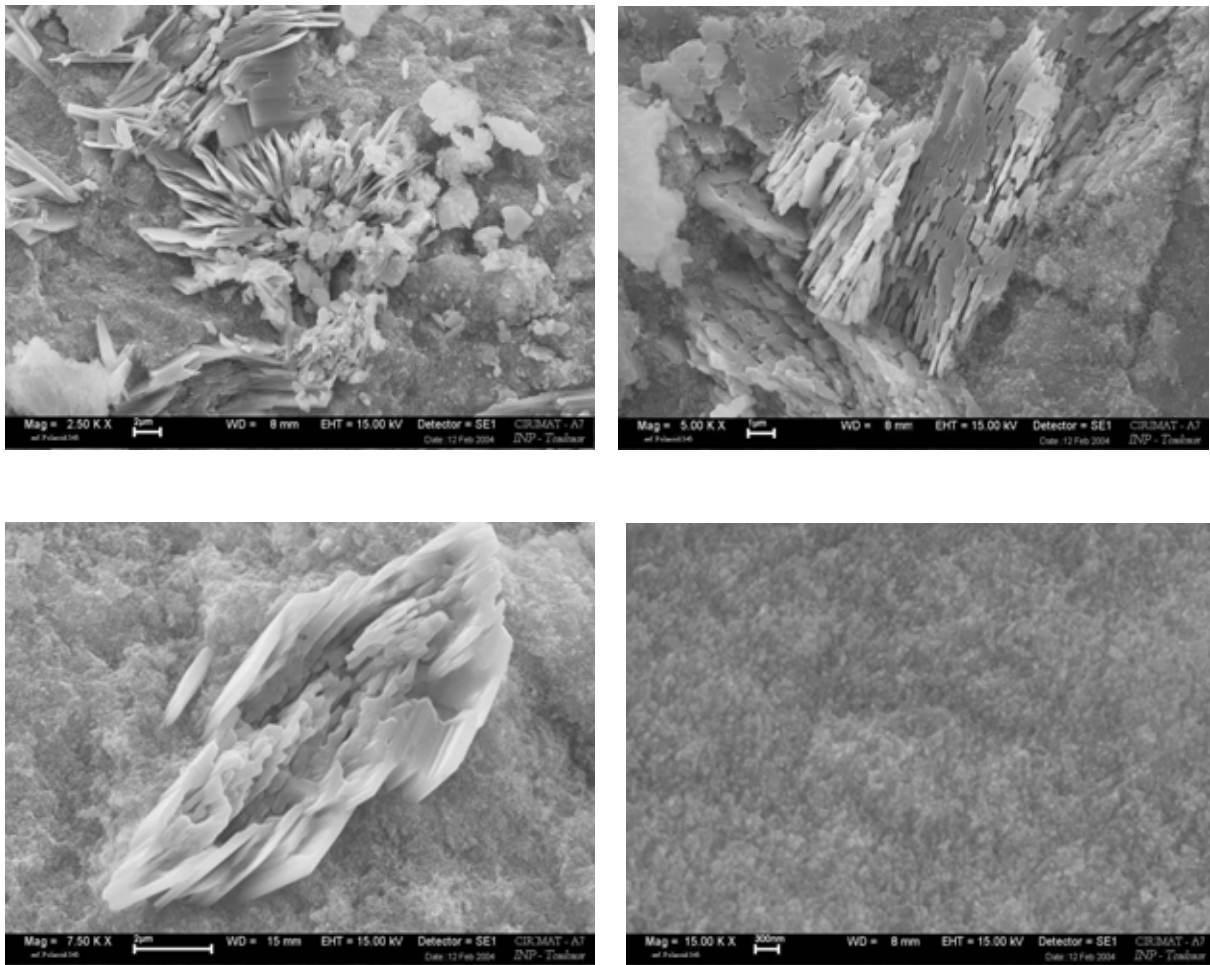
La pente élevée de la courbe de compression témoigne de rigidité de nos échantillons.

Au moment de la rupture en compression ces échantillons cassent en faisant un bruit intense et sec semblable à celui des céramiques denses obtenues par frittage haute température. La rupture se présente souvent sous forme de double cône, ce qui témoigne de l'homogénéité de nos échantillons.

Les différences obtenues pour les contraintes à la rupture des différents échantillons testés s'expliquent par la présence de microfissures et des défauts, puisque la densification, même si elle est importante, n'est pas totale.

#### *II-6-1-2-5- Observation en Microscopie électronique à balayage*

Les fragments des échantillons obtenus par frittage d'apatite mal cristallisée fraîchement précipitée résultants, et après rupture du test de compression ont été analysés par microscopie électronique à balayage, figure II-28.



**Figure II-28** : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage des échantillons obtenus par pressage à chaud à très basse température d'une apatite mal cristallisée fraîchement précipitée.

Les clichés révèlent nettement la présence d'une phase sous forme de cristaux de grande dimension, environ  $3 \mu\text{m}$ , en plaquettes orientées parallèlement et correspondant probablement à la monétite. Ces cristaux de grande dimension sont inclus dans un milieu plus homogène constitué de nanocristaux d'apatite qui n'apparaissent pas nettement. La rupture semble parfois s'effectuer dans les clusters de monétite qui laissent alors apercevoir des pores de grande dimension.

## **II-6-2- Pressage à chaud à basse température des PCA modifiées en surface**

Dans le but d'améliorer l'aptitude au frittage basse température de nos poudres, nous avons choisi de modifier la surface des nanocristallites d'apatite non-stœchiométrique en utilisant leurs capacités d'échanges ioniques [Cazalbou 2000 ; Eichert 2001 ; Hina 1996].

Nous avons cherché d'une part à accroître la proportion d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  de la surface et d'autre part à incorporer des ions  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche hydratée. Il a en effet été montré que ces ions stabilisaient la couche hydratée [Apfelbaum 1994].

### **II-6-2-1- Pressage à chaud à basse température des PCA enrichies en surface avec des ions $\text{HPO}_4^{2-}$**

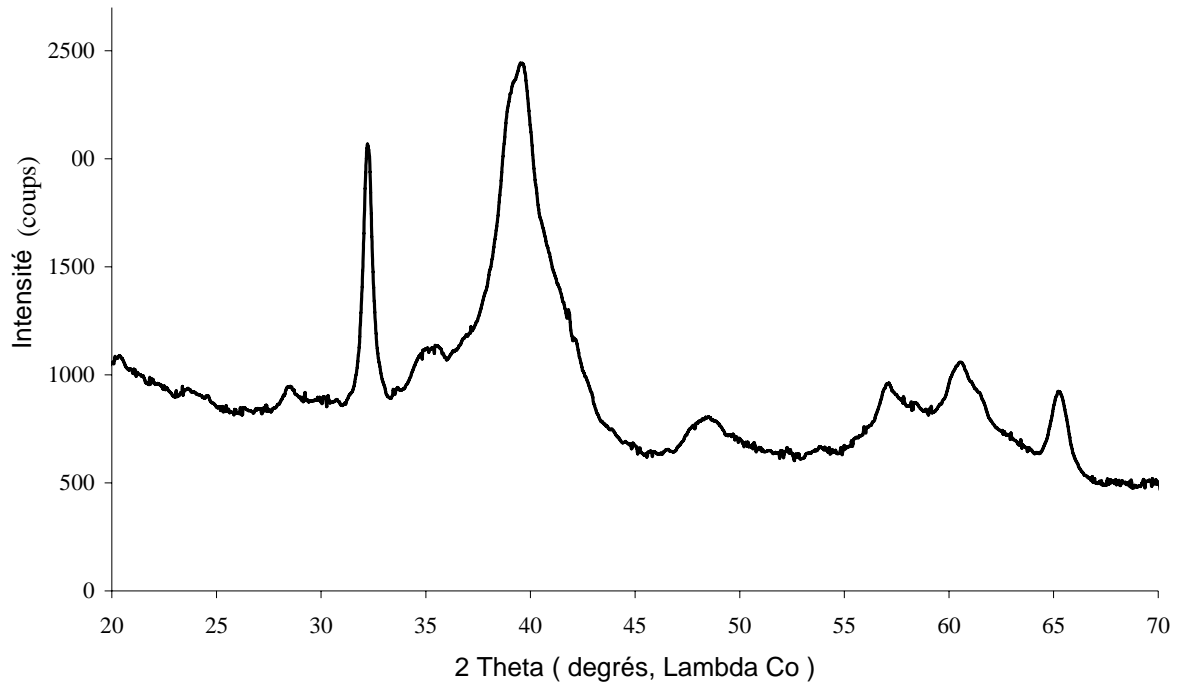
#### *II-6-2-1-1- Caractéristiques de la poudre de départ*

L'apatite déficiente en ions calcium utilisée pour réaliser l'échange est similaire à celle employée pour réaliser les compactations à froid.

L'échange ionique est réalisé de la manière suivante : un gel d'apatite non-stœchiométrique à temps zéro de maturation fraîchement préparé a été trempé pendant trente minutes dans une solution chargée d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  (0,5 Molaire  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$ ), ensuite il est filtré, lavé et lyophilisé. Le rapport gel d'apatite sur la solution d'échange est de 1 : 2. De cette façon les couches superficielles de l'apatite non-stœchiométrique sont enrichies en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ce qui devrait les rendre encore plus réactives.

#### *II-6-2-1-1-1- Diffraction des rayons X*

Le diagramme obtenu par diffraction des rayons X correspond à une apatite mal cristallisée.



**Figure II-29** : Diagramme de diffraction des rayons X d'une apatite non-stœchiométrique enrichie en surface avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$

Les tailles des cristallites, réelles et apparentes, calculées pour cette apatite modifiée en surface sont données dans le tableau II-17. Les valeurs obtenues sont plus élevées que celles trouvées au paragraphe II-1-1-2 pour l'apatite mal cristallisée non-modifiée. Cet accroissement de la taille des cristallites est attribuable en grande partie au phénomène de maturation qui a pu avoir lieu pendant le temps d'immersion dans la solution d'échange.

Nous remarquons aussi que les cristallites sont plus allongées suivant l'axe  $c$ , avec un rapport  $L(002) / L(310)$  de 4 supérieur à 2,96 trouvé pour l'apatite mal cristallisée de départ. Ce fait confirme bien que la croissance des cristallites d'apatite se réalise principalement selon l'axe  $c$ .

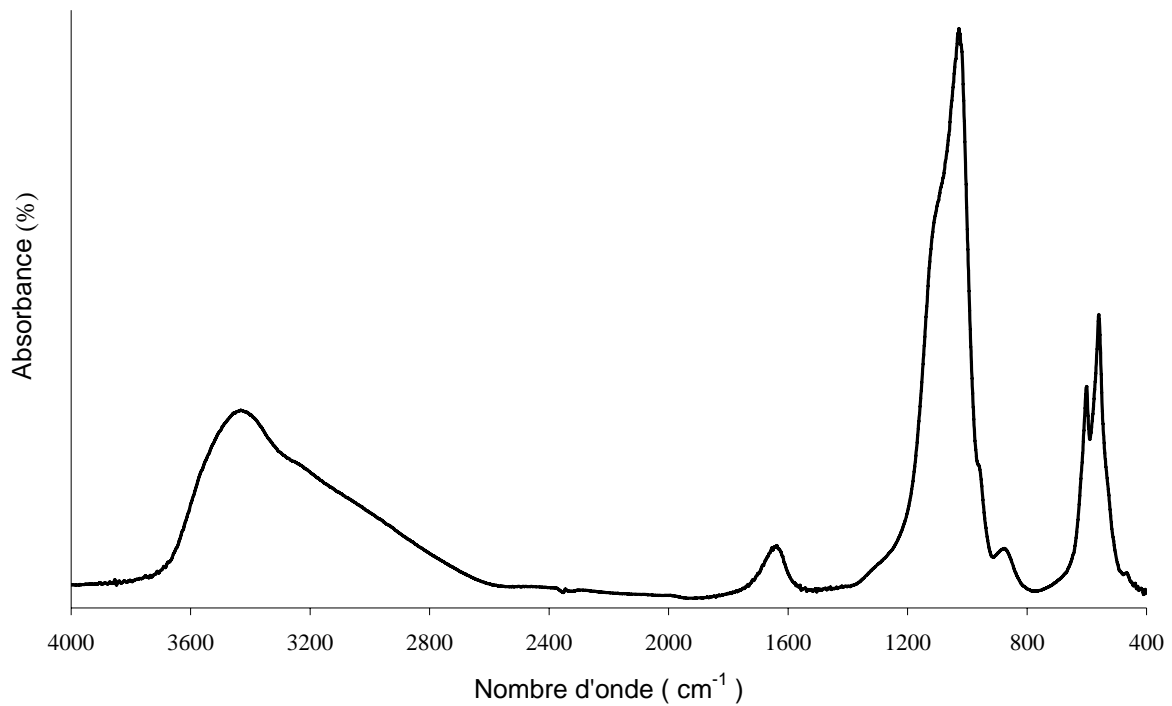
Le calcul de la taille réelle des cristallites, en écartant le désordre cristallin, suivant une direction perpendiculaire à l'axe  $c$  de la maille n'a pas été possible, car les raies des familles de plans  $(hk0)$  sont très mal définies.

**Tableau II-17** : Dimensions apparente des cristallites de l'apatite mal cristallisée calculées en utilisant la formule de Scherrer et de la taille réelle des cristallites en écartant le paramètre de désordre cristallin

Poudre	L(002)	L(310)	L(002)/L(310)	L(00n)
	$\pm 5\text{\AA}$	$\pm 5\text{\AA}$	$\pm 0,1\text{\AA}$	$\pm 5\text{\AA}$
PCA + HPO <sub>4</sub>	224	55	4,07	296

II-6-2-1-1-2- Spectroscopie d'absorption infrarouge

Le spectre obtenu, figure II-30, est similaire à celui d'une apatite déficiente en ions Ca<sup>2+</sup> présentant les mêmes bandes d'absorption.



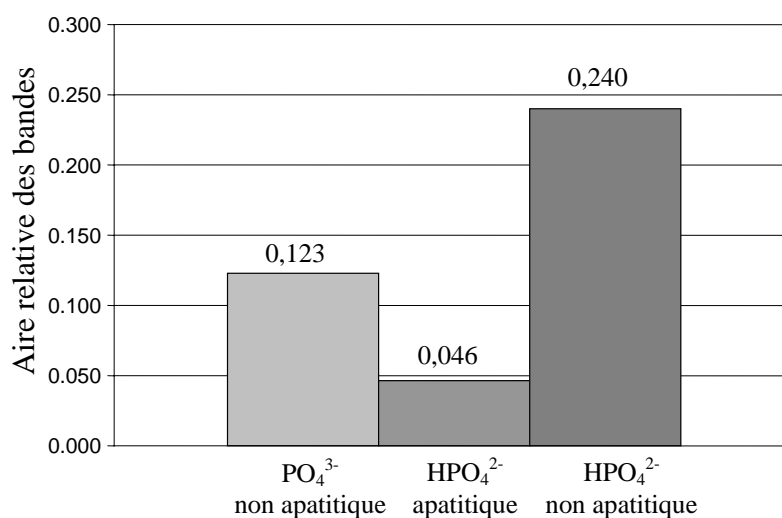
**Figure II-30** : Spectre d'absorption infrarouge d'une apatite non-stœchiométrique enrichie en surface avec des ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>



La décomposition des bandes phosphates dans la région 400-700  $\text{cm}^{-1}$  nous donne une aire relative des bandes correspondant aux ions  $\text{PO}_4^{3-}$  non-apatitiques pratiquement inchangée (0,123) par rapport à la synthèse sans échange (0,135).

La proportion des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  apatitiques se retrouve elle aussi similaire (0,046) en rapport à celle trouvée pour l'apatite non modifiée en surface (0,042).

Par contre la proportion des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  non apatitiques se trouve augmentée de 0,210 à 0,240, conformément à nos souhaits.



**Figure II-31** : Quantités relatives des différentes espèces calculées à partir du rapport des aires des bandes d'absorption infrarouge, de l'apatite nanocristalline échangée en surface avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$

#### II-6-2-1-1-3- B.E.T.

La surface spécifique de la poudre mesurée par la méthode B.E.T. est de  $84,83 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ , légèrement moins importante que celle de l'apatite déficiente pure.

## II-6-2-1-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues

### II-6-2-1-2-1- Morphologie des pastilles obtenues

Les échantillons obtenus en frittant sous charge la poudre d'apatite nanocristalline échangée en surface avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau II-18** : Dimensions des échantillons obtenus à partir d'une PCA modifiée en surface avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  par pressage à chaud

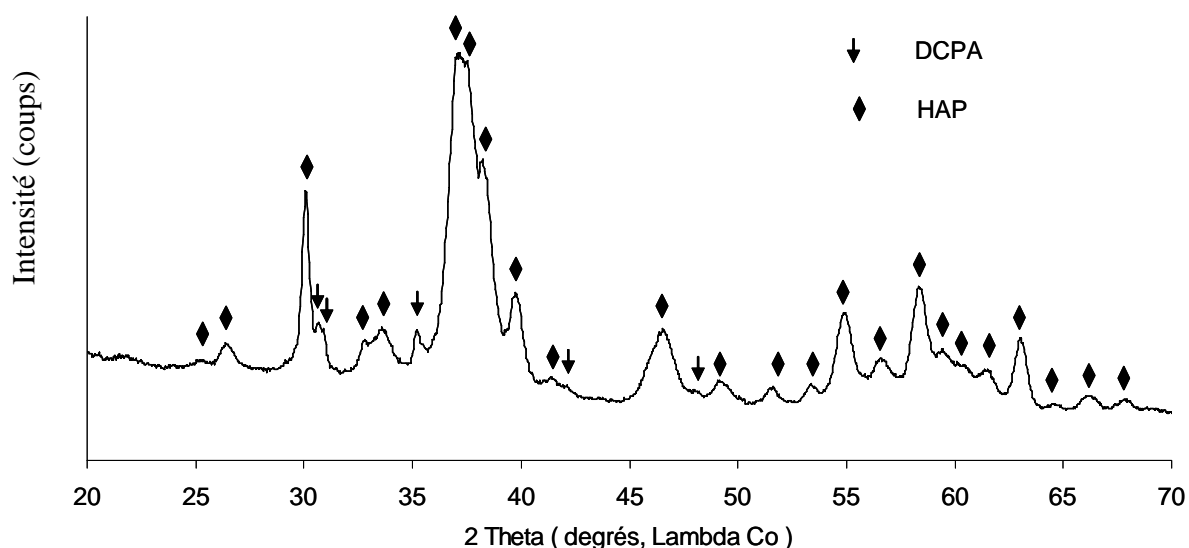
Echantillon	Diamètre (mm)	Épaisseur (mm)	Poids (g)	Densité Apparente
<b>P39<sup>FC</sup></b>	8,26	4,44	0,43	1,79
<b>P43<sup>FC</sup></b>	8,28	4,31	0,47	2,03
<b>P44<sup>FC</sup></b>	8,28	4,46	0,44	1,82
<b>P46<sup>FC</sup></b>	8,28	4,47	0,44	1,82
<b>P52<sup>FC</sup></b>	8,28	7,58	0,63	1,55
<b>P54<sup>FC</sup></b>	8,28	6,55	0,62	1,75
<b>P56<sup>FC</sup></b>	8,28	6,32	0,66	1,95

Les pastilles obtenues ont des épaisseurs qui sont sensiblement inférieures aux diamètres et ne correspondent pas aux normes des tests de compression.

Nous observons une meilleure densification pour les échantillons présentant des faibles épaisseurs, allant jusqu'à  $2,03 \text{ g}\times\text{cm}^{-3}$ , tandis que pour ceux qui ont un rapport épaisseur / diamètre proche de l'unité la densification est plus faible.

## II-6-2-1-2-2- Diffraction des rayons X

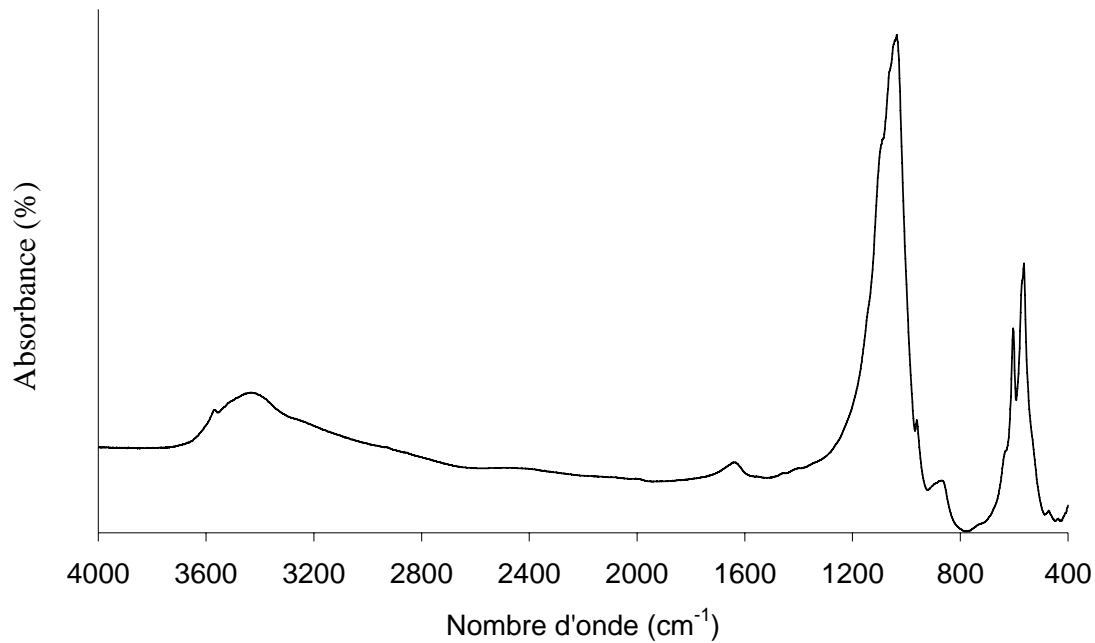
Par diffraction de rayons X nous retrouvons des diagrammes similaires à ceux obtenus pour les échantillons de PCA frittés sous charge à basse température et on peut toujours observer la présence de deux phases: l'apatite mal cristallisée majoritaire et la monétite en faible teneur.



**Figure II-32 :** Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de PCA modifiée en surface avec des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et fritté sous charge à basse température P43<sup>FC</sup>

## II-6-2-1-2-3- Spectroscopie infrarouge

Par spectroscopie infrarouge nous obtenons des spectres similaires à ceux obtenus pour les échantillons d'apatite déficiente frittés sous charge à basse température, et sur lesquels nous observons les bandes d'absorption correspondant à l'apatite mal cristallisée avec une présence bien marquée des bandes correspondant aux ions  $\text{OH}^-$  à  $3560\text{ cm}^{-1}$  et  $630\text{ cm}^{-1}$ . La présence de monétite reste difficilement observable sur nos spectres, nous pouvons, malgré ces difficultés, en agrandissant fortement les zones concernées, observer de faibles inflexions du spectre vers  $2920$ ,  $2850$ ,  $2370\text{ cm}^{-1}$ , et deux bandes très larges vers  $1400$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II-33** : Spectre FTIR d'un échantillon de PCA modifiée en surface avec des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et fritté sous charge à basse température

#### II-6-2-1-2-4- Propriétés mécaniques – Résistance à la compression axiale

Les propriétés mécaniques, contrainte à la rupture en compression axiale et module d'Young, des échantillons obtenus par pressage à chaud de la poudre de PCA modifiée en surface avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  sont reportées dans le tableau suivant.

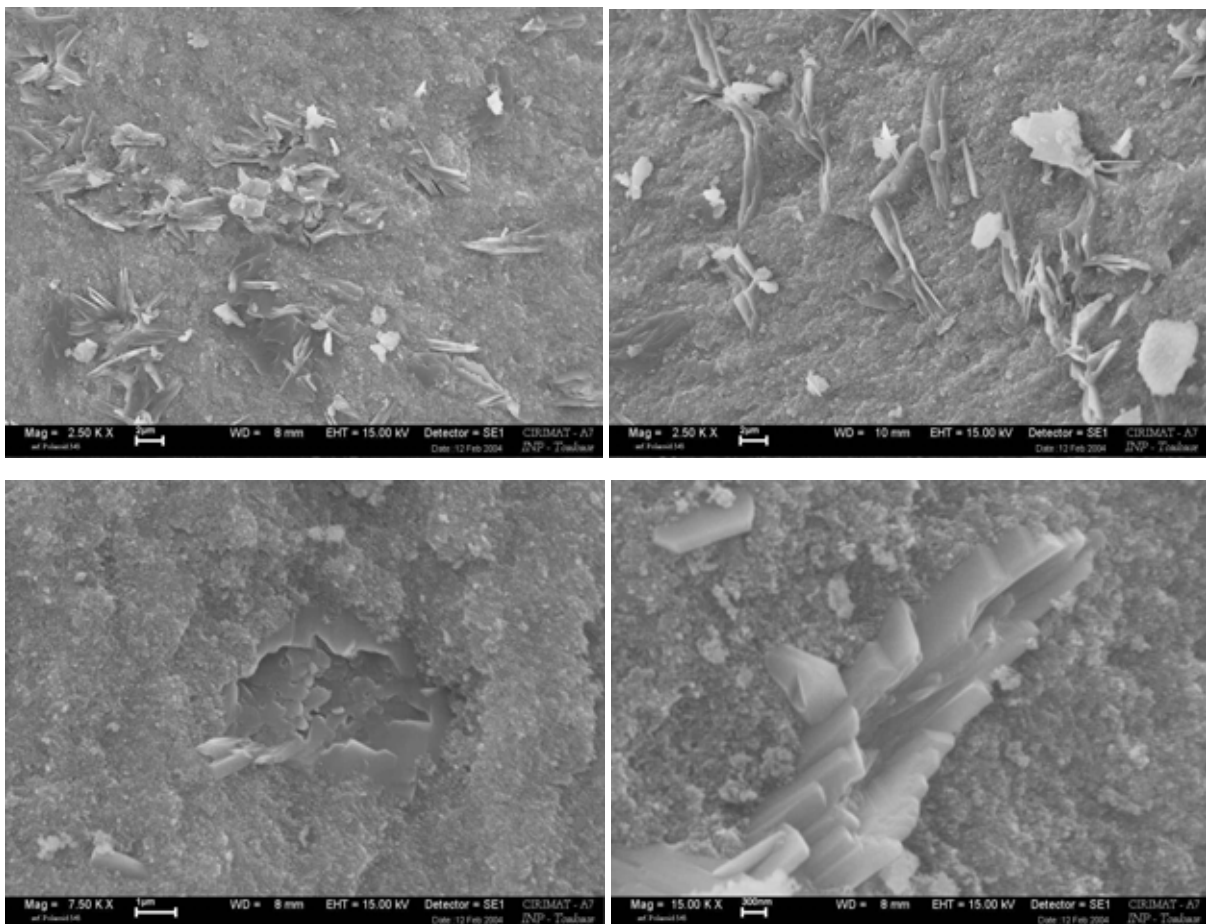
**Tableau II-19** : Propriétés mécaniques des échantillons obtenus par pressage à chaud de la poudre de PCA modifiée en surface avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$

Echantillon	Contrainte à la rupture	Module d'Young
	(MPa)	(GPa)
<b>P39<sup>FC</sup></b>	134,70	-
<b>P43<sup>FC</sup></b>	193,20	-
<b>P44<sup>FC</sup></b>	164,10	15,00
<b>P46<sup>FC</sup></b>	128,70	-
<b>P54<sup>FC</sup></b>	138,40	6,57
<b>P56<sup>FC</sup></b>	124,50	7,30

Les contraintes à la rupture en compression axiale obtenues pour ces échantillons sont supérieures à 100 MPa, et peuvent atteindre 193 MPa au maximum. Les modules d'Young sont très élevés, équivalant à ceux des céramiques denses obtenus par frittage haute température. Ces échantillons sont cependant très fragiles et leur usinage pourrait se révéler difficile.

#### II-6-2-1-2-5- Observations par microscopie électronique à balayage

Les fragments obtenus suite au test de compression des échantillons mis en forme par pressage à chaud à 150°C à partir d'une apatite déficiente en ions  $\text{Ca}^{2+}$  enrichie en surface avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  ont été étudiées par microscopie électronique à balayage, figure II-34.



**Figure II-34 :** Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons obtenus par pressage à chaud à partir d'une apatite déficiente en ions  $\text{Ca}^{2+}$  enrichie en surface avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Les clichés obtenus permettent d'observer la présence d'une phase formée de très petits cristaux indiscernables correspondant à l'apatite déficiente en ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Cette phase majoritaire englobe des îlots comportant des cristaux de monétite d'une taille qui peut aller jusqu'à 4 - 5  $\mu\text{m}$ , renfermant une porosité importante.

*Ces premiers essais étant encourageants, nous avons essayé de travailler avec des apatites enrichies en Mg dans la couche hydratée. En effet cet ion a la propriété de fixer les molécules d'eau et pourrait faciliter les réactions de frittage à basse température*

### **II-6-2-2- Pressage à chaud à basse température des PCA précipité en présence d'ions $\text{Mg}^{2+}$**

#### *II-6-2-2-1- Caractéristiques de la poudre de départ*

L'apatite mal cristallisée contenant du magnésium a été préparée par double décomposition à partir d'une solution A [ 43,6g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M:  $147,02 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ) + 1,25g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (M:  $203,3 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ) dans 500 ml d'eau desionisée ], et d'une solution B [ 218g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (M:  $358,1 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ ) dans 1500 ml d'eau desionisée ].

La solution A a été versée rapidement dans la solution B, le gel qui en résulte est laissé mûrir sous agitation pendant 24 heures, ensuite il a été filtré et lavé avec 500 ml d'eau desionisée et lyophilisé.

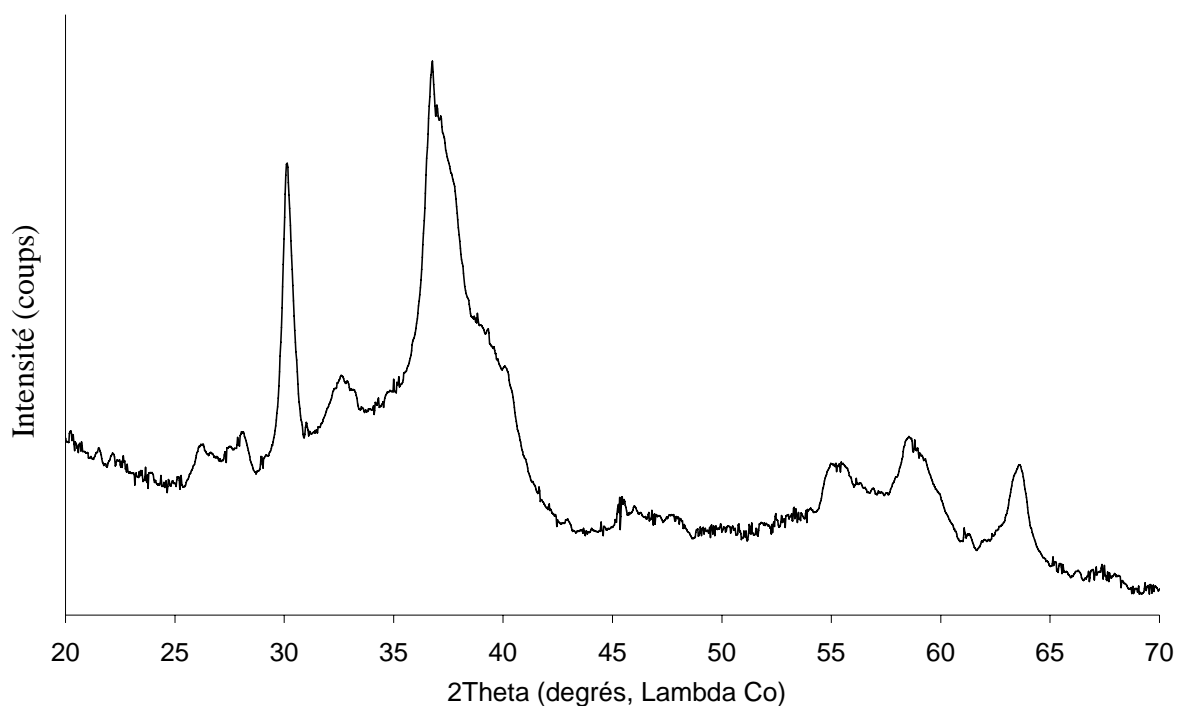
La poudre a été préparée pour la compression en utilisant un broyeur centrifuge modèle KS1000 Retsch à billes. Pour l'agglomérer, le broyage a été réalisé avec 4 billes en alumine de diamètre 20 mm, pendant 30 minutes à une vitesse de 250 rotations par minute et avec un remplissage du pot de broyage de 50% en volume. Ensuite elle a été tamisée à une granulométrie inférieure à 400  $\mu\text{m}$  afin d'éviter une dispersion des agglomérats trop importante.

*II-6-2-2-1-1- Analyse chimique*

Le dosage chimique des ions calcium et phosphore nous donne un rapport atomique  $(Ca+Mg)/P = 1,34 (\pm 0,02)$ . La teneur en ions  $Mg^{2+}$  a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique, voir Annexe no I-3, elle est de 0,34 %. Nous avons pu ainsi calculer le rapport atomique  $Mg/Ca$  qui est égal à 1 %. Ce rapport est légèrement inférieur au rapport initial  $Mg/Ca$  se trouvant dans les solutions de précipitation, qui est de 1,25 %. Cette différence montre qu'un cinquième du magnésium introduit initialement n'est pas précipité et est éliminé à l'étape de lavage.

*II-6-2-2-1-2- Diffraction des rayons X*

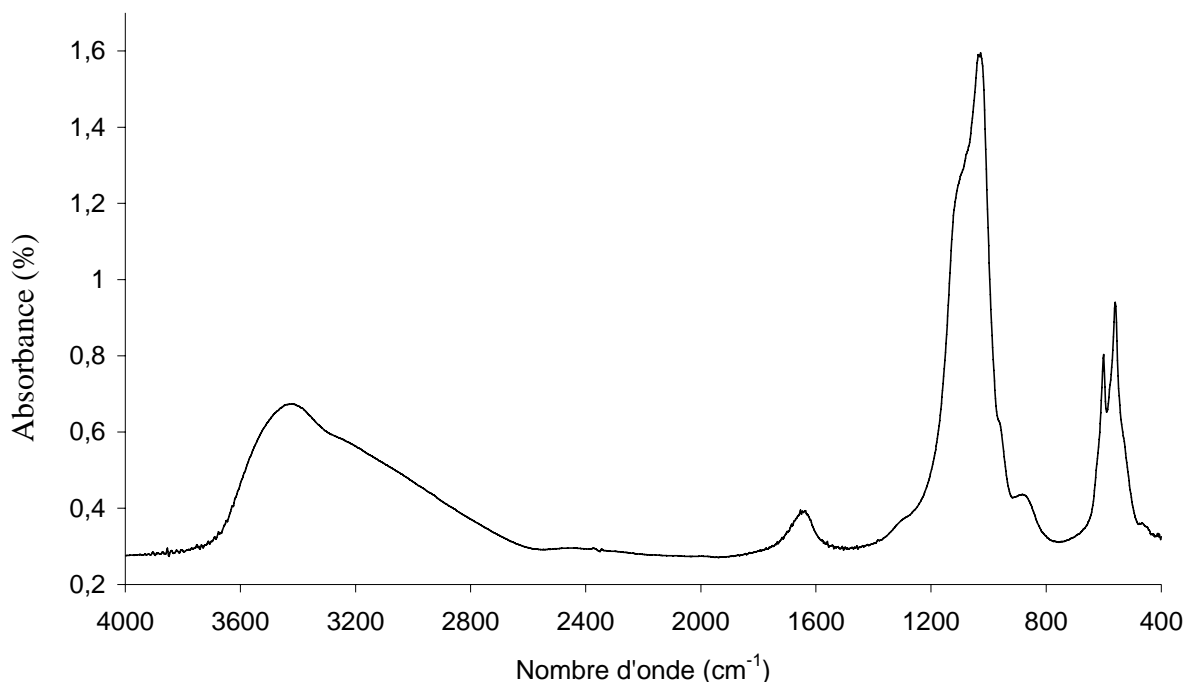
Le diagramme obtenu par rayons X correspond à une apatite mal cristallisée, mais il pourrait aussi représenter un "halo amorphe" qui fait remonter la ligne de base, dans la région centrée à 37 degrés ( $2\theta, \lambda_{Co}$ ).



**Figure II-35** : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de PCA précipité en présence d'ions  $Mg^{2+}$

## II-6-2-2-1-3- Spectroscopie d'absorption infrarouge

Le spectre obtenu par spectroscopie infrarouge présente les bandes caractéristiques d'une apatite déficiente.

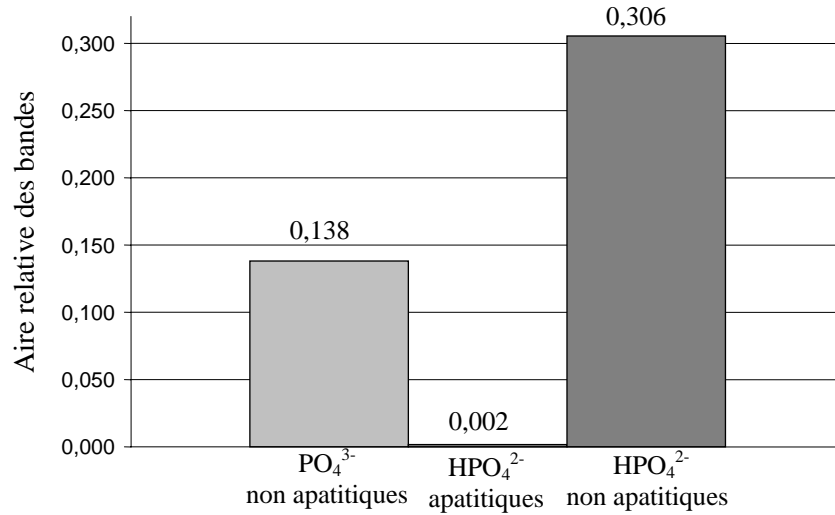


**Figure II-36** : Spectre d'absorption infrarouge de la poudre de PCA précipité en présence d'ions  $Mg^{2+}$

La décomposition nous montre que la teneur en ions  $HPO_4^{2-}$  apatitiques est très faible, voir nulle, notre apatite déficiente modifiée avec des ions  $Mg^{2+}$  contient un taux élevé d'ions  $HPO_4^{2-}$  labiles, par rapport à une apatite déficiente classique. Les ions  $Mg^{2+}$  ont fait diminuer la teneur en ions  $HPO_4^{2-}$  apatitiques. La diminution des ions  $HPO_4^{2-}$  apatitiques dans les apatites mal cristallisées est une conséquence directe de la maturation de celles-ci en milieu aqueux et a été aussi observée par Eichert et par Cazalbou. Les ions  $Mg^{2+}$  se retrouvent à la surface des nanocristaux d'apatite déficiente et restent échangeables [Cazalbou 2000 ; Eichert 2001].

Nous observons aussi une teneur équivalente à celles précédemment observées dans le cas des PCA non modifiées (paragraphe II-6-2-1-1-2) pour les  $PO_4^{3-}$  non-apatitiques (0,138), et une proportion plus élevée des ions  $HPO_4^{2-}$  non-apatitiques (0,306).

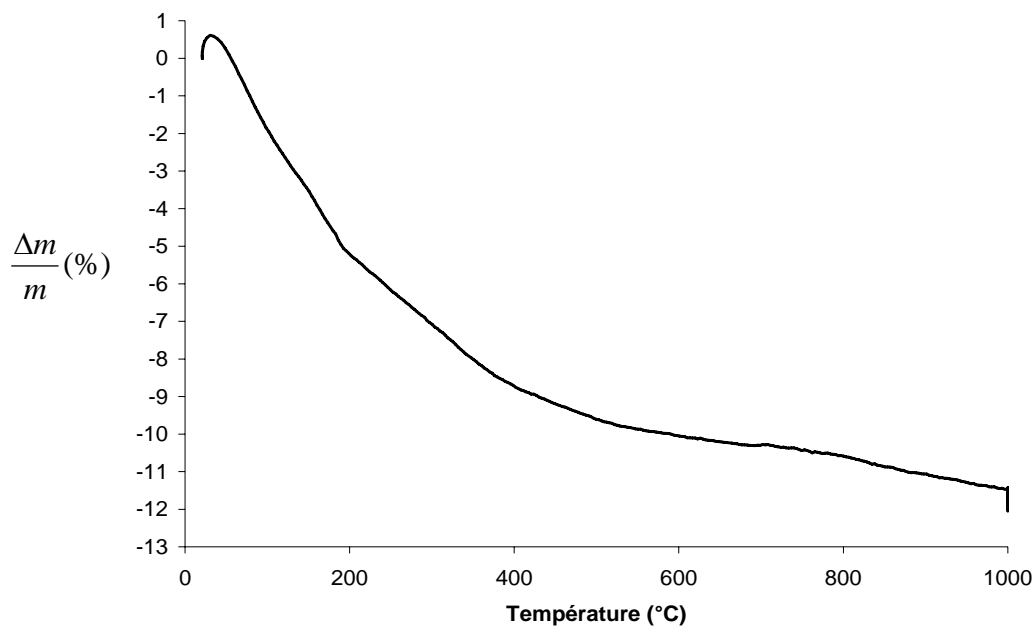




**Figure II-37** : Quantités relatives des différentes espèces calculées à partir du rapport des aires des bandes d'absorption infrarouge, de l'apatite nanocristalline précipité en présence d'ions Mg<sup>2+</sup>

II-6-2-2-1-4- Analyse thermo-gravimétrique

La courbe obtenue par analyse thermo-gravimétrique d'une apatite nanocristalline échangée en surface avec des ions Mg<sup>2+</sup> est présentée sur la figure II-38.



**Figure II-38** : Courbe obtenue en A.T.G. pour une apatite nanocristalline poudre de PCA précipité en présence d'ions Mg<sup>2+</sup>

La perte totale de masse est de 11,6%. Cette perte est légèrement supérieure à celle de l'apatite nanocristalline ne contenant pas d'ions  $Mg^{2+}$ .

#### *II-6-2-2-1-5- BET*

La surface spécifique de notre poudre est voisine de  $58,97 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ , elle est sensiblement plus faible que celle de l'apatite déficiente non modifiée et de l'apatite déficiente enrichie en ions  $HPO_4^{2-}$ .

#### *II-6-2-2-2- Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues*

##### *II-6-2-2-2-1- Morphologie des pastilles obtenues*

Les dimensions des échantillons obtenus à partir de la poudre d'apatite mal cristallisée enrichie avec des ions  $Mg^{2+}$  par pressage à chaud à basse température sont regroupées dans le tableau suivant.

**Tableau II-20** : Dimensions des échantillons obtenus par pressage à chaud à partir d'une PCA enrichie avec des ions  $Mg^{2+}$

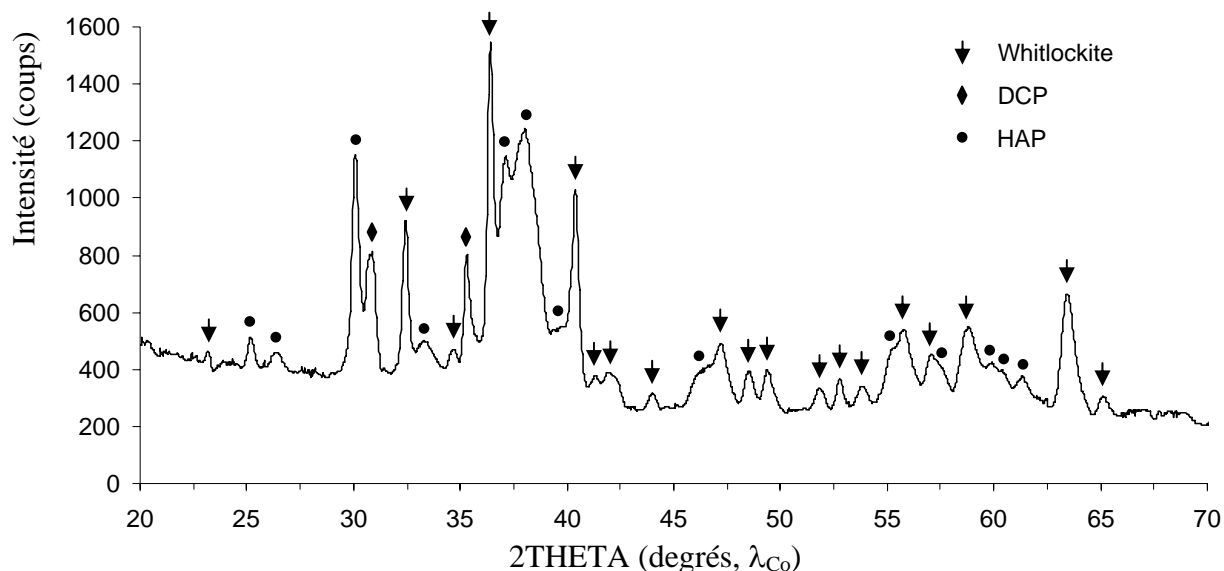
Echantillon	Diamètre (mm)	Epaisseur (mm)	Poids (g)	Densité Apparente
SM01 <sup>FC</sup>	8,28	12,15	1,37	2,09
SM02 <sup>FC</sup>	8,28	11,45	1,38	2,24
SM08 <sup>FC</sup>	14,12	13,93	4,79	2,20
SM09 <sup>FC</sup>	13,45	13,80	4,35	2,22
SM26 <sup>FC</sup>	8,27	11,73	1,24	1,96
SM27 <sup>FC</sup>	8,27	11,07	1,30	2,18
SM28 <sup>FC</sup>	8,27	12,07	1,37	2,11
SM29 <sup>FC</sup>	8,27	11,40	1,29	2,10
SM32 <sup>FC</sup>	19,70	22,04	13,21	1,97
SM33 <sup>FC</sup>	19,70	22,93	13,08	1,87
SM34 <sup>FC</sup>	19,70	22,45	13,36	1,95
SM36 <sup>FC</sup>	19,70	20,64	13,26	2,11

Les rapports des épaisseurs de nos échantillons sont tous, cette fois, supérieurs à l'unité. Pour des diamètres égaux nous obtenons des épaisseurs équivalentes et les densités sont voisines et autour de 2.

#### II-6-2-2-2-2- Diffraction des rayons X

Les diagrammes de rayons X obtenus, voir figure II-39, comportent des raies de diffraction correspondant à un mélange de trois phases. La phase majoritaire correspond à une apatite mal cristallisée, qui présente une raie (002) à 30,14 degrés fine et très intense et un massif apatitique avec des raies assez larges et superposées autour de 37 degrés, nous indiquant une élongation des cristaux dans la direction (002). Les deux autres phases

observées sont la monétite, identifiée par la présence des raies à 30,97 et 35,40 degrés, et la whitlockite, une phase contenant du magnésium, qui est identifiée par la présence de ses trois principales raies à 32, 48, 36,45 et 40,45 degrés.



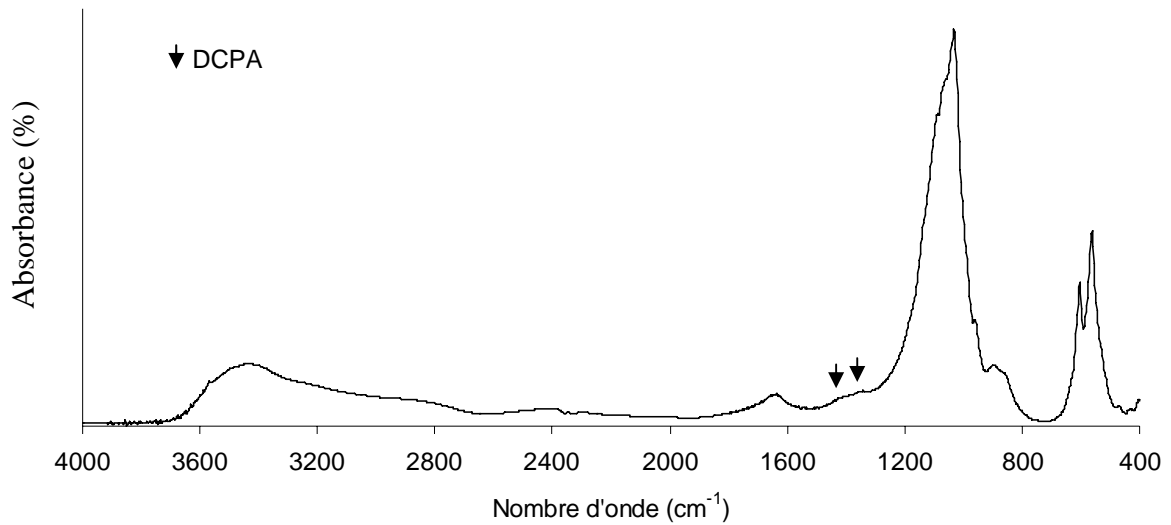
**Figure II-39** : Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de PCA précipité en présence d'ions  $Mg^{2+}$  obtenu par pressage à chaud à basse température

#### II-6-2-2-2-3- Spectroscopie d'absorption infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge présente exactement les mêmes bandes d'absorption infrarouge retrouvées pour le spectre du produit de départ. Les seules modifications observables sont l'apparition d'une bande d'absorption correspondant aux ions  $OH^-$  vers  $3560\text{ cm}^{-1}$  et une diminution des bandes correspondant aux molécules d'eau, certainement causée par le chauffage. L'absence totale de bande d'absorption dans le domaine  $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  nous indique l'absence d'une phase pyrophosphate.

Les bandes très larges à  $1350$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$  permettent d'identifier la monétite.

La présence de whitlockite ( $Ca_{18}Mg_2H_2(PO_4)_{14}$ ) ne peut pas être confirmée par FTIR, les bandes d'absorption qui permettraient de l'identifier n'étant pas assez intenses pour pouvoir être distinguées des autres bandes correspondant aux domaines d'absorption caractéristiques de l'apatite déficiente.



**Figure II-40** : Spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon de PCA précipité en présence d'ions  $Mg^{2+}$  obtenu par pressage à chaud à basse température

#### II-6-2-2-2-4- Propriétés mécaniques – Résistance à la compression

Les propriétés mécaniques, contrainte à la rupture et module d'élasticité, obtenus en compression axiale des échantillons mis en forme par pressage à chaud à basse température et à partir de la poudre enrichie en ions  $Mg^{2+}$  sont regroupées dans le tableau suivant.

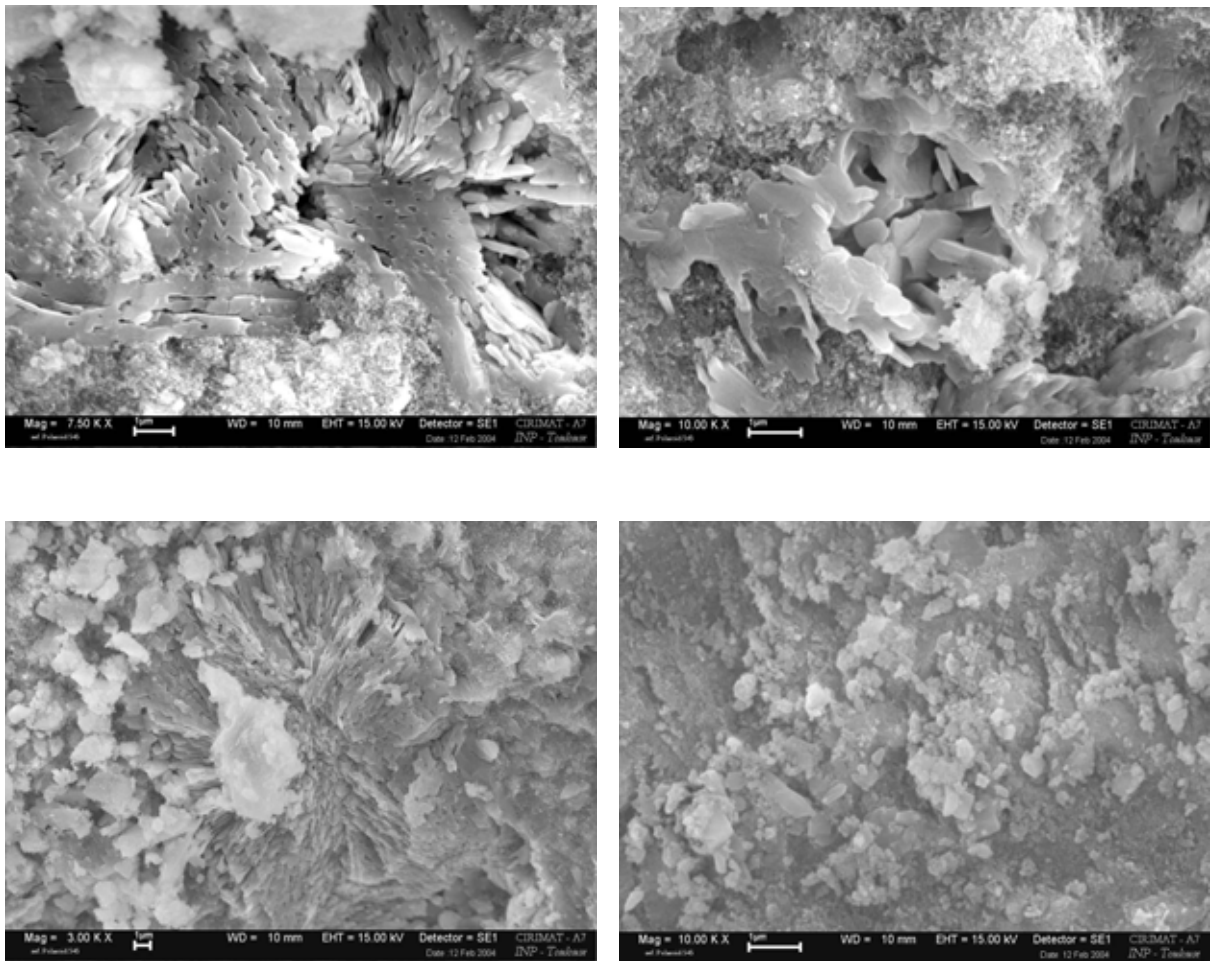
**Tableau II-21** : Contrainte à la rupture (MPa) et module d'Young (GPa) des échantillons obtenus par pressage à chaud de la poudre de PCA précipité en présence d'ions  $Mg^{2+}$

<b>Echantillon</b>	<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>	<b>Module d'Young (GPa)</b>
<b>SM01<sup>FC</sup></b>	140,80	34,20
<b>SM02<sup>FC</sup></b>	143,90	-
<b>SM08<sup>FC</sup></b>	142,70	24,33
<b>SM09<sup>FC</sup></b>	179,50	20,50
<b>SM26<sup>FC</sup></b>	122,20	18,47
<b>SM27<sup>FC</sup></b>	121,40	10,40
<b>SM28<sup>FC</sup></b>	147,60	17,98
<b>SM29<sup>FC</sup></b>	137,20	14,27
<b>SM32<sup>FC</sup></b>	101,70	-
<b>SM33<sup>FC</sup></b>	114,00	élevé
<b>SM34<sup>FC</sup></b>	109,20	-
<b>SM36<sup>FC</sup></b>	121,00	-

Les valeurs de contrainte à la rupture obtenues pour ce type d'échantillons sont les plus élevées avec des modules d'Young très importants caractéristiques des matériaux céramiques rigides. Ces valeurs sont obtenues à partir d'échantillons présentant tous une épaisseur supérieure aux diamètres respectifs.

#### II-6-2-2-2-5- Observations au MEB

Des observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur des fragments récupérés après le test de compression pour les échantillons obtenus par pressage à chaud à basse température à partir de la poudre enrichie en ions  $Mg^{2+}$ , figure II-41.



**Figure II-41** : Clichés réalisés par microscopie électronique à balayage pour des échantillons mis en forme par pressage à chaud à basse température.

Les clichés des fragments d'échantillons laissent apparaître deux phases, une phase très fine qui est attribuable à l'apatite mal cristallisée et une autre phase qui est composée des cristaux qui ont un aspect fondu et renferment une porosité de l'ordre du micromètre. Ces cristaux, dont la taille de 1 à 3  $\mu\text{m}$  est difficile à déterminer avec précision, correspondent probablement à la monétite en raison de leur morphologie en plaquettes déjà observée sur les échantillons précédents. Il ne semble pas que la phase whitlockite apparaisse distinctement en MEB.

### **II-6-3- Discussion – Pressage à chaud à basse température**

La méthode de pressage à chaud à basse température mise en œuvre dans cette partie de notre travail conduit à des échantillons présentant d'excellentes propriétés mécaniques. Cependant les poudres très fines et légères d'apatites nanocristallines se pré-compriment assez mal et nous avons dû modifier le moule afin de pouvoir admettre plus de poudre et obtenir des dimensions d'échantillon compatibles avec une utilisation des céramiques dans le rachis. Nous avons réalisé sur ces échantillons une série limitée d'essais mécaniques regroupés dans le tableau II-21.

On observe que les contraintes à la rupture sont très élevées et dépassent les valeurs du cahier des charges.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'utiliser les caractéristiques spécifiques des apatites nanocristallines pour obtenir des céramiques présentant d'excellentes propriétés mécaniques à très basse température. Ces travaux exploratoires ouvrent la voie à de nouvelles méthodes de mise en forme des apatites nanocristallines, à très basse température, qui conservent la non-stoechiométrie et la dimension nanocristalline. La densité atteinte est par ailleurs moindre que celle des céramiques traditionnelles, pour une résistance à la compression équivalente. Nous discuterons de la décomposition de ces apatites, de leur mode de frittage, de l'origine des propriétés mécaniques observées et des perspectives ouvertes par ce travail.

#### **II-6-3-1- Décomposition des apatites nanocristallines à basse température et sous pression.**

Nous n'avons trouvé aucun travail concernant la stabilité thermique des apatites nanocristallines. En fait leur décomposition rappelle celle du phosphate octocalcique. Brown [Brown 1957, 1962] a montré que ce dernier peut se décomposer en apatite et en DCPD ou monétite selon l'équation chimique :





Cette réaction implique une dissociation de l'eau pour donner des ions  $\text{OH}^-$  qui forment l'hydroxyapatite et des ions  $\text{H}^+$  qui se lient aux ions phosphate pour donner des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Dans notre cas cette décomposition est déterminée par l'action simultanée de la température et de la pression. Rappelons en effet que les mêmes échantillons non-comprimés ne se décomposent pas. Comme dans la décomposition de l'OCP on observe une hydroxylation de la phase apatitique, mais cette dernière est limitée. Par ailleurs des différences apparaissent avec le schéma de décomposition de l'OCP. La comparaison des résultats obtenus sous pression et en l'absence de pression (paragraphes I-3 et I-4) montre une évolution identique de la phase apatitique, par contre l'apparition de la monétite ne se produit que sous pression. De plus on ne décèle pas deux phases apatitiques (bien et mal cristallisée) et il ne semble pas qu'il y ait une recristallisation en hydroxyapatite stœchiométrique sous forme de phase séparée. Dans tous les cas l'élévation de la température (avec ou sans pression) est associée à un accroissement de la dimension des domaines apatitiques et à l'apparition de groupements  $\text{OH}^-$ . Ces observations suggèrent que les phénomènes d'apparition de la monétite et l'évolution de la phase apatitique ne sont pas liés. Par ailleurs, la spectroscopie IR, qui est moins sensible que la diffraction des rayons X à l'état de cristallisation, indique que la proportion de monétite observée sous pression est très faible. Ces observations permettent de proposer un mode de décomposition.

L'évolution de la phase apatitique est déterminée comme nous l'avons proposé précédemment par l'hydrolyse interne des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  en présence d'eau résiduelle. Elle s'accompagne d'une croissance des domaines apatitiques aux dépens des domaines hydratés. Sous l'effet conjugué de la température et de la pression, toutefois, les nanocristaux pourraient "fusionner", c'est-à-dire se joindre. La forte mobilité des ions de la surface permettrait alors une exclusion partielle des ions de la couche hydratée puis une germination et une croissance cristalline de monétite. Parallèlement les domaines apatitiques se développeraient du fait de la fusion cristalline et de l'élimination des ions de la couche hydratée. Il semble cependant que les nanocristaux conservent une partie de la couche hydratée et que ce phénomène ne soit pas total. La spectroscopie IR en particulier permet de déceler les environnements non-apatitiques et la jonction entre les cristaux pourrait se faire par l'intermédiaire de ces zones désordonnées. Ces phénomènes de "fusion" cristalline ont été observés en biologie notamment dans la formation de l'émail dentaire. Dans notre cas cependant les cristaux restent très désorientés, contrairement à l'émail dentaire, et la "fusion" cristalline est probablement limitée par la proximité et la compatibilité de l'orientation des cristaux. La pression pouvant dans une moindre mesure favoriser les contacts et la mobilité ionique entre nanocristaux.

Le même schéma réactionnel peut être proposé en ce qui concerne les apatites riches en  $Mg^{2+}$ . Il a en effet été montré que ce dernier se localisait de façon préférentielle dans la couche hydratée et il est probable qu'en présence de cet ion la croissance cristalline de whitlockite soit favorisée. On observe que cette dernière tout comme la monétite est bien cristallisée alors que la phase apatitique reste relativement mal cristallisée. Ces observations suggèrent une restructuration limitée au sein de la poudre, essentiellement dépendante de la présence d'eau et du développement de la couche hydratée. Bien que le moule ne soit pas étanche, la transformation observée se produit en milieu riche en eau. Cette dernière s'évacue en effet beaucoup plus difficilement de l'enceinte réactionnelle que dans le cas des essais de frittage naturel. La détermination du rôle de l'eau résiduelle nécessiterait des expérimentations plus poussées sous atmosphère contrôlée.

Ces éléments permettent d'imaginer qu'il soit possible d'obtenir des céramiques à base d'apatites nanocristallines pures en utilisant des apatites plus matures dans lesquelles la couche hydratée est moins développée et ne pourrait pas être exclue des domaines de "fusion".

### ***II-6-3-2- Frittage à basse température***

On peut se demander si le mécanisme de densification et d'accroissement de la cohésion observée mérite le nom de frittage. Ce phénomène est défini comme «la transformation, grâce aux mécanismes de diffusion atomique, d'un produit pulvérulent – milieu granulaire non cohésif, constitué de particules agglomérées de façon lâche, donc sans propriétés mécaniques notables – en un produit consolidé – milieu granulaire cohésif dont les grains sont fortement liés les uns aux autres, d'où les propriétés mécaniques élevées d'un solide et non plus les faibles performances d'une poudre»[Boch 2001]. Les observations expérimentales semblent compatibles avec cette définition. Nous n'avons pas trouvé de description de phénomènes de frittage à des températures aussi faibles. Il est certain cependant que le phénomène observé est tout à fait particulier. En effet les déplacements ioniques de phases solides cristallisées ne peuvent pas être activés à des températures aussi faibles, aussi le frittage met nécessairement en jeu la couche hydratée à la surface des apatites et le rôle de l'eau semble prépondérant. Le phénomène de frittage observé nécessite à la fois un accroissement de la température et de la pression, en effet, nous avons observé que l'effet de la température, seul, ne permet pas d'accroître la cohésion du système, bien qu'il

s'accompagne d'un accroissement de la dimension moyenne des cristallites. La pression semble favoriser le contact entre cristallites et permet probablement des mouvements de ces derniers que la température, relativement basse, ne peut activer, de plus l'effet continu de la pression pourrait retarder le départ d'eau du système. L'eau résiduelle permettrait la mobilité ionique et l'établissement d'interactions entre les cristallites. La grande surface spécifique des cristaux favoriserait également les déplacements des ions et les interactions intercrystallines. La non-stoechiométrie par contre, dont le rôle a été avancé pour expliquer le frittage de certaines apatites ne devrait pas intervenir à ces températures trop faibles pour initier des déplacements ioniques dans des solides cristallisés. Le rôle des phases étrangères est difficile à déterminer. On peut observer que les cristaux de monétite sont fréquemment orientés et regroupés et associés à des porosités de grande dimension. On peut penser que cette phase cristallise en milieu aqueux et que l'évaporation de l'eau laisse les porosités observées. Il est cependant difficile de préciser dans quelle mesure la germination et la croissance cristalline des phases étrangères gênent la densification et sont responsables de la persistance des pores. Ces premiers résultats ouvrent la voie à l'étude de la densification de ces apatites mal cristallisées en milieu aqueux.

### ***II-6-3-3- Origine des propriétés mécaniques***

La résistance à la rupture, en compression, des matériaux obtenus est excellente malgré une densification médiocre. La comparaison avec des apatites frittées de manière traditionnelle et l'os est révélatrice. Les valeurs obtenues pour nos échantillons (jusqu'à 193 MPa) sont comparables à celles d'apatites stœchiométriques frittées obtenues à beaucoup plus haute température : 40-45 MPa pour la CERAPATITE, 100 MPa pour la SYNATITE, 60 MPa pour l'OSSATITE PURE [voir tableau I-3]. Une des raisons de ce phénomène est la taille encore nanométrique des apatites et leurs fortes interactions de surface. Il est probable que la persistance des environnements labiles participe à la tenue mécanique des échantillons, mais des expérimentations complémentaires seraient nécessaires pour confirmer ce point.

## **II-7- PERSPECTIVES**

Bien qu'il existe une décomposition partielle des apatites, elle apparaît limitée et les échantillons restent majoritairement constitués d'apatite non-stœchiométrique nanocristalline. La présence de monétite n'est pas rédhibitoire pour une utilisation in vivo. En effet la monétite comme la brushite sont déjà utilisées dans des formulations de ciments orthopédiques. De plus la présence de cette phase relativement soluble pourrait faciliter la résorption des échantillons et le remplacement de l'implant par un os nouveau. D'un certain point de vue on pourrait donc préparer par cette méthode des phosphates de calcium biphasiques qui, comme les mélanges de TCP-HAP actuellement sur le marché, pourraient présenter des propriétés de résorption modulables en fonction de la teneur en monétite.

La formation de la whitlockite dans les échantillons enrichis en ions  $Mg^{2+}$  paraît plus problématique. Cette phase se forme en effet essentiellement dans des calcifications ectopiques et peut conduire à des réactions inflammatoires sévères.

Sur le plan de la technique expérimentale, diverses améliorations peuvent être apportées. Le rôle de l'eau dans la réaction paraît certain et il serait souhaitable de contrôler ce constituant et de préciser son rôle à la fois dans la décomposition de la phase apatitique et dans le processus de frittage.

## **Chapitre III**

### **Hydrolyse du phosphate tricalcique amorphe et de la brushite**

### **III- CHAPITRE III : HYDROLYSE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE AMORPHE ET DE LA BRUSHITE**

Les travaux de recherches effectuées dans ce chapitre ont pour but de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques responsables de la prise d'un ciment phosphocalcique commercialisé sous le nom d'**αBSM** aux Etats-Unis et **Biobon** en Europe.

#### **III-1- LE CIMENT ALPHA-BSM**

Ce ciment est constitué d'un mélange de quantités égales de deux phosphates de calcium : le phosphate tricalcique amorphe (ACP) et le phosphate dicalcique dihydraté (DCPD).

La phase liquide est constituée par du sérum physiologique. La pâte présente un rapport liquide / solide de 0,8. Ce ciment fait prise à 37°C, dans les 20 minutes qui suivent le gâchage de la phase liquide avec la phase solide.

La conversion de l'ACP en apatite assure la prise du ciment [Knaack 1997]. Cette réaction, relativement rapide, dépend fortement de la température. A 20°C la conversion dure plusieurs heures alors qu'elle est achevée en environ 20 min à 37 °C. Les cristaux de la phase DCPD favorisent la nucléation et la croissance des cristaux d'apatite formés par conversion de l'ACP. L'hydrolyse de la phase DCPD, instable en milieu physiologique, est très lente et dure plusieurs dizaines d'heures.

Les cristallites d'apatites formées à la fin des différentes réactions d'hydrolyse présentent des caractéristiques proches des apatites biologiques des os. Leurs dimensions nanométriques notamment sont analogues à celles d'os humains.

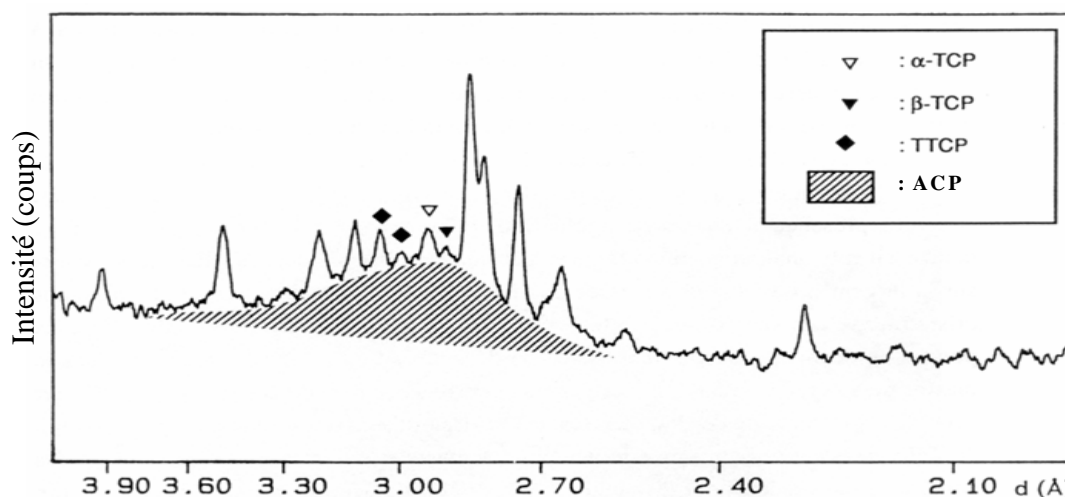
## III-2- INTRODUCTION

Les phosphates de calcium amorphes entrent dans la composition de plusieurs biomatériaux. Ils se forment dans des dépôts obtenus par différentes méthodes et ils ont été proposés comme additifs dans des ionomères utilisés pour le comblement des cavités dans des applications dentaires où ils favorisent la minéralisation des tubules de la dentine [Skrtic 1996, 2004]. Récemment les ACP ont été proposés dans la formulation de dentifrices qui permettrait la reminéralisation des caries [Tung 1999].

### III-2-1- Difficultés liées à la caractérisation de l'ACP

Etant donnée sa nature amorphe la caractérisation de l'ACP est difficile. Des méthodes utilisant la diffraction des rayons X et l'analyse thermique ont cependant été proposées pour détecter et quantifier la phase amorphe.

Une proportion importante de phase amorphe parmi d'autres phases cristallisées produit sur le diagramme de diffraction des rayons X, une bande très large, un halo, centré vers 2,8 Å (figure III-1).



**Figure III-1 :** Diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt plasma à partir d'une poudre d'hydroxyapatite

L'intensité de cette bande peut être utilisée pour obtenir une quantification de la phase amorphe. La limite de la détection en présence de phases bien cristallisées est de 10-20 % d'ACP, et cette méthode reste assez imprécise et peu sensible particulièrement en présence d'apatite mal cristallisée [Ranz 1996 ; Norme AFNOR S94-068].

Une autre méthode de quantification, dérivée de celles utilisées par certains polyméristes et certains céramistes, consiste à évaluer la proportion d'amorphe à partir du fond continu des diagrammes de diffraction de rayons X. Cette méthode prend toutefois en compte toutes les autres contributions au fond continu, notamment celles qui résultent des défauts et de l'hétérogénéité des phases apatitiques [Aoba 1980] nanocristallines et elle conduit à des résultats erronés.

Pour s'affranchir de ces inconvénients, une détermination utilisant les fonctions de distribution radiale (RDF) a été proposées. La phase amorphe peut être ainsi quantifiée dans un mélange avec des apatites nanocristallines avec une limite de détection de 5% d'ACP [Grynpsas 1984].

L'analyse thermique (AED, ATD) est une autre méthode de quantification de l'ACP. Entre 600–700°C, la cristallisation de l'ACP est accompagnée de l'apparition d'un pic exothermique [Kumar 2003] qui peut être utilisé pour une détermination quantitative. Cette méthode n'est pas sensible aux défauts cristallins, mais la présence des ions stabilisateurs de la structure amorphe, comme le  $Mg^{2+}$  et les  $P_2O_7^{4-}$ , élargit et décale le pic de cristallisation limitant ainsi la sensibilité de la détection.

Une dernière méthode de quantification est employée par Obadia [Obadia 2004]. Elle utilise l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes de rayons X de mélanges de quantité connue de phosphates de calcium et une phase cristallisée supplémentaire connue (10 % en masse de  $TiO_2$ , anatase) [Orlhac 2000] pour déterminer le pourcentage de phase amorphe présent dans ses échantillons synthétisés.

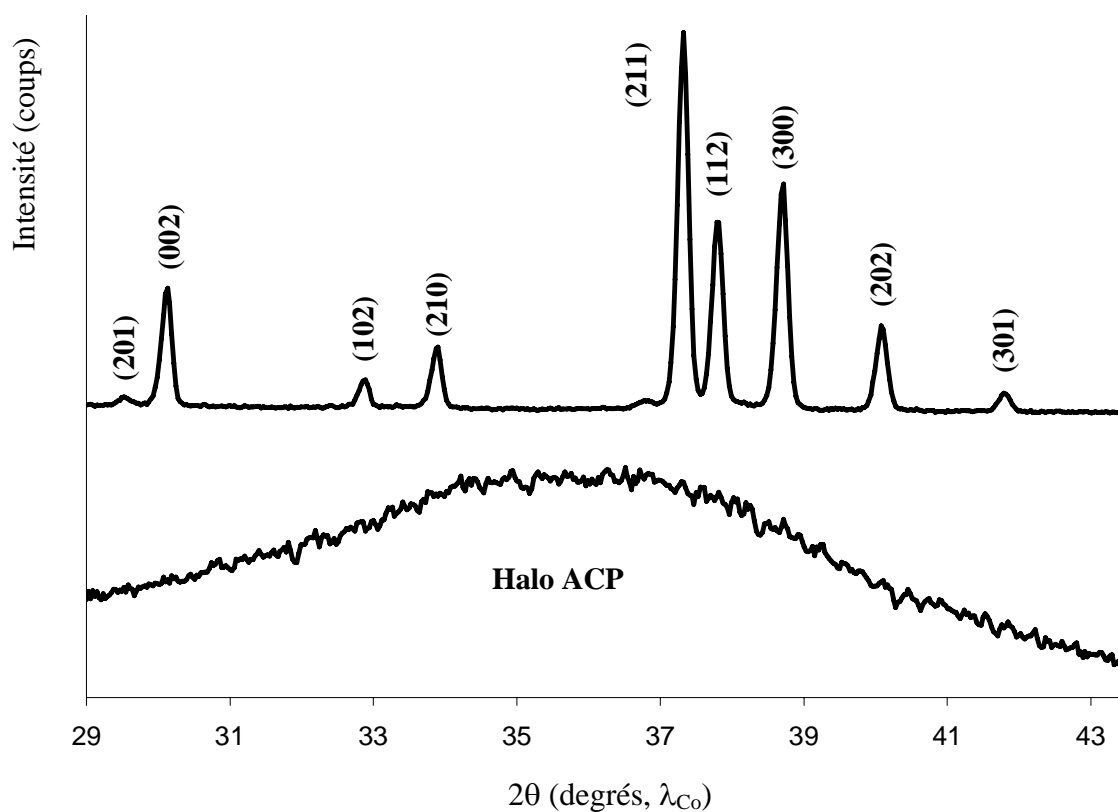
Pour notre part, nous avons utilisé l'analyse thermique et nous avons mis au point notre propre méthode de détermination basée sur la diffraction des rayons X.

### ***III-2-2- Détermination de la proportion de phase amorphe***

Des mélanges entre un phosphate amorphe non calciné, et une hydroxyapatite mal cristallisée obtenue par l'hydrolyse du même amorphe pendant deux heures à 37°C avec un rapport liquide / solide = 1 ont été utilisés comme standards. Dix mélanges de teneur 1, 5, 10,



20, 25, 50, 75, 90, 95, 99 % massiques en apatite mal cristallisée ont été réalisés. Les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X ont été décomposés à l'aide du logiciel GRAMS 32v5. Nous nous sommes essentiellement intéressés à la région comprise entre 29 et 43,5  $2\theta$  ( $\lambda_{Co} = 1,78892 \text{ \AA}$ ). Dans cette région se trouvent neuf pics correspondant à la structure apatitique, figure III-2, ainsi que le halo le plus intense de la phase amorphe, Figure III-3, qui est centré à 36,53 degrés  $2\theta$   $\lambda_{Co}$ . Le modèle utilisé tableau III-1, comporte 9 pics : huit de forme Loretzienne correspondant à la phase apatitique et un de forme Gaussienne correspondant au halo de la phase amorphe. Nous avons négligé la raie (201) de l'apatite qui est de très faible intensité et qui est superposée à la raie (002), dans notre cas, pour une apatite sous-stœchiométrique.

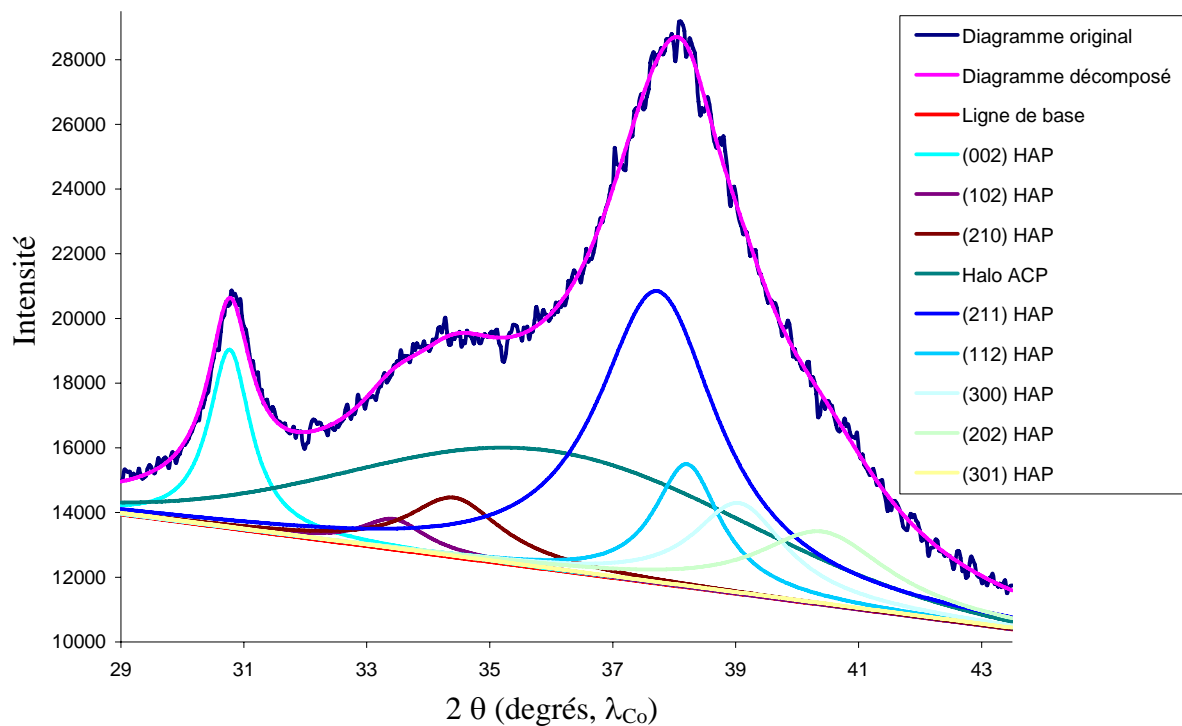


**Figure III-2** : Région 29 – 43,5 degrés ( $2\theta$ ,  $\lambda_{Co}$ ) des diagrammes de rayons X d'une hydroxyapatite stœchiométrique et d'un phosphate amorphe de calcium, présentant un halo centré sur 36,5 degrés.

**Tableau III-1** : Modèle utilisé pour décomposer la région comprise entre 29 et 43,5 degrés ( $2\theta$ ,  $\lambda_{Co}$ ) en huit pics correspondant à la structure apatitique et un pic correspondant à la phase amorphe

Pic	Position ( $2\theta$ , $\lambda_{Co}$ )	Paramètres des pics		
		Position	Largeur	Hauteur
(002) HAP	30,14	fixé	non fixé	non fixé
(102) HAP	32,78	fixé	non fixé	non fixé
(210) HAP	33,76	fixé	non fixé	non fixé
Halo amorphe	36,53	fixé	7,60 $2\theta$	non fixé
(211) HAP	37,07	fixé	non fixé	non fixé
(112) HAP	37,55	fixé	non fixé	non fixé
(300) HAP	38,40	fixé	non fixé	non fixé
(202) HAP	39,75	fixé	non fixé	non fixé
(301) HAP	41,44	fixé	non fixé	non fixé

Sur la figure III-3 nous avons représenté la décomposition réalisée pour le mélange 50% amorphe – 50% apatite mal cristallisée.



**Figure III-3** : Décomposition d'un diagramme de rayons X du mélange 50% amorphe – 50% apatite mal cristallisée.

La décomposition nous permet d'évaluer les aires relatives à chaque pic du modèle considéré (Annexe No.VIII). L'abaque qui a été réalisée, figure III-4, prend en compte la variation du pourcentage d'apatite mal cristallisée en fonction du rapport de la somme des aires des pics correspondant à la phase cristallisée sur l'aire totale de la surface décomposée.

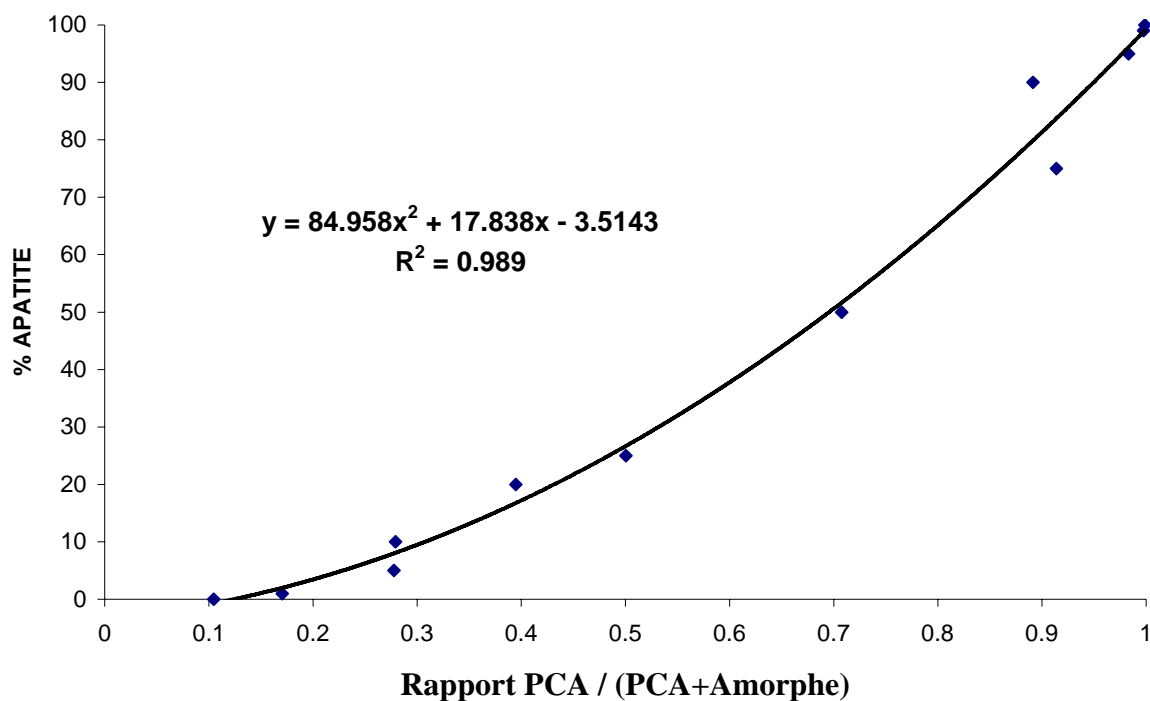


Figure III-4 : Courbe représentant le % de PCA en fonction du rapport PCA/(PCA+Amorphe)

En utilisant cette abaque nous avons pu suivre l'avancement des réactions d'hydrolyse de nos différentes séries d'essais.

### III-3- ETUDE DE LA CONVERSION DE L'ACP EN APATITE DEFICIENTE

De nombreuses études font mention de l'hydrolyse de l'ACP en apatite, cependant l'aspect thermodynamique et certains aspects physico-chimiques liés aux conditions particulières d'utilisation des ciments (nature des particules, rapport solide / liquide, présence de chlorure de sodium, de protéines...) ont été peu étudiés.

Nous décrirons tout d'abord les études thermochimiques de la conversion de la phase amorphe en apatite, puis nous présenterons des études plus pratiques liées aux conditions de préparation et d'utilisation des ciments.

### III-3-1- Etude thermodynamique de l'hydrolyse du phosphate amorphe en apatite

Ce travail a été effectué en collaboration avec S. Somrani de l'IPEIT (Tunis). L'hydrolyse du phosphate amorphe a été étudiée par microcalorimétrie et nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets du chauffage de la phase amorphe sur la réaction d'hydrolyse.

Les courbes microcalorimétriques révèlent trois phénomènes thermiques associés à l'hydrolyse (figure III-5, tableau III-2) : le premier phénomène, rapide et exothermique, est attribué essentiellement au mouillage de la poudre, il est suivi d'un second phénomène beaucoup plus lent correspondant à la diffusion de molécules d'eau dans les particules d'ACP, préalable à l'hydrolyse. Un troisième phénomène endothermique beaucoup plus faible est détecté à la fin de la réaction d'hydrolyse qui pourrait correspondre à la déshydratation de la phase apatitique nanocristalline formée.

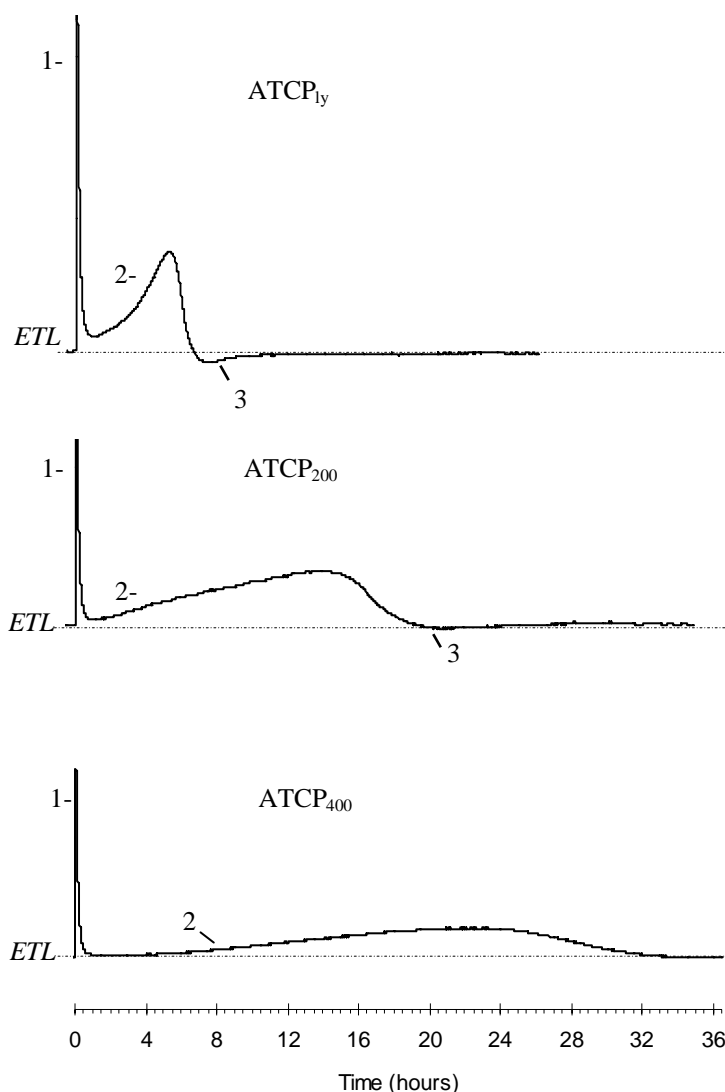
Des études effectuées à 37°C conduisent à une hydrolyse beaucoup plus rapide (moins d'une heure) et à une superposition des phénomènes thermiques qui deviennent indiscernables.

*Il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet de différents facteurs sur l'hydrolyse de l'ACP à 37°C, notamment le rapport liquide / solide, l'effet du chauffage de l'ACP, l'effet du broyage, l'effet du chlorure de sodium dans la phase aqueuse.*

**Tableau III-2** : Les variations enthalpiques au cours du traitement d'hydrolyse à 25 °C, dans de l'eau désionisée et avec un rapport liquide/solide de 1000, des poudres lyophilisées et préchauffées d'ACP

Echantillon	Enthalpie Totale / Jg <sup>-1</sup> (± 1%)	Enthalpie de mouillage - Premier-pic-		Enthalpie de conversion apatitique -Deuxième-pic- (Δ <sub>2</sub> H°) / Jg <sup>-1</sup> (± 2 %)
		Longueur / min	Enthalpie (Δ <sub>1</sub> H°) / Jg <sup>-1</sup> (± 1%)	
Lyophilisé	-71,4	39	-11,3	-60,2
Préchauffée à 200°C	-193,0	54	-11,6	-180,0
Préchauffée à 400 °C	-205,2	56	-11,6	-192,2

g<sub>i</sub> - représente la masse relative à la poudre d'ACP immergée.



**Figure III-5** : Courbes microcalorimétriques isothermes à 25 °C correspondant aux réactions d'hydrolyse effectuées dans de l'eau distillée d'un ACP lyophilisé (ATCP<sub>1y</sub>), un ACP préchauffée à 200°C(ATCP<sub>200y</sub>) et d'un ACP préchauffé à 400°C(ATCP<sub>400</sub>); avec: '1', '2', et '3' les trois pics et 'ETL' ( the Equilibrium Thermal Line) la ligne d'équilibre thermique.

### **III-3-2- Etude du phosphate tricalcique amorphe en suspension de fort rapport solide / solution**

Le phosphate de calcium amorphe a été préparé par double décomposition par la même méthode que celle décrite au chapitre II. La poudre de phosphate tricalcique amorphe obtenue ainsi contient environ 15 % d'eau.

Nous avons fait plusieurs essais d'hydrolyse :

- avec une poudre lyophilisée non calcinée qui contient environ 15% d'eau faiblement liée;
- avec une poudre calcinée à 450°C pendant une heure et la même poudre broyée (ces hydrolyses ont été réalisées avec un rapport liquide / solide variable);
- un amorphe carbonaté calciné, broyé ou non;
- un amorphe calciné, hydrolysé en présence d'ions Na<sup>+</sup>.

#### **III-3-2-1- Hydrolyse d'un phosphate tricalcique amorphe lyophilisé non calciné**

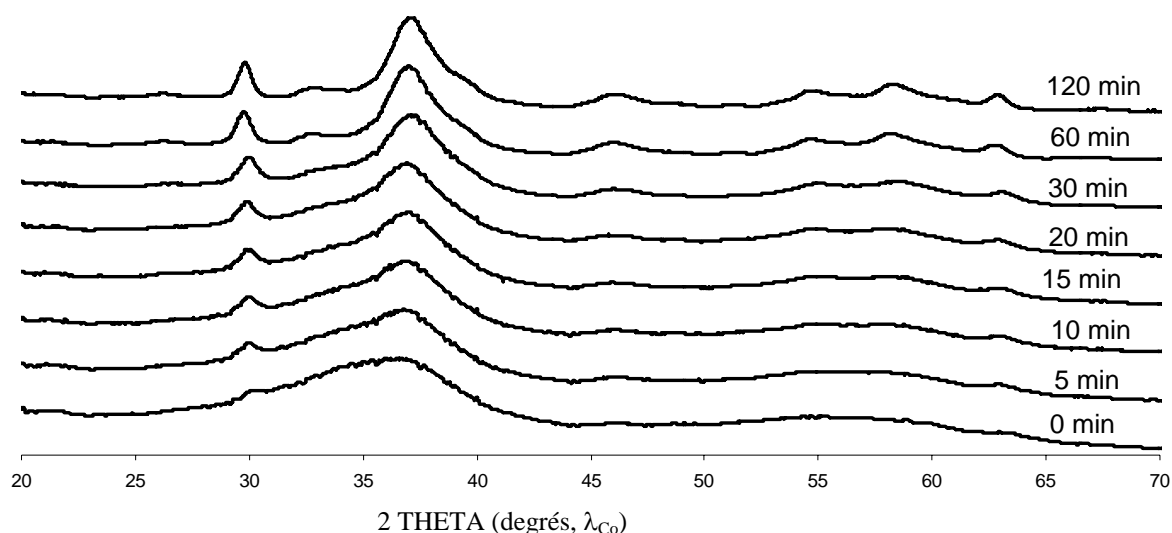
##### *III-3-2-1-1- Procédure expérimentale*

Un gramme de poudre, a été gâché avec de l'eau desionisée, avec un rapport liquide / solide de 0,8 ml×g<sup>-1</sup>, afin de se placer dans des conditions semblables à celles du ciment. Ces conditions ne nous ont cependant pas permis d'obtenir une pâte, mais une poudre humidifiée fortement agglomérée. Le mélange a été placé dans une étuve à 37°C pendant des durées variables : 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 minutes. Après traitement les échantillons ont été lyophilisés puis conservés au congélateur pour les analyses physico-chimiques.

Nous avons suivi la réaction d'hydrolyse de l'amorphe par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

### III-3-2-1-2- Résultats

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés avec la même durée d'acquisition de 15 heures. Cette longue durée d'acquisition est nécessaire pour pouvoir observer clairement la phase amorphe et l'apatite mal cristallisée qui s'est formée.

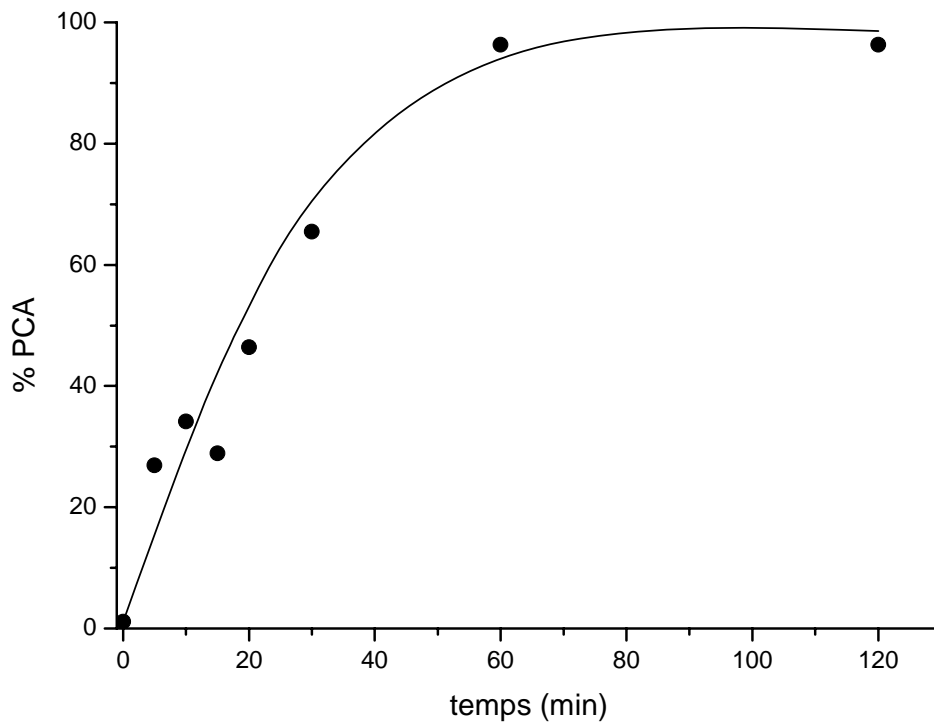


**Figure III-6 :** Superposition des diagrammes de rayons X d'un amorphe lyophilisé de départ et du même amorphe hydrolysé avec un rapport liquide / solide =  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  pendant 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 minutes à  $37^\circ\text{C}$ .

Nous pouvons observer sur le diagramme de l'amorphe de départ une très faible raie, à peine perceptible, correspondant à la raie (002) de l'hydroxyapatite à  $30,14$  degrés  $2\theta$ . L'ACP de départ présente donc une faible teneur initiale en apatite et ces germes cristallins pourraient favoriser la transformation de l'amorphe.

La superposition de diagrammes met en évidence la croissance progressive de l'intensité des raies de la phase apatitique.

Nous avons suivis quantitativement la conversion en apatite de notre amorphe lyophilisé (figure III-7) à l'aide de l'abaque que nous avons réalisé.

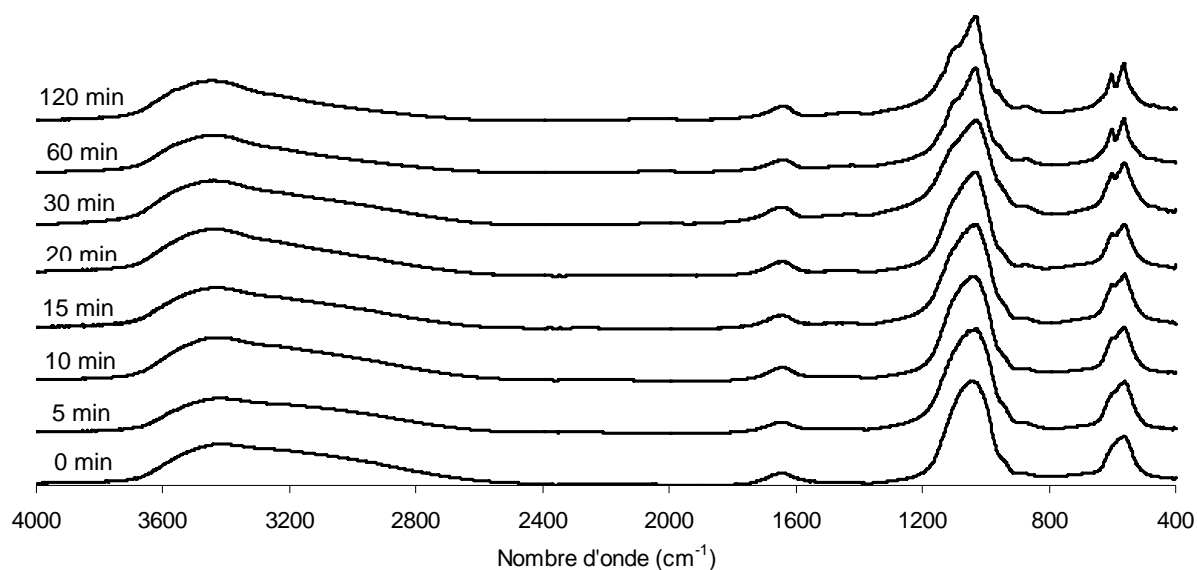


**Figure III-7** : Avancement de la conversion en apatite déficiente d'un amorphe lyophilisé hydrolysé avec un rapport liquide / solide de  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$ .

Même si la spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse moins sensible aux modifications structurales du phosphate tricalcique amorphe, ne permettant pas de quantifier avec précision l'avancement de la réaction d'hydrolyse, elle nous apporte des informations concernant les environnements chimiques présents.

Les spectres IR des échantillons hydrolysés sont reportés sur la figure III-8. Les modifications les plus apparentes s'observent dans le domaine  $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ , celles du domaine  $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$  paraissent moins nettes.





**Figure III-8 :** Superposition des spectres d'absorption infrarouge d'un amorphe lyophilisé de départ et du même amorphe hydrolysé avec un rapport liquide / solide =  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  pendant 5, 10, 15, 20, 30, 60 et 120 minutes.

L'amorphe de départ présente dans les domaines phosphate des bandes très larges à un seul extremum arrondi. Au cours du temps on observe un affinement des raies et l'apparition d'un doublet dans le domaine  $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ . Par ailleurs une bande d'intensité croissante est observée à  $875 \text{ cm}^{-1}$ . Elle est attribuable aux ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ . On note également de nouvelles bandes attribuables aux ions  $\text{OH}^-$  à  $3560 \text{ cm}^{-1}$  et  $633 \text{ cm}^{-1}$ , dont l'intensité augmente avec le temps d'hydrolyse.

Ces études montrent que la conversion de la phase amorphe en apatite est relativement rapide (environ 1 heure). Elle s'effectue dans ce cas sans variation du rapport Ca/P de la phase solide. Ces observations sont conformes à celles effectuées par Heughebaert.

*Par la suite nous avons étudié l'hydrolyse d'une poudre de phosphate tricalcique amorphe calcinée à  $450^\circ\text{C}$  pendant une demi-heure avec différents taux liquide / solide, de 0,8, 1,2 et 1,6.*

### **III-3-2-2- Hydrolyse d'un amorphe lyophilisé calciné avec des rapports liquide / solide variables**

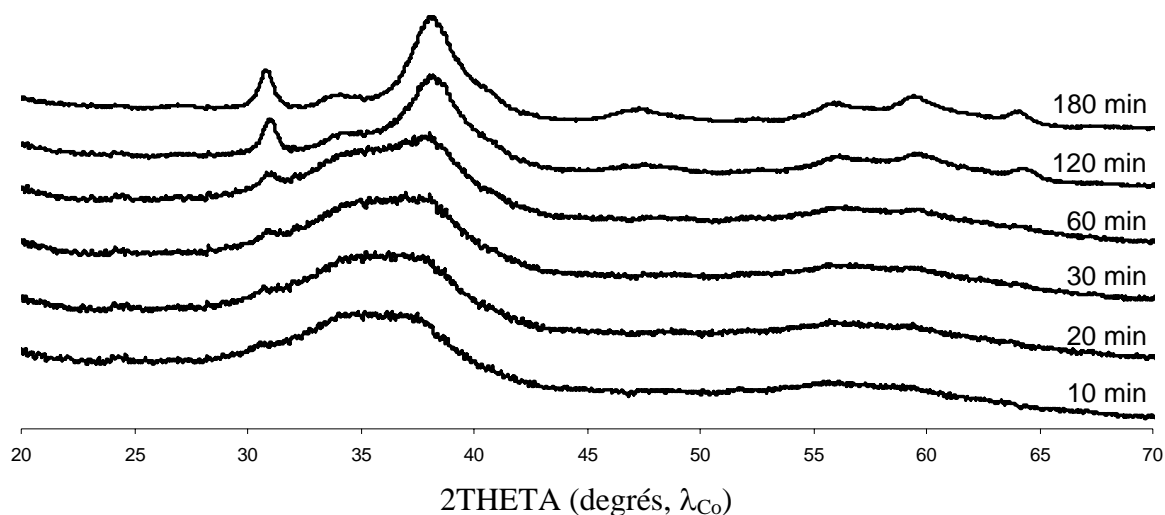
Le rapport liquide sur solide est une variable importante de la prise des ciments. Nous avons fait varier ce rapport pour évaluer son influence sur l'avancement de la réaction d'hydrolyse.

#### *III-3-2-2-1- Procédure expérimentale*

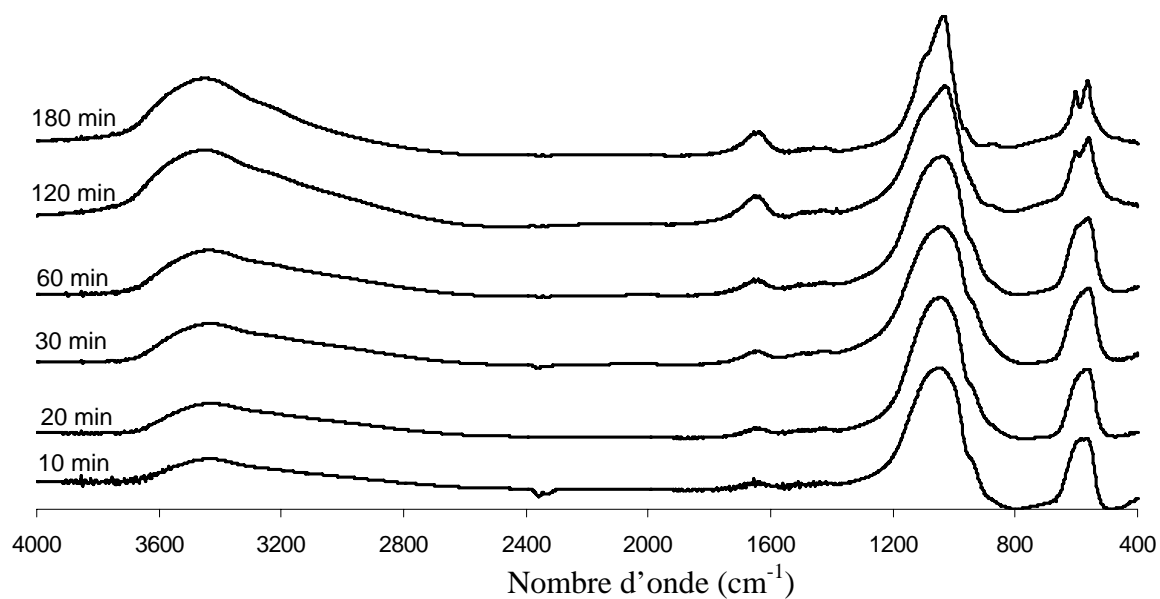
Elle est identique à la précédente. Suivant le rapport liquide / solide utilisé nous n'obtenons pas le même aspect et la même consistance du mélange poudre – eau déminéralisée suite au gâchage. Pour des rapports liquide / solide de  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  et  $1,2 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  le mélange reste pulvérulent et on n'obtient pas une consistance pâteuse. Pour un rapport de  $1,6 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  une pâte est obtenue.

#### *III-3-2-2-2- Résultats*

L'avancement de la réaction d'hydrolyse a été suivi par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Les diagrammes de diffraction et les spectres d'absorption étant similaires pour les trois taux de liquides nous n'avons reporté ici que ceux correspondant au rapport liquide / solide =  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$ .

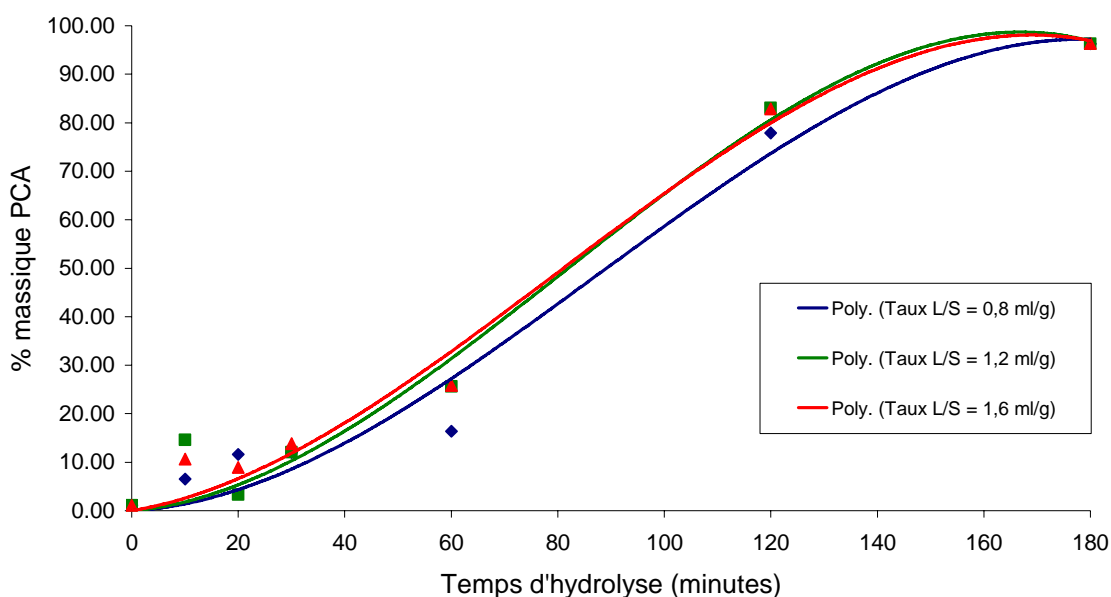


**Figure III-9 :** Superposition des diagrammes de diffraction de rayons X d'un amorphe lyophilisé et calciné pendant une heure à 450°C et hydrolysé avec un rapport liquide / solide = 0,8 ml×g<sup>-1</sup> pendant 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes.



**Figure III-10 :** Superposition des spectres d'absorption infrarouge d'un amorphe lyophilisé et calciné pendant une heure à 450°C et hydrolysé avec un rapport liquide / solide = 0,8 ml×g<sup>-1</sup> pendant 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes.

Nous pouvons suivre l'avancement de la conversion en apatite sur la figure III-11.



**Figure III-11** : Avancement de la conversion en apatite déficiente d'un amorphe lyophilisé et calciné pendant une heure à 450°C et hydrolysé avec trois rapports liquide / solide différents (0,8 ; 1,2 et 1,6 ml×g<sup>-1</sup>) pendant 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes.

La figure III-11 représente l'avancement de la réaction obtenu par décomposition des diagrammes de diffraction X pour les différents rapports solide / solution. Il n'apparaît aucune différence notable entre les essais. La transformation débute lentement, et à 60 minutes à peine 30% d'apatite déficiente est formée, la transformation s'accélère ensuite et dans les 60 minutes suivantes le taux d'apatite atteint 80%. La transformation se ralentit alors et la quasi totalité de l'amorphe est hydrolysé après 180 minutes de traitement.

L'hydrolyse des échantillons calcinés paraît beaucoup plus lente que celle de l'échantillon lyophilisé. Cette observation est conforme à celle effectuée au paragraphe III-1. Par contre, le rapport solide/liquide ne semble avoir aucun effet sur la vitesse d'hydrolyse.

### III-3-2-3- Hydrolyse d'un phosphate amorphe calciné à 450°C et broyé avec des rapports liquide / solide variables

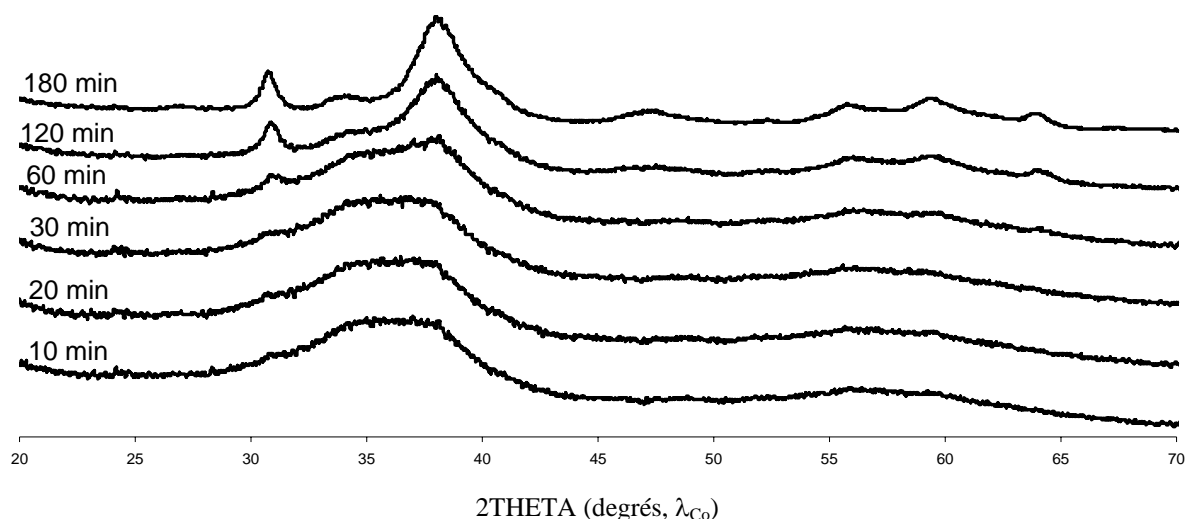
#### III-3-2-3-1- Procédure expérimentale

Elle est identique à la précédente. La consistance du mélange varie d'une manière importante en fonction du rapport liquide / solide utilisé. Pour un rapport liquide / solide de  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  le mélange reste pulvérulent. Le rapport  $1,2 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  conduit à une pâte, tandis que le rapport de  $1,6 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  donne un mélange liquide.

Le broyage pendant 30 minutes conduit à une agglomération de la poudre et réduit son volume spécifique. Dans ces conditions, on obtient une pâte au moment du gâchage.

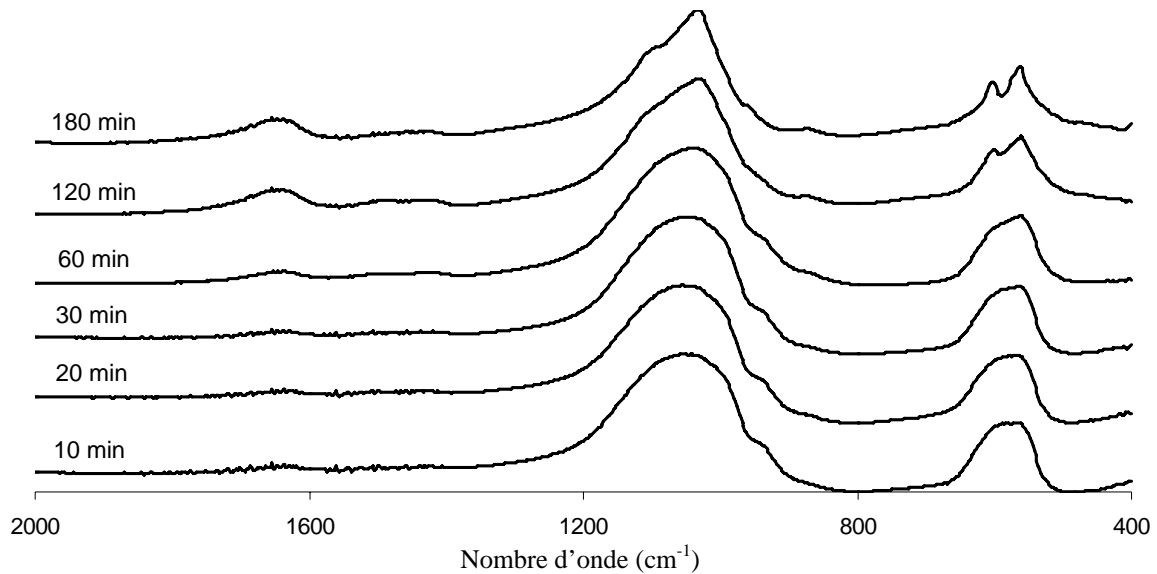
#### III-3-2-3-2- Résultats

Les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X pour les différents temps d'hydrolyse sont reportés sur la figure III-12.



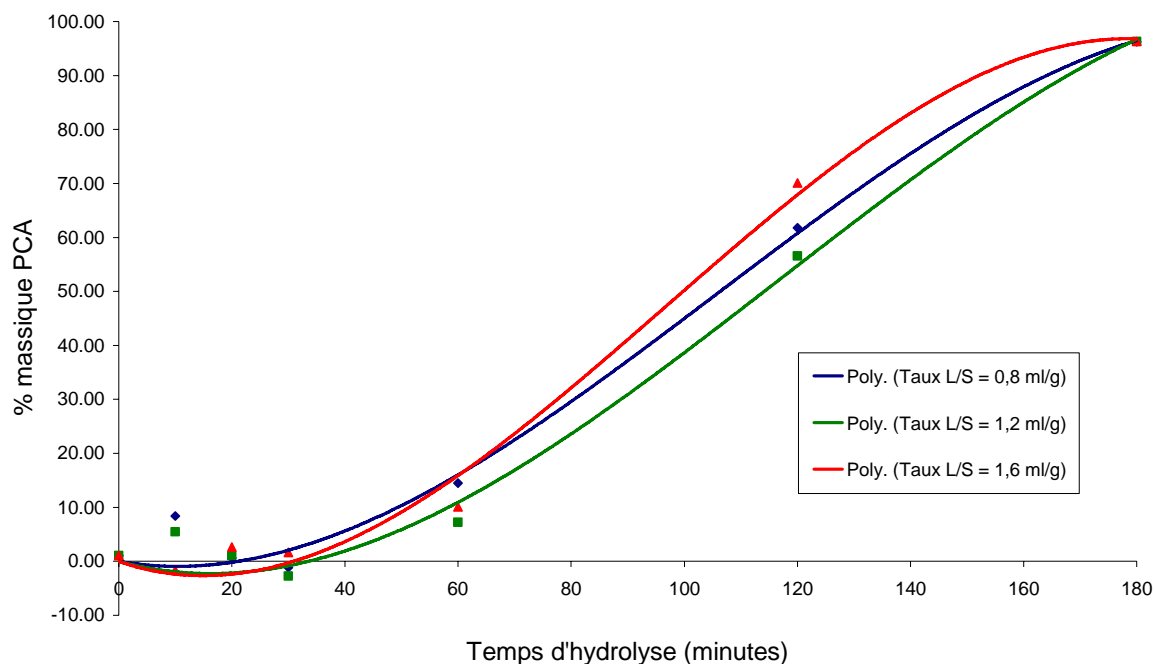
**Figure III-12** : Superposition des diagrammes de rayons X d'un amorphe lyophilisé, calciné à 450°C pendant 1 heure et aggloméré, hydrolysé avec un rapport liquide / solide =  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  pendant 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes.

Les spectres obtenus en spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier pour les différents temps d'hydrolyse sont présentés sur la figure III-13.



**Figure III-13** : Superposition des domaines 2000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  des spectres d'absorption infrarouge d'un amorphe lyophilisé, calciné à 450°C pendant 1 heure et aggloméré, hydrolysé avec un rapport liquide / solide = 0,8  $\text{ml}\times\text{g}^{-1}$  pendant 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes.

La conversion en hydroxyapatite a été évaluée à partir des diagrammes de diffraction X. Nous avons superposés sur la figure III-14 les courbes représentant l'avancement des réactions d'hydrolyse pour les trois taux de liquide / solide. Les trois courbes ont la même allure. Ici également, le taux liquide / solide ne semble pas influencer sur la réaction d'hydrolyse. On peut observer par contre un ralentissement de la vitesse d'hydrolyse lorsqu'on utilise des échantillons broyés, comparativement aux échantillons non-broyés.



**Figure III-14 :** Avancement de la conversion en apatite déficiente d'un amorphe lyophilisé, calciné à 450°C pendant 1 heure et aggloméré, hydrolysé avec trois rapports liquide / solide différents (0,8, 1,2 et 1,6 ml×g<sup>-1</sup>) pendant 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes.

### III-3-2-4- Hydrolyse d'un amorphe carbonaté

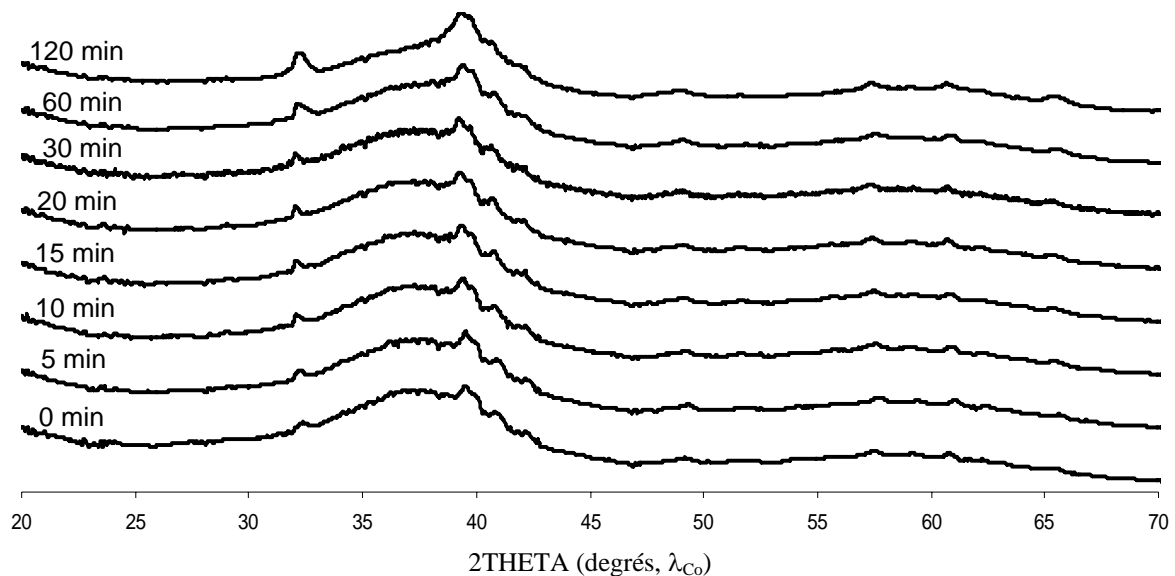
La poudre utilisée pour effectuer ces essais a été fournie par la société ETEX. Cette poudre est le constituant essentiel du ciment commercial. Elle correspond à un phosphate tricalcique amorphe avec une faible fraction d'apatite mal cristallisée. Elle contient 3,5% massiques de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, et 0,6% massiques de Mg<sup>2+</sup>. Ces ions sont des inhibiteurs de croissance cristalline de l'apatite et ils sont incorporés à la phase amorphe pour éviter sa cristallisation au cours du chauffage. L'amorphe lyophilisé non calciné ne peut en effet pas être utilisé pour faire prise en raison d'une teneur trop importante en eau et d'une morphologie de particule inappropriée.

### III-3-2-4-1- Hydrolyse d'un amorphe carbonaté non broyé

#### III-3-2-4-1-1- Procédure expérimentale

Le gâchage de la poudre a été effectué avec un rapport liquide/solide égal à  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  et les hydrolyses ont été effectuées à une température de  $37^\circ\text{C}$ .

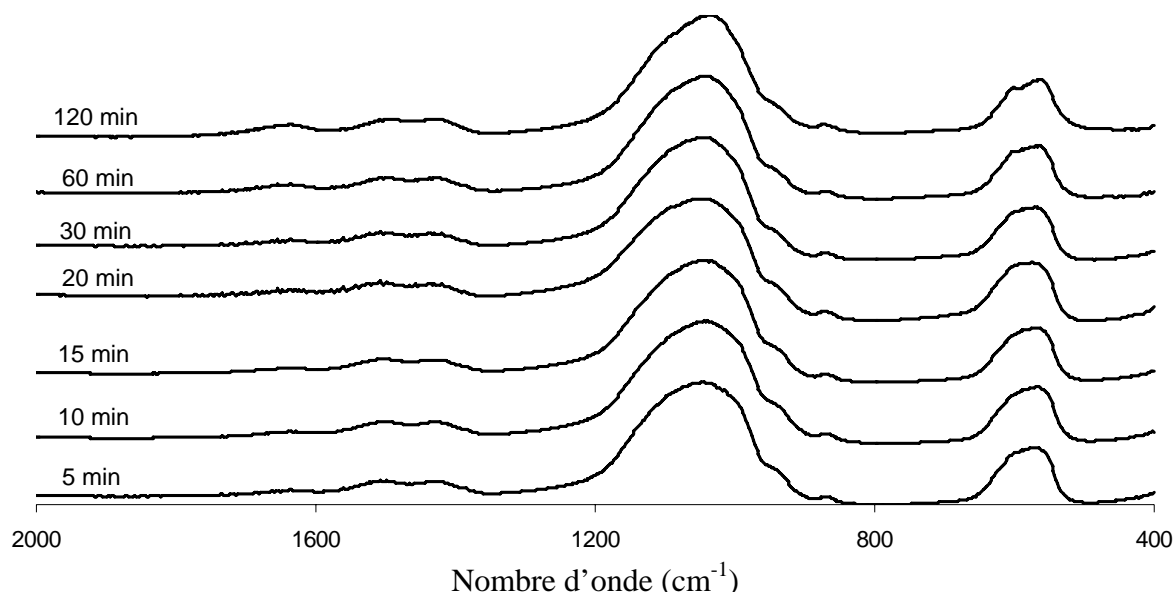
#### III-3-2-4-1-2- Résultats



**Figure III-15** : Superposition des diagrammes de rayons X d'un amorphe carbonaté, lyophilisé, calciné à  $450^\circ\text{C}$  pendant une heure, hydrolysé avec un rapport liquide / solide =  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  pendant 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, et 120 minutes.

La conversion de l'amorphe carbonaté est beaucoup plus lente que dans le cas des autres amorphes étudiés dans le cadre de cette thèse. Elle ne débute qu'après une demi-heure d'hydrolyse et le taux de conversion atteint au bout de deux heures ne dépasse pas les 20% massiques d'apatite déficiente.





**Figure III-16 :** Superposition des domaines 2000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  des spectres d'absorption infrarouge d'un amorphe carbonaté, lyophilisé, calciné à 450°C pendant une heure, hydrolysé avec un rapport liquide / solide = 0,8  $\text{ml}\times\text{g}^{-1}$  pendant 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, et 120 minutes.

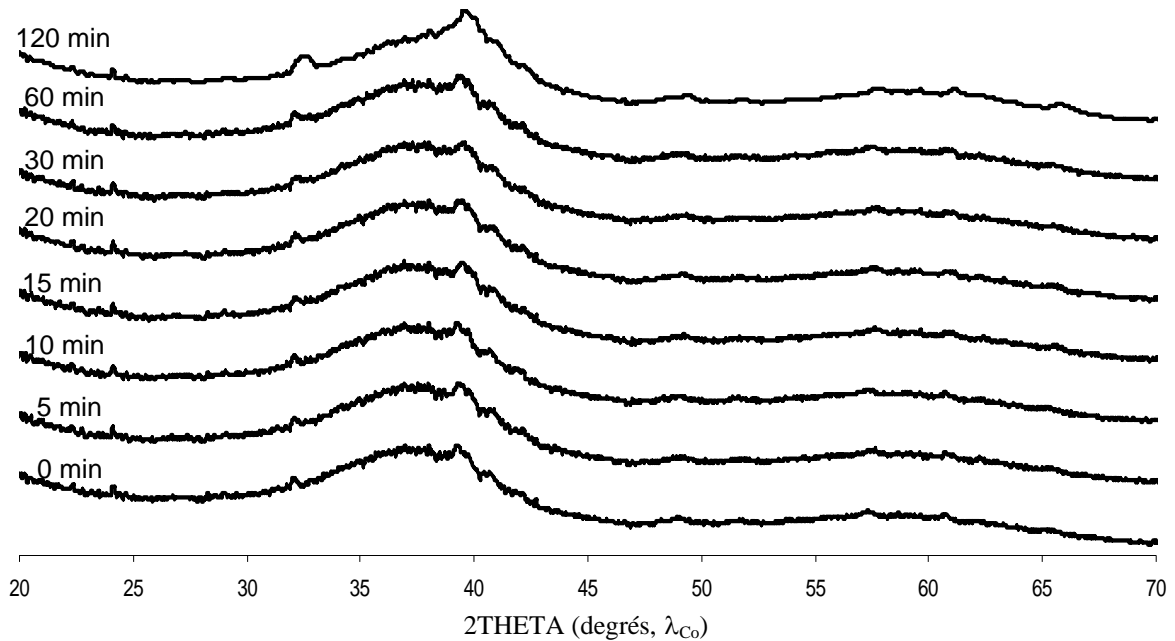
#### III-3-2-4-2- Hydrolyse d'un amorphe carbonaté broyé

##### III-3-2-4-2-1- Procédure expérimentale

Le gâchage de la poudre et les hydrolyses ont été effectués dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent, avec un rapport liquide / solide égal à 0,8  $\text{ml}\times\text{g}^{-1}$  et à 37°C.

##### III-3-2-4-2-2- Résultats

La conversion a été suivie par diffraction des rayons X, figure III-17.



**Figure III-17** : Superposition des diagrammes de rayons X d'un amorphe carbonaté, lyophilisé, calciné à 450°C pendant une heure et ensuite broyé, hydrolysé avec un rapport liquide / solide = 0,8 ml×g<sup>-1</sup> pendant 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, et 120 minutes.

L'avancement de la réaction dans cette série d'essais est très faible et il n'a pas été possible de déterminer le taux d'hydrolyse comme précédemment. La conversion de notre ACP carbonaté broyé paraît beaucoup plus lente que celle du même échantillon non-broyé. Elle démarre après une heure d'hydrolyse environ et la conversion au bout de 120 minutes ne dépasse pas les 10% massiques de PCA. Les essais effectués avec les amorphes carbonatés montrent bien l'influence considérable d'une faible proportion d'ions carbonate sur la réaction d'hydrolyse, elle-même liée à la prise du ciment.

La spectroscopie d'absorption infrarouge ne nous permet pas de suivre la réaction d'hydrolyse. Les spectres obtenus ne présentent pas de modifications exploitables.

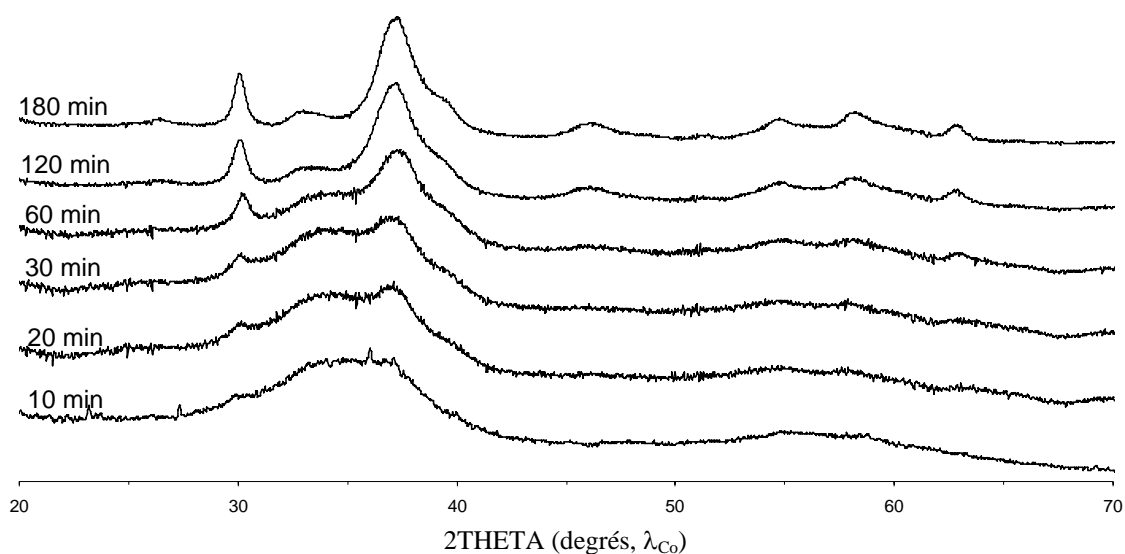
### III-3-2-5- Hydrolyse en présence d'ions $\text{Na}^+$ d'un amorphe calciné avec un rapport liquide / solide = $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$

#### III-3-2-5-1- Procédure expérimentale

La phase amorphe utilisée dans ces essais a été lyophilisée et calcinée à  $450^\circ\text{C}$ . Elle ne contient ni ions carbonate ni magnésium. La phase liquide utilisée pour ces essais est constituée par une solution de NaCl à  $0,5\text{M}$ . Les hydrolyses ont été effectuées à  $37^\circ\text{C}$  avec un rapport liquide / solide =  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$ .

#### III-3-2-5-2- Résultats

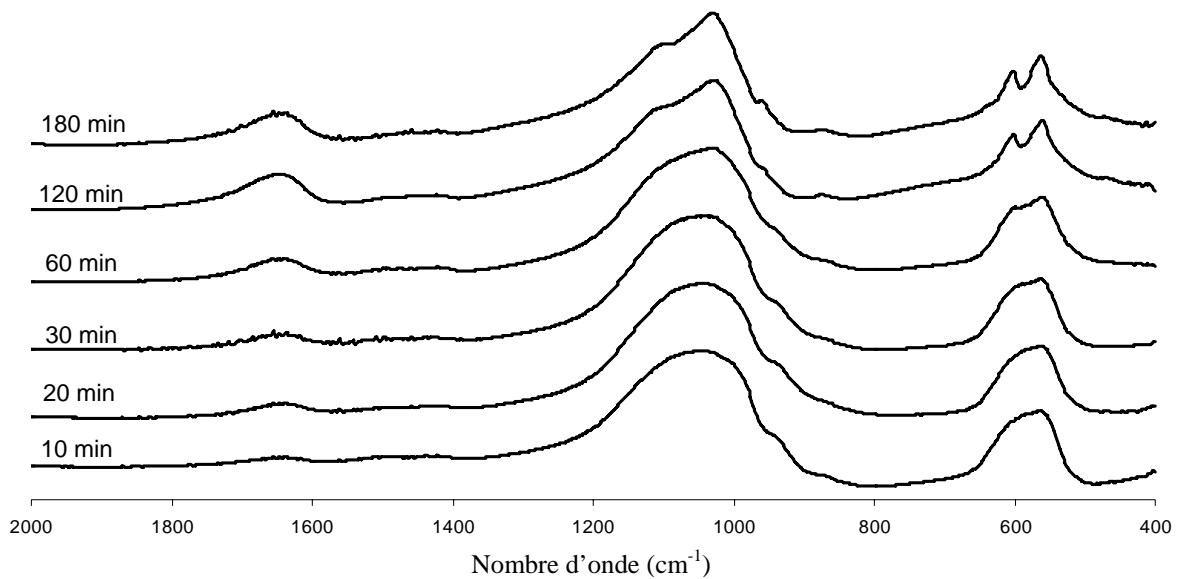
Les diagrammes de rayons X obtenus pour cette série d'hydrolyse sont présentés sur la figure III-18.



**Figure III-18** : Superposition des diagrammes de rayons X d'un amorphe lyophilisé, calciné à  $450^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, hydrolysé en présence d'ions  $\text{Na}^+$  avec un rapport liquide / solide =  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  pendant 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes.

La conversion commence vers 30 minutes d'hydrolyse. Elle est plus rapide que dans le cas des hydrolyses réalisées avec de l'eau desionisée. La force ionique accélère la transformation.

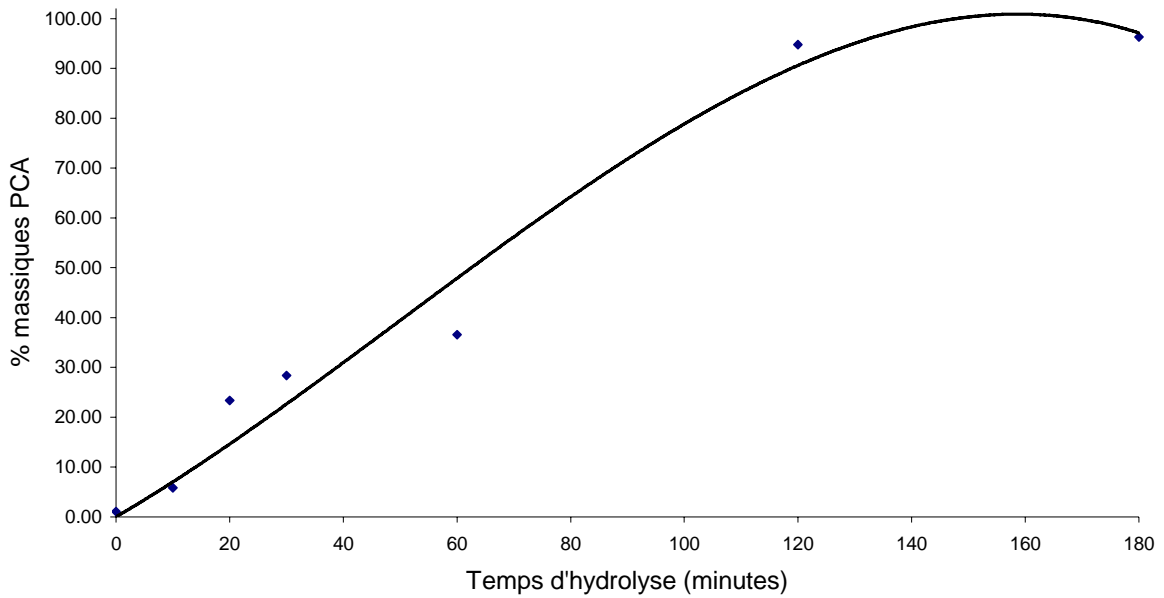
Les spectres obtenus par analyse IR sont regroupés sur la figure III-19.



**Figure III-19 :** Superposition des domaines  $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  des spectres d'absorption infrarouge d'un amorphe lyophilisé, calciné à  $450^\circ\text{C}$  pendant une heure, hydrolysé en présence d'ions  $\text{Na}^+$  avec un rapport liquide / solide =  $0,8 \text{ ml} \times \text{g}^{-1}$  pendant 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes.

Les modifications qui peuvent être observées correspondent à la présence de phase apatitique et se traduisent par : l'apparition de deux bandes dans le domaine  $\nu_4 \text{ PO}_4^{3-}$ , l'apparition des nouvelles bandes dans le domaine  $\nu_3 \text{ PO}_4^{3-}$  et l'augmentation en intensité des bandes correspondant aux molécules d'eau ( $1630$  et  $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ).

L'avancement de la conversion de l'ACP obtenu à partir des diagrammes de rayons X est représenté sur la figure III-20.



**Figure III-20** : Avancement de la conversion en apatite déficiente de l'amporphe lyophilisé, calciné à 450°C pendant une heure, hydrolysé en présence d'ions Na<sup>+</sup> avec un rapport liquide / solide = 0,8 ml×g<sup>-1</sup> pendant 10, 20, 30, 60, 120 et 180 minutes.

L'analyse des résultats montre que l'hydrolyse paraît légèrement plus rapide que celle observée pour un échantillon semblable hydrolysé en l'absence de chlorure de sodium. L'augmentation de la force ionique de la solution devrait donc accélérer la prise du ciment.

*La brushite étant le deuxième composant du  $\alpha$ BSM nous avons voulu étudier sa transformation dans des conditions d'hydrolyse semblables à celles de la phase amorphe.*

### III-4- ETUDE DE LA BRUSHITE

Une série d'échantillons de DCPD ont été hydrolysés avec un rapport liquide / solide égal à 0,8 pendant des temps allant de 5 à 120 minutes. Ensuite les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (figure III-21) et par spectroscopie infrarouge (figure III-22). La poudre de DCPD utilisée pour les essais a été fournie par la société ETEX.

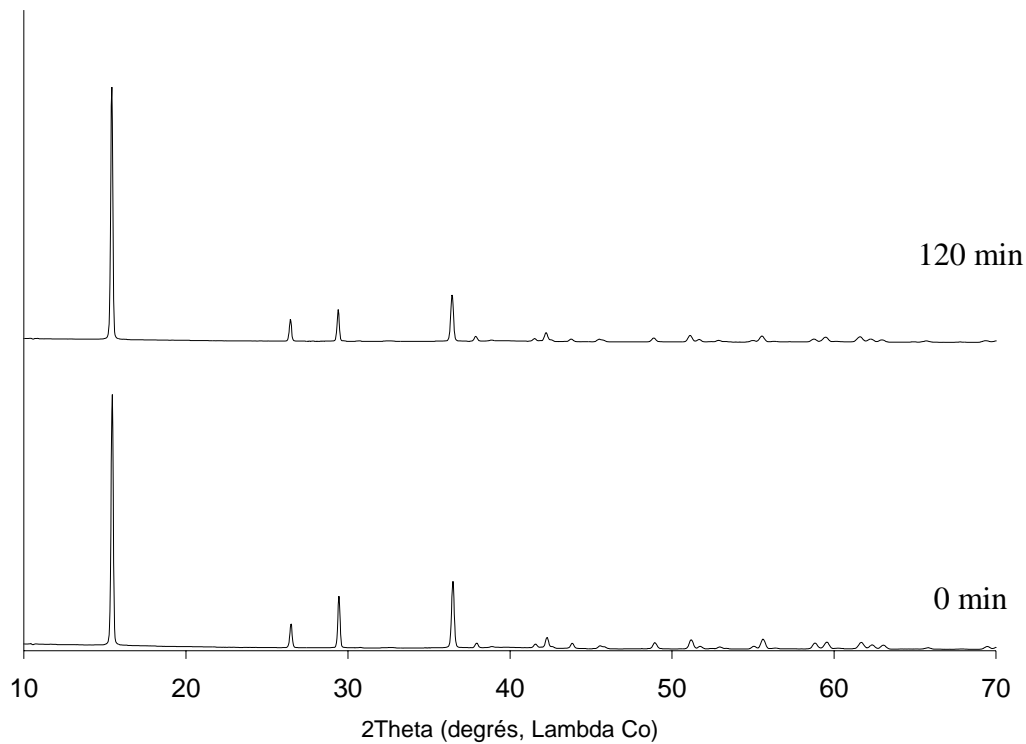


Figure III-21 : Diagrammes de diffraction X de la brushite de départ et de la brushite hydrolysée pendant 120 minutes

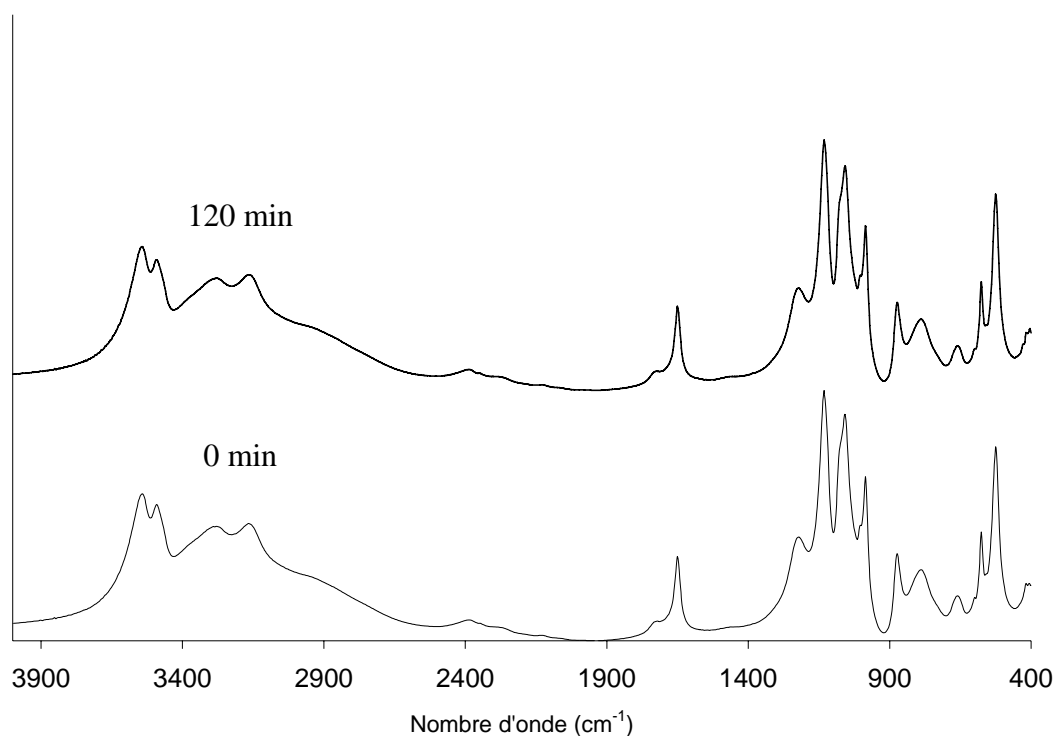


Figure III-22 : Spectres FTIR de la brushite de départ et de la brushite hydrolysée pendant 120 minutes

Les diagrammes de rayons X ne montrent aucune modification de la brushite. Toutefois la détection des phases mal cristallisées est souvent difficile par diffraction des rayons X et une transformation partielle aurait pu passer inaperçue. La spectroscopie IR n'a pas ces limitations et les spectres obtenus confirment l'absence d'hydrolyse de la brushite. Cette technique permettrait de détecter 2% en masse de PCA dans la brushite.

Ces résultats confirment bien que l'hydrolyse de la brushite à 37°C est très lente et ne semble pas impliquée dans la réaction de prise du ciment.

### **III-5- DISCUSSION**

L'étape décisive dans la prise du ciment semble être l'hydrolyse de la phase amorphe. Les conditions d'hydrolyse observées semblent en accord avec celles décrites par Heughebaert et Guégan [Heughebaert 1977, Guégan 1978]. Les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  réagissent avec les molécules d'eau pour donner des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Toutefois nous n'avons pas observé de phénomène globalement endothermique contrairement à ce qu'ont décrit ces auteurs. Outre l'effet exothermique rapide lié au mouillage de la phase amorphe on observe un effet beaucoup plus intense et de longue durée qui a été attribué à la diffusion lente des molécules d'eau dans les particules de phosphate amorphe chauffé qui précède la réaction d'hydrolyse proprement dite. Ce phénomène détermine la durée globale de la conversion de la phase amorphe en apatite. Les divergences entre nos résultats et ceux obtenus par Heughebaert et Guégan tiennent probablement à l'adoption de conditions expérimentales différentes. En effet ces auteurs ont travaillé sur des gels qui ne correspondent pas aux systèmes généralement impliqués dans les biomatériaux, qui sont dans la plupart des cas des composés anhydres et à l'état sec avant implantation.

Nos résultats nous semblent donc représenter les systèmes réels. Un léger effet endothermique est observé en fin de réaction qui pourrait être attribué à une variation du degré d'hydratation de la phase apatitique formée [Somrani 2005], mais ce point reste encore à confirmer. Le mécanisme de conversion de la phase amorphe en apatite n'est pas connu. Pour certains auteurs il s'agit d'un processus de dissolution reprecipitation, pour d'autres d'un mécanisme de restructuration impliquant des édifices ioniques relativement importants et particulièrement stables, les clusters de Posner. La détermination du produit de solubilité de la phase amorphe montre que les solutions sont sursaturées par rapport à l'OCP et à l'hydroxyapatite, mais sous saturées par rapport à la brushite [Somrani 2005]. La formation d'OCP n'a pas pu être mise en évidence dans nos expériences. Bien qu'on ne connaisse pas le produit de solubilité des apatites mal cristallisées, il est probable qu'il se situe entre celui de l'OCP et de l'hydroxyapatite stoechiométrique, on peut donc considérer qu'un phénomène de dissolution reprecipitation se produit dès que des germes d'apatite sont au contact de la solution. Toutefois ce phénomène ne semble pas dominant. Une restructuration des clusters de Posner qui existent déjà dans la phase amorphe et dont la stabilité, en milieu aqueux, a été confirmée par des calculs de chimie théorique semble plus probable. La restructuration locale



nécessiterait probablement une énergie moins élevée que la dissolution-reprécipitation. Le mode de transformation pourrait, en outre, varier en fonction du rapport solide/solution: dans des milieux de fort rapport solide/solution, comme dans les ciments, la dissolution-reprécipitation pourrait jouer un rôle mineur en raison du volume limité de liquide.

Parmi les facteurs que nous avons étudiés, le rapport solide/solution ne semble pas avoir d'effet notable sur la conversion. Il affecte cependant considérablement la prise et les propriétés mécaniques du ciment (résultats ETEX), ainsi les interactions entre les nanocristallites d'apatite formées paraissent plus déterminantes que la transformation chimique. Le chauffage et le broyage de la poudre conduisent à une diminution de la vitesse d'hydrolyse attribuée à une diffusion plus lente des molécules d'eau dans les agglomérats. L'augmentation de la force ionique de la solution entraîne au contraire une accélération de la vitesse d'hydrolyse. Ce phénomène pourrait être attribué à une diminution du coefficient d'activité des espèces en solution, qui conduirait éventuellement à favoriser les phénomènes de dissolution-reprécipitation. Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  peuvent en outre pénétrer dans la structure apatitique, et ils pourraient faciliter sa formation.

La phase apatitique qui apparaît semble présenter des caractéristiques très proches et les cristallites présentent des dimensions voisines de celles des cristaux d'apatites osseuses. Leur rôle dans le mécanisme de prise n'est pas bien établi. Il se peut que la prise se produise avant la conversion totale de l'amorphe. En effet la durée d'hydrolyse de la phase amorphe est souvent supérieure à une heure alors que la prise du ciment a lieu en 20 minutes environ.

La brushite semble avoir une vitesse d'hydrolyse beaucoup trop lente pour intervenir dans la réaction de prise. Dans ce cas la dissolution-reprécipitation serait un mécanisme dominant cependant la faible surface spécifique des cristaux pourrait expliquer la faible vitesse de la réaction. Ces résultats semblent en contradiction avec ceux obtenus sur le ciment qui paraissent indiquer une décroissance plus rapide de la proportion de brushite notamment dans les 24 heures qui suivent le gâchage. Ce phénomène pourrait être attribué au broyage du mélange ACP-DCPD dans le ciment qui pourrait éventuellement introduire des défauts dans les cristaux de brushite, favorisant leur hydrolyse. Cependant la question se pose, aussi, de l'existence d'un effet synergique de l'hydrolyse de l'amorphe sur celle de la brushite. Ce point mériterait d'être étudié de façon plus approfondie.

# **Conclusions générales et perspectives**

## **CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES**

Ce travail nous a permis d'étudier la formation des matériaux à partir de phosphates de calcium instables proche des phosphates biologiques.

Dans une première partie nous avons étudié les possibilités de frittage d'apatite fortement sous-stœchiométrique nano-cristalline de rapport  $Ca/P < 1,5$ , et dans une deuxième partie, nous avons étudié les réactions d'hydrolyse impliquées dans un ciment phosphocalcique.

Le frittage naturel des apatites sous-stœchiométriques n'a pas été observé à basse température. A haute température ( $T > 700^\circ C$ ) les apatites se décomposent en pyrophosphate de calcium et phosphate tricalcique  $\beta$ . Il est alors possible d'obtenir des céramiques biphasées qui pourraient présenter des propriétés biologiques intéressantes, bien que l'implantation de pyrophosphate de calcium ait été peu étudiée.

Il est possible de fritter les apatites nano cristallines non- stœchiométriques à très basse température (au voisinage de  $150^\circ C$ ) sous charge. Outre une augmentation des dimensions cristallines de la phase apatitique, on observe la formation de phosphate dicalcique anhydre. Bien qu'il ne soit pas possible d'obtenir par cette méthode des échantillons pleinement densifiés, les céramiques obtenues présentent une résistance à la compression très élevée et pourraient être utilisées dans des applications orthopédiques sur des os porteurs.

L'aptitude au frittage de ces apatites peut être attribué à l'existence d'une couche hydratée à la surface des nanocristaux qui permettrait une certaine mobilité ionique et la formation de ponts intercrystallins. Cette mobilité ionique serait également à l'origine de la formation de DCPA. Les conditions de frittage résultent d'un compromis entre l'élimination de l'eau de la couche hydratée et la mobilité des espèces de surface sous l'effet de la température.

La modification des caractéristiques de la couche superficielle notamment par incorporation de magnésium permet d'accroître sa stabilité. Toutefois ces apatites se décomposent partiellement en donnant de la whitlockite dont le comportement biologique est inconnu.

Ces recherches préliminaires ouvrent la voie à des études plus spécifiques sur le frittage des apatites nanocristallines à très basse température. On peut envisager diverses voies de recherche concernant l'étendue et la nature des ions et molécules présents dans la couche de surface (ions carbonate, ions possédant une activité biologique, molécules organiques,

protéines,...). On pourrait ainsi envisager préparer des matériaux hybrides minéral-organique. Des méthodes de frittage rapides notamment par SPS (Spark Plasma Sintering) pourraient être avantageusement utilisées. Elles permettraient de préserver l'eau de la couche hydratée tout en activant la mobilité ionique. D'autres composés que les phosphates pourraient également se prêter à ce type de frittage (silicates, aluminates, titanates,...).

La conversion de la phase amorphe en apatite détermine la prise du ciment orthopédique  $\alpha$ -BSM. Nous avons montré que la proportion de phase liquide ne modifiait pas la vitesse de la réaction, par contre, le broyage et la calcination semblent provoquer une diminution de la vitesse d'hydrolyse, alors que l'augmentation de la force ionique de la solution d'hydrolyse l'accélère.

La vitesse d'hydrolyse du DCPD reste dans tous les cas extrêmement faible et cette réaction ne semble pas être impliquée dans la prise du ciment.

Les mécanismes de transformation de ces phases solides restent cependant largement inexplicés et d'autres études sont nécessaires.

# **Références bibliographiques**

---

## REFERENCES

**Ahn E.S.**, Gleason N.J., Ying, J.Y., *Sintering, microstructure, and mechanical properties of nanocrystalline hydroxyapatite and hydroxyapatite-zirconia nanocomposites*; 216<sup>th</sup> ACS National Meeting, Boston, Book of Abstracts, August 23-27 (**1998**).

**Ahn E.S.**, Gleason N.J., Ying, J.Y., Nakahira A., Ying, J.Y., *Nanostructure Processing of Hydroxyapatite-based Bioceramics*; Nano Letters, vol. 1(3), 149-153, (**2001**).

**Aoba T.**, Moriwaki Y., Doi Y., Okazaki M., Yagi T., *Diffuse X-ray scattering from apatite and its relation to amorphous bone mineral*; J. Osaka Dent. Univ. Sch., 20, pp 81-90, (**1980**).

**Apfelbaum F.**, Mayer I., Rey C., Lebugle A., *Magnesium in maturing synthetic apatite: a Fourier transform infrared analysis* ; Journal of Crystal Growth, vol. 144(3/4), pp. 304-310, (**1994**).

**Arends J.**, Jongebloed W.J., *Ultrastructural studies of synthetic apatite crystals*, Dent. Res., Special issue B58, pp 837-843, (**1979**).

**Arends J.**, Christoffersen J., Christoffersen M.R., Eckert H., Fowler O., Heughebaert J.C., Nancollas G.H., Yesinowski J.P., Zawacki S.J., *A calcium hydroxyapatite precipitated from aqueous solution - An international multimethod analysis* ; J. Crystal Growth, 84, pp 515-532, (**1987**).

**Bachra B.N.**, *Precipitation of calcium carbonates and phosphates from metastable solutions*; Ann NY Acad Sci, 109, pp. 251-255, (**1963a**).

**Bachra B.N.**, Trautz O.R., Simon S.L., *Precipitation of calcium carbonates and phosphates under physiological conditions* ; Arch Biochem Biophys, 103, pp. 124-138, (**1963b**).

**Bachra B.N.**, Trautz O.R., Simon S.L., *Precipitation of calcium carbonates and phosphate. III. The effect of magnesium and fluoride ions on the spontaneous precipitation of calcium carbonates and phosphates* ; Arch Oral Biol, 10, pp. 731-738, (1965).

**Bai B.**, Jazrawi L., Kummer F., Spivak J., *The use of an injectable biodegradable calcium phosphate bone substitute for the prophylactic augmentation of osteoporotic vertebrae and the management of vertebral compression fracture*, Spine, 24 [15], 1521-1526, (1999).

**Banu M.**, Ranz X., Somrani S., Tofighi A., Combes C., Rey C., *Amorphous calcium-phosphate and biomimetic materials* ; Proceedings 7th CCT (June 13-15, 2001), Edited by: A. Ravaglioli and A. Krajewski, Published by ISTECCNR Faenza by Tipo-Litografia Fabbri (Modigliana, March 2002), pp. 161-168, (2001).

**Barton S.S.**, Harrison B.H., *Surface and bulk properties of amorphous calcium phosphate* ; Colloid and Interface Science V.III. New York, Academic Press, (1976).

**Berry E.E.**, Baddiel C.B., *The infra-red spectrum of dicalcium phosphate dihydrate, brushite* ; Spectrochem. Acta, 23A, pp 2089-2097, (1967).

**Bernache-Assollant D.**, *Bioceramics: preparation and properties*; Industrie Ceramique & Verriere, vol. 883, pp. 421-36, (1993).

**Bernache-Assollant D.**, *Manufacture and properties of bioceramics*; Ceramurgia, vol. 26(6), pp. 366-381, (1996).

**Bernache-Assollant D.**, *Sintering of ceramics and metals. (Part 1) - Sintering in the solid phase*; Industrie Ceramique & Verriere, vol. 925, pp. 257-274, (1997).

**Bernache-Assollant D.**, Ababou A., Champion E. and Heughebaert M., *Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  I. Calcination and particle growth*, Journal of the European Ceramic Society, vol. 23(2), pp. 229-241, (2003).

**Betts F.**, Posner A. S.; *An x-ray radial distribution study of amorphous calcium phosphate*; Mater Res Bull., 9, pp. 353-360, (1974a).

**Betts F.**, Posner A. S.; *A structural model for amorphous calcium phosphates*; Trans. Am. Cryst. Assoc., 10, pp. 73-84, (1974b).

**Blumenthal N. C.**, Posner A. S., *In vitro model of aluminium-induced osteomalacia: inhibition of hydroxyapatite formation and growth*; Calcif. Tissue Int., 36(4), 439-441, (1984).

**Boch P.**, *Matériaux et processus céramiques – Mécanique et Ingénierie des Matériaux*; Paris, Hermès Science Publications, (2001).

**Bohner M.**, *Physical and chemical aspects of calcium phosphates used in spinal surgery*; European Spine Journal, vol. 10(2), pp. S114 – S121, (2001).

**Boistelle R.**, Lopez-Valero I., Abbona F., *Cristallisation des phosphates de calcium en présence de magnésium*, Néphrologie, vol.14(6), (1993).

**Borggreven J.M.P.M.**, Driessens F.C.M., Van dijk J.W.E., *Dissolution and precipitation reactions in human tooth enamel under weak acid condition* ; Arch. Oral Biol., 31, 139-144, (1986)

**Boskey A.L.**, Posner A.S., *Conversion of Amorphous Calcium Phosphate to Microcrystalline Hydroxyapatite. A pH-Dependent, Solution-Mediated, Solid-Solid Conversion* ; The Journal of Physical Chemistry , vol. 77(19), pp. 2313-2317, (1973).

**Boskey A.L.**, Posner A.S., *Magnesium stabilization of amorphous calcium phosphate: a kinetic study* ; Mater Res Bull, vol. 9, pp. 907-916, (1974).

**Boskey A.L.**, Posner A.S., *Formation of hydroxyapatite at low supersaturation* ; J Phys Chem, 80, pp. 40-45, (1976).

**Boskey A.L.**, *Matrix proteins and mineralisation : an overview*; Connective Tissue Research, 35, pp 357-363, (1996).



**Bouler Jean-Michel**, LeGeros Racquel Z., Daculsi Guy, *Biphasic calcium phosphates: influence of three synthesis parameters on the HA/ $\beta$ -TCP ratio*; Journal of Biomedical Materials Research, vol. 51(4), pp. 680-684, (2000).

**Brown W.E.**, Lehr J.R., Smith J.P., Frazier A.W., *Crystallography of octacalcium phosphate* ; J. Am. Chem. Soc., 79, pp. 5318-5319, (1957).

**Brown W.E.**, Smith J.P., Lehr J.R., Frazier A.W., *Octacalcium phosphate and hydroxyapatite: Crystallographic and chemical relations between octacalcium phosphate and hydroxyapatite*; Nature, 196, pp. 1050-1055, (1962).

**Brown W.E.**, Matthew M., Tung M.S., *Crystal chemistry of OCP*; Prog Crystal Growth Charact., 4, pp. 59-8, (1981).

**Brown W.E.**, Chow L.C., *A new calcium phosphate, water-setting cement*; in Brown PW (Ed): Cements Research Progress, 1986. The American Ceramic Society, 99, pp. 352-379, (1987).

**Calvo C.** , *The crystal structure of  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*; Inorg. Chem., 7(7), pp. 1345-1351, (1968).

**Casciani, F.S.**, Condrate, R.A., *The Infrared and Raman spectra of several calcium hydrogen phosphates* ; Proceedings 2<sup>nd</sup> International Conferential on Phosphorous Compounds, Boston, Paris, IMPHOS, pp. 175-190, (1980).

**Catti M.**, Ferraris G., Mason S. A., *Low temperature ordering of hydrogen atoms in CaHPO<sub>4</sub> (Monetite) : X-Ray and neutron diffraction study at 145 K* ; Acta. Cryst., B36, pp. 254-259, (1980).

**Cazalbou S.**, *Echanges cationiques impliquant des apatites nanocristallines analogues au minéral osseux* ; Thèse INP : Toulouse ; (2000).

**Charlot G.**, *Les méthodes de la chimie analytique; Analyse quantitative et minérale (5<sup>ème</sup> édition)* ; Paris : Masson, pp 658-659, pp 742-743, pp 853-854, (1966).

**Chickerur N.S.**, Tung M.S., Brown W.E., *A mechanism for incorporation of carbonate into apatite* ; *Calcif. Tissue Int.*, 32, pp. 329-331, (1980).

**Chow L.C.**, Eanes E.D.(eds), *Octacalcium Phosphate*; Monogr Oral Sci. Basel, Karger, 18, pp. 148-163, (2001).

**Constantz B.**, Ison I., Fulmer M. *et all* , *Skeletal repair by in situ formation of the mineral phase of bone* ; *Science*, 267, pp. 1796-1799, (1995).

**Curry N.A.**, Jones D.W. ; *Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate : a neutron - diffraction investigation* ; *J. Chem. Soc. A.*, pp. 3725-3729, (1971).

**De Groot K.**, Klein C. P. A. T., Wolke J. G. C. and De Blicck-Hogervorst J. M. A., *Plasma sprayed coatings of calcium phosphate* ; *Handbook of Bioactive Ceramics*, Yamamuro T., Hench L.L. and Wilson Eds. CRC Press, Inc., Boca Raton, 2, pp. 133-142, (1990).

**Dickens B.**, Schroeder L.W., Brown W.E., *Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, I. The crystal structure of pure  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>* ; *J. Solid State Chem*, 10, pp. 232-248, (1974).

**Donazzon B.**, *Céramiques apatitiques basse température : élaboration – propriétés* ; Thèse INP, Toulouse, (1998).

**Dreux G.**, *'Nouveau guide du béton'*, Edition Eyrolles n° 10230, (1986).

**Driessens F.**, Planell J., Gil F., *Calcium phosphate bone cements* ; In : Wise D.L., Trantolo D.J., Altobelli D.E., Yaszemski M.J., Cresser J.D., Schwartz E.R., Eds. *Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering*, Part B, 2,(1995).

**Driessens F.**, Planell J., Boltong M., Khairoun I., Ginebra M., *Osteotransductive bone cements* ; *Proc. Inst Mech Eng*, 212, pp. 427-435, (1998).

**Eanes E.D.**, Gillessen I.H., Posner A.S., *Intermediate states in the precipitation of hydroxyapatite* ; *Nature*, 208, pp. 365-367, (1965).

**Eanes E.D.**, Posner A.S., *Kinetics and mechanism of conversion of noncrystalline calcium phosphate to crystalline hydroxyapatite* ; Trans NY Acad Sci, 28, pp. 233-241, (1965).

**Eanes E.D.**, Posner A.S., *Intermediate phases in the basic solution preparation of alkaline earth phosphates*; Calcif Tiss Res, 2, pp. 38-48, (1968).

**Eanes E.D.**, *Thermochemical studies of an amorphous calcium phosphate*; Calcif Tiss Res, 5, pp. 133-145, (1970).

**Eanes E.D.**, Termine J.D., Nylen M.U., *An electron microscopic study of the formation of amorphous calcium phosphate and its transformation to crystalline apatite*; Calcif Tiss Res, 12, pp. 143-158, (1973).

**Eanes E.D.**, *Amorphous intermediates in the formation of biological apatites. Physico-Chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique* ; Coll Int CNRS, 230, pp. 295-301, (1975).

**Eanes E.D.**, Meyer J.L., *The maturation of crystalline calcium phosphates in aqueous suspensions at physiologic pH*; Calcif Tiss Res, 23, pp. 259-269, (1977).

**Eanes E.D.**, Meyer J.L., *The influence of fluoride on apatite formation from unstable supersaturated solutions at pH 7.4* ; J Dent Res, 57, pp. 617-624, (1978).

**Eanes E.D.**, Powers L., Costa J.L., *Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) studies on calcium in crystalline and amorphous solids of biological interest* ; Cell Calcium, 2, pp. 251-262, (1981).

**Eichert D.**, *Etude de la réactivité de surface d'apatites de synthèse nanocristallines* ; Thèse INP : Toulouse , (2001).

**Elliott J.C.**, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium orthophosphate*; Studies in Inorganic Chemistry 18, Amsterdam, London, New York, Tokyo: Elsevier, (1994).

**Eppley B.**, *Development and clinical results of synthetic calcium phosphate materials in craniomaxillofacial surgery. Concepts and clinical applications of ionic cements* ; Arcachon, France, (1999).

**Fleisch H.**, *Inhibitors of calcium phosphate precipitation and their role in biological mineralization* ; Journal of Crystal Growth, 53, pp. 120-134, (1981).

**Fowler B.O.**, *Infrared studies of apatites I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatite utilizing isotopic substitution* ; Inorg. Chem., 13, pp. 194-207 (1974).

**Fowler B.O.**, Markovic M., Brown W.E., *Octocalcium phosphate 3: Infrared and Raman vibrational spectra* ; Chem. Mater., 5, pp. 1417-1423, (1993).

**Frankenburg E.**, Goldstein S., Bauer T., Harris S., Poser R., *Biomechanical and histological evaluation of a calcium phosphate cement* ; J. Bone Joint Surg., 80-A[8], pp. 1112-1124, (1998).

**Frèche M.**, *Contribution à l'étude des phosphates de calcium* ; Thèse I.N.P. Toulouse, (1989).

**Frèche M.**, Heughebaert J.C., *Calcium phosphate precipitation in the 60-80°C range* ; J. Cryst. Growth, 94, pp. 947-954, (1989).

**Friedman C.**, Costantino P., Takagi S., Chow L., *Bone source hydroxyapatite cement: a novel biomaterial for craniofacial skeletal tissue engineering and reconstruction* ; J. Biomed Mater. Res., 43, pp. 428-432, (1998).

**Gee A.**, Deitz V.R., Anal. Chem., 25, p 132, (1953).

**Gee A.**, Deitz V.R., J. Am. Chem. Soc., 77, pp 2961-2965, (1955).

**Glimcher M. J.**, Bonar L. C., Grynepas M. D., Landis W. J. and Roufosse A. H., *Recent studies of bone mineral: Is the amorphous calcium phosphate theory valid?* ; Journal of Crystal Growth, 53, pp. 100-119, (1981).

**Gonçalves S.**, *Elaboration d'un ciment phosphocalcique injectable : Etudes physico-chimique, galénique et de biocompatibilité* ; Thèse INP : Toulouse, (2001).

**Goodman S.**, Bauer T., Carter D. et al., *Norian SRS cement augmentation in hip fracture treatment*, Clin. Orthop. Rel. Res., 348, pp. 42-50, (1998).

**Greefield D.J.**, Eanes E.D., *Formation chemistry of amorphous calcium phosphates prepared from carbonate containing solutions*; Calcif Tiss Res, 9, pp. 152-162, (1972).

**Greefield D.J.**, Termine J.D., Eanes E.D., *A chemical study of apatites prepared by hydrolysis of amorphous calcium phosphate in carbonate-containing aqueous solution* ; Calcif. Tissue Res., 14, pp. 131-138, (1974).

**Grynepas M.D.**, Bonar L.C., Glimcher M.J., *X-ray diffraction radial distribution function studies on bone mineral and synthetic calcium phosphates* ; J. Mater. Sci., 19, pp. 723-736, (1984).

**Guégan C.**, *Contribution à l'étude cinétique de l'évolution de l'état amorphe à l'état apatitique des orthophosphates trimétalliques (Ca, Mg) précipités*; Thèse d'état, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1978).

**Guinier A.**, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Ed. Dunod, 3<sup>ème</sup> édition, Paris (1960).

**Harries J.E.**, Hukins D.W.L., Holt C., Hasnain S.S., *Conversion of amorphous calcium phosphate into hydroxyapatite investigated by EXAFS spectroscopy* ; J. Crystal Growth, 84, pp. 563-570, (1987).

**Harper R.A.**, Posner A.S., *Measurement of non-crystalline calcium phosphate in bone mineral*; Proc. Soc. Exp. Med., vol. 122, pp. 137-142, (1966).

**Hatim Z.**, *Elaboration et étude de ciments et céramiques phosphocalciques à usage orthopédiques* ; Thèse de l'Université Chouaib Doukkali, (1996).

**Hayek E.**, Newesely H, *Pentacalcium monohydroxyorthophosphate-hydroxylapatite* ; Inorg. Syntheses, 7, pp. 63-65, (1963).

**Heughebaert J.C.**, *Contribution à l'étude de l'évolution des orthophosphates de calcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques* ; Thèse d'état Institut National Polytechnique de Toulouse: Sciences Physiques, France, (1977).

**Heughebaert J. C.**, Montel G., *Conversion of amorphous tricalcium phosphate into apatitic tricalcium phosphate* ; Calcif. Tissue Int., 34, pp. S103-S108, (1982).

**Hina A.**, *Etude de la réactivité, en milieu aqueux, d'apatites phosphocalciques d'intérêt biologique* ; Thèse de l'INP Toulouse, (1996).

**Holmes J.M.**, Beebe R.A., *Surface areas by gas adsorption on amorphous calcium phosphate and crystalline hydroxyapatite* ; Calcif Tiss Res, 7, pp. 163-174, (1971).

**Hosemann R.**, Bagchi S.N., *Direct analysis of diffraction by matter*, Amsterdam : North Holland, pp. 302 – 350, (1962).

**Iijima M.**, Toda H., Moriwaki Y., *Growth and lamellar mixed crystals of octacalcium phosphate and apatite in a model system of enamel formation*; Journal of Crystal Growth, vol. 116, pp. 319-326, (1992).

**Iijima M.**, Moriwaki Y., *Effects of ionic inflow and organic matrix on crystal growth of octacalcium phosphate; relevant to tooth enamel formation*; Journal of Crystal Growth, vol. 198-199(1), pp. 670-676, (1999).

**Jensen A.T.**, Rathlev J., *Calcium hydrogen orthophosphate dihydrate and calcium orthophosphate*; Inorg. Syntheses, 4, pp. 19-22, (1953).

**Jones D.W.**, Smith J.A.S., *The structure of brushite, CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O* ; J. Chem. Soc., pp. 1414-1420, (1962).

**JCPDS n°9-80**, CaHPO<sub>4</sub>.

**JCPDS n°9-169**, β Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

**JCPDS n°9-345**, α Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**JCPDS n°9-348**, α Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

**JCPDS n°9-432**, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>.

**JCPDS n°11-293**, CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

**JCPDS n°33-297**, β Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**Kanazawa T.**, *Inorganic phosphate materials* ; Materials science monographs, 52 Kodansha LTD, Amsterdam : Tokyo and Elsevier publishers BV, (1989).

**Kay M.I.**, Young R.A., Posner A.S., *Cristal structure of hydroxyapatite* ; Nature 204, pp. 1050-1052, (1964).

**Knaack D.**, Goad M.E.P., Aiolo M., Tofighi A., Jacobs K., C. Rey, Lee D.D., *Novel fully resorbable calcium phosphate bone substitute* ; The Journal of Bone and Joint Surgery, vol. 12(1), pp s202, (1997).

**Knaack D.**, Aiolo M., Tofighi A., Catalano A., Lee D., *A fully resorbable calcium phosphate bone substitute* ; 9<sup>th</sup> Cimtec – World Forum on New Materials Symposium XI – Materials in Clinical Applications, Editor: P. Vincenzini, Ed. Techna Srl, (1999).

**Gross K.A.**, Bhadang K.A., *Sintered hydroxyfluorapatites. Part III: sintering and resultant mechanical properties of sintered blends of hydroxyapatite and fluorapatite*, Biomaterials, vol. 25(7-8), pp. 1395-1405, (2004).

**Kumar R.**, Cheang P., Khor K.A., *Phase composition and heat of crystallisation of amorphous calcium phosphate in ultra-fine radio frequency suspension plasma sprayed hydroxyapatite powder* ; Acta Materialia, vol 52(5), pp. 1171-1181, (2003).

**Lafon J.P.**, Champion E., Bernache-Assollant D., *Synthesis and sintering of carbonated apatites*; Bioceramics, vol. 240-242, pp. 477-480, (2003).

**Lebugle A.**, Zahidi E., Bonel G., *Effect of structure and composition on thermal decomposition of calcium phosphate (Ca/P=1,33)* ; Reactivity of solids, 2, pp. 151-161, (1986).

**Lee D.**, C. Rey, Aiolova M., Tofighi A., *Methods and products related to the physical conversion of reactive amorphous calcium phosphate* ; US Patent No. 08/729,344, (1996)

**Lee J.H.**, Lee D.H., and Ryu H.S., Chang B.S., Hong K.S., Lee C.K., *Porous beta-calcium pyrophosphate as a bone graft substitute in a canine bone defect model* ; Bioceramics 15, Key Engineering Materials, vol. 240-242, pp. 399-402, (2003).

**LeGeros R. Z.**, Shirra W.P., Miravite M.A., Legeros J.P., *Amorphous calcium phosphates : Synthetic and biological* ; Physico-chimie et cristallographie des apatites d'interet biologique. Coll Int CNRS, 230, pp. 105-115, (1975).

**LeGeros R.Z.**, Taheri M.H., Quiroigico G.B., Legeros J.P., *Formation and stability of apatites: effects of some cationic substituants* ; Intern. Cong. Phosphorus Compounds, Boston, pp. 89-103, (1980).

**LeGeros R. Z.**, *Preparation of octacalcium phosphate (OCP): a direct fast method* ; Calcif. Tissue Int., 37, pp. 194-197, (1985).



**LeGeros R.Z.**, Daculsi G., Kijikowska R., Kerebel B., *The effect of magnesium on the formation of apatites and whitlockites*; Itokawa Y., Durlach J. (eds): Magnesium in Health and Disease, John Libbey, pp. 11-19, (1989)

**LeGeros R. Z.**, *Calcium phosphates in oral biology and medicine* ; Karger; Monographs in Oral Science, 15, pp. 1-201, Basel, (1991).

**Lelièvre F.**, *Etude du coulage et du frittage de l'hydroxyapatite – application à la réalisation de pièces cellulaire* ; Thèse, Limoges, (1992).

**Lemaître J.**, *Ciments hydrauliques phospho-calciques: développements récents et applications potentielles* ; Inn. Tech. Biol. Med, 16, pp. 109-120, (1995).

**Lerner E.**, Azoury E., Sarig S., *Rapid precipitation of apatite from ethanol-water solutions* ; J. Cryst. Growth, 97, pp. 725-730, (1989).

**Lowenstam H. A.**, *Minerals formed by organisms* ; Science 211, pp. 1126-1131, (1981).

**Macarovici D.**, *Les réactions de synthèse du phosphate tertiaire de calcium par voie thermique* ; Rev. Roumanie Chimie, 11, pp. 725-731, (1966).

**Mathew M.**, Schroeder L.W., Dickens B., Brown W.E., *The crystal structure of  $\alpha$ - $Ca_3(PO_4)_2$*  ; Acta Cryst., B33, pp. 1325-1333, (1977).

**Mathew M.**, Brown W.E., Schroeder L.W., Dickens B., *Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenophosphate) tetrakis (phosp) pentahydrate  $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \times 5H_2O$*  ; J. Cryst. Spectrosc. Res., 18, pp. 235-250, (1988).

**Mc Dawell H.**, Gregory T.M., Brown W.E., *Solubility of  $Ca_5(PO_4)_3OH$  in the system  $Ca(OH)_2$ - $H_3PO_4$ - $H_2O$  at 5, 15, 25, and 37 °C* ; J. Res. Nat. Bur. Stand., 81A, pp. 273-281, (1977).

**Medjoubi E.**, Elaboration et étude physico-chimique d'un ciment à base de phosphate de calcium ; Thèse INPT, (1993).

**Meyer J.L.**, Eanes E.D., *A thermodynamic analysis of the amorphous to crystalline calcium phosphate transformation* ; Calcif Tiss Res, 25, pp. 59-68 (1978a).

**Meyer J.L.**, Eanes E.D., *A thermodynamic analysis of the secondary transition in the spontaneous precipitation of calcium phosphate* ; Calcif Tiss Res, 25, pp. 209-216 (1978b).

**Meyer J.L.**, Weatherall C.C., *Amorphous to crystalline calcium phosphate phase transformation at elevated pH* ; J. Colloid Interface Sci, 89, pp. 257-267, (1982).

**Meyer J.L.**, *Phase transformation in the spontaneous precipitation of calcium phosphate* ; Croatica Chim Acta, 56, pp. 753-767, (1983).

**Merlmeistein L.**, McLain R., Yerbi S., Reinforcement of thoracolumbar burst fractures with calcium phosphate cement ; J. Orthop. Trauma., 7, pp. 371-374, (1996).

**Montel G.**, Bull. Soc. Chim. Fr., 8-9, pp. 2923-2924, (1953).

**Montel G.** et al., *New concepts in the composition, crystallization and growth of the mineral component of calcified tissues* ; Journal of Crystal Growth; 53, pp. 74-99, (1981)

**Montrejaud M.**, Rey C., Trombe J.C., Montel G., *Sur l'aptitude du réseau apatitique à fixer des molécules d'oxygène* ; Colloques internationaux C.N.R.S., Physico-Chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique, pp. 481-486, (1973).

**Mooney R. W.**, Aia M.A., Alkaline earth phosphates ; Chem. Rev., 61, pp. 433-462, (1961).

**Moore D.**, Maitra R., Farjo L., Graziano G., Goldstein S., *Restoration of pedicle screw fixation with an in situ setting calcium phosphate cement* ; Spine, 22 [15], pp. 1696-1705, (1997).

**Nancollas G.H.**, Purdie N., *The kinetics of crystal growth*; Quart. Rev. Chem. Soc., 18, pp. 1-20, (1964).

**Neuman W.F.**, Toribara T.Y., Mulryan B.J., *The surface chemistry of bone. IX. Carbonate phosphate exchange* ; J. Am. Chem. Soc., 78, pp. 4263-426, (1956).

**Norme AFNOR S94-068**, *Matériaux pour implants chirurgicaux - Détermination de la cristallinité et de la dimension apparente des cristallites d'apatite de poudres, dépôts et céramiques à base d'hydroxyapatite* ; (2003).

**Norme DIN EN 658-2**, *Advanced technical ceramics - Mechanical properties of ceramic composites at room temperature - Part 2: Determination of compression properties* ; (1993).

**Nylen M.U.**, Eanes E.D., Termine J.D., *Molecular and ultrastructural studies of noncrystalline calcium phosphates* ; Calcif Tiss Res, 9, pp. 95-108, (1972).

**Obadia L.**, *Synthèse et caractérisation de phosphates de calcium d'intérêt biologique : Structure et propriétés de phosphates tricalciques  $\beta$  dopés au sodium ; Formation d'apatites non-stoechiométriques par hydrolyse de phosphate dicalcique* ; Thèse, Université de Nantes – U.F.R. D'Odontologie, (2004).

**Oglivie A.**, Frank R.M., Benque E.P., Gineste M., Heughebaert M., Hemmerle J., *The biocompatibility of hydroxyapatite implanted in the human periodontum*, J. Periodont. Res. 22, pp. 270-283, (1987).

**Onuma K.**, Ito A., *Cluster growth model for hydroxyapatite* ; Chem. Mat., vol. 10, no. 11, pp. 3346-3351, (1998).

**Orlhac X.**, Fillet C., Deniard P., Dulac A.M., and Brec R., *Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method* ; J Appl Crystallogr, 34, pp. 114-118, (2000).

**Parisi P.** and Torrisi L., *Physical spectroscopies of hydroxyapatite coatings for medical prosthesis* ; 6<sup>th</sup> Meeting and Seminar on: Ceramics Cells and Tissues, Faenza 2000, pp. 48-59, (2000).

**Posner A.S.**, Betts F., *Synthetic amorphous calcium phosphate and its relation to bone mineral structure* ; Accounts Chem Res, 8, pp. 273-281, (1975).

**Ranz X.**, *Développement et caractérisation de dépôts d'apatite obtenus par projection plasma sur prothèses orthopédiques* ; Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1996).

**Raynaud S.**, Champion E., Bernache-Assollant D., *Synthesis, sintering and mechanical characteristics of non-stoichiometric apatite ceramics*; Bioceramics, Proceedings of the International Symposium on Ceramics in Medicine , vol. 11 pp. 109-112, (1998).

**Raynaud S.**, Champion E., Bernache-Assollant D., *Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering*; Biomaterials, vol. 23(4), pp. 1073-1080, (2002).

**Rey C.**, Trombe J.C., Montel G., *Sur la fixation de la glycine dans le réseau des phosphates à structure apatitique* ; J. Chem. Research, pp. 2401-2416, (1978).

**Rey C.**, *Etude des relations entre apatites et composés moléculaires* ; Thèse d'Etat I.N.P : Toulouse (1984).

**Rey C.**, Hina A., Tofighi A., Glimcher M.J., *Maturation of poorly crystalline apatites: chemical and structural aspects in vivo and in vitro* ; Cells and Materials; 5; pp. 345-356, (1995).

**Rodrigues A.**, *Comportement d'orthophosphates de calcium amorphes ou cristallisés en présence d'eau* ; Thèse INP : Toulouse, (1998).

**Sarda S.**, Tofighi A., Hobatho M.C., Lee D., Rey C., *Associations of low temperature apatite ceramics and proteins*; Phos. Res. Bull., 10, pp. 208-213, (1999).

**Senamaud N.**, Bernache-Assollant D., Champion E., Heughebaert M., Rey C., *Calcination and sintering of hydroxyfluorapatite powders*; Solid State Ionics , vol. 101-103(Pt. 2), pp. 1357-1362, (1997).

**Scherrer P.**, Gött. Narch., vol. 2, pp. 98, (1918).

**Senamaud N.**, Bernache-Assollant D., Champion E., Heughebaert M. and Rey C., *Calcination and sintering of hydroxyfluorapatite powders*, Solid State Ionics, vol. 101-103(2), , pp. 1357-1362, (1997).

**Skrtic D.**, Antonucci J.M and Eanes E.D., *Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites* ; Dental Materials, vol. 12(5-6), pp. 295-301, (1996).

**Skrtic D.**, Antonucci J.M., Eanes E. D. and Eidelman N., *Dental composites based on hybrid and surface-modified amorphous calcium phosphates* ; Biomaterials, vol. 25(7-8), pp. 1141-1150, (2004).

**Smith J.P.**, Lehr J.R., Brown W.E., *Crystallography of monocalcium and dicalcium phosphate* ; Am. Mineralogist, 40, pp. 893-899, (1955).

**Somrani S.**, Banu M., Jemal M., Rey C., *Physico-Chemical and Thermochemical Studies of the Hydrolytic-Conversion of Amorphous Tricalcium Phosphate into Apatite* ; Journal of Solid State Chemistry, 178, pp. 1337-1348, (2005).

**Stankewich C.**, Swiontkowski M., Tencer A., Yetlinker D., Poser R., *Augmentation of femoral neck fracture fixation with an injectable calcium-phosphate bone mineral cement* ; J. Orthopaedic Res., 14, pp. 786-793, (1996).

**St Pierre P.D.S.**, *The preparation of dicalcium phosphate dihydrate and calcium pyrophosphate* ; J. Am. Chem. Soc., 77, pp. 2197-2198, (1955).

**Suchanek W.**, Yoshimura M., *Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacements implants* ; J. Mater. Res., 13, pp. 94-117, (1998).

**Takagi S.**, Chow L.C. and Ishikawa K., *Formation of hydroxyapatite in new calcium phosphate cements* ; Biomaterials, 19(17), pp. 1593-1599, (1998).

**Tancred D. C.**, McCormack B. A. O. and Carr A. J., *A quantitative study of the sintering and mechanical properties of hydroxyapatite/phosphate glass composites* ; Biomaterials, Vol. 19, no. 19, pp. 1735-1743, (1998).

**Termine J.D.** and Posner A.S., *Amorphous/Crystalline interrelationships in bone mineral* ; Calc. Tiss. Res. 1, pp. 8-23, (1967).

**Termine J.D.**, Peckauskas R.A., Posner A.S., *Calcium phosphate formation in vitro.II. Effects on environment on amorphous-crystalline transformation* ; Arch Biochem Biophys, 140, pp. 318-325, (1970).

**Termine J.D.** Eanes E.D., *Comparative Chemistry of amorphous and apatitic calcium phosphate preparations* ; Calcif Tiss Res, 10, pp. 171-197, (1972).

**Termine J.D.** Eanes E.D., *Calcium phosphate deposition from balanced salt solutions* ; Calcif Tiss Res, 15, pp. 81-84, (1974a).

**Termine J.D.**, Lundy D.R., *Vibrational spectra of some phosphate salts amorphous to x-ray diffraction* ; Calcif Tiss Res, 15, pp. 55-70, (1974b).

**The Merck Index – An Encyclopedia of Chemical and Drugs**, Ninth Edition, Published by Merck & CO, Inc., Rahway, N.J., U.S.A., (1976).

**Thordarson D.**, Hedman T., Yetkindler D., Eskander E., Lawrence T., Poser R., *Superior compressive strenght of a calcaneal fracture construct augmented with remodelable cancellous bone cement* ; J. Bone Joint Surg., 81-A[2], pp. 239-246, (1999).

**Tofghi A.**, Mounic S., Chakravarthy P., Rey C., Lee D., *Setting reactions involved in injectable cements based on amorphous calcium phosphate* ; Key Engineering Materials Vols. 192-195, pp. 769-772, (2001).

**Treboux G.**, Layrolle P., Kanzaki N., Onuma K., Ito A., *Symetry of Posner's cluster* ; J. Am. Chem. Soc., vol. 122, no.34, pp. 8323-8324, (2000).

**Trombe J. C.**, *Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées, carbonatées ou fluorées alcalino-terreuses* ; Thèse U.P.S. : Toulouse, (1972).

**Tropp J.**, Blumenthal N.C., Waugh J.S., *Phosphorus NMR study of solid amorphous calcium phosphate* ; J Am Chem Soc, 105, pp. 22-26, (1983).

**Tung M.S.**, Brown W.E., *An intermediate state in hydrolysis of amorphous calcium phosphate* ; Calcif Tissue Int , vol. 35, pp. 783-790, (1983).

**Tung M.S.**, Eichmiller F.C., *Dental applications of amorphous calcium phosphates* ; The Journal Of Clinical Dentistry, vol. 10(1), pp. 1-6, (1999).

**Vaz, C.M.**, Fossen, M., Cunha, A.M., Reis, R.L., *Casein and Soybean thermoplastic proteins as alternative biodegradable polymers for biomedical applications* ; Sixth World Biomaterials Congress Transactions, (2000).

**Walleys R.**, Ann. Chim., 12<sup>ième</sup> série, 7, pp. 808-848, (1952).

**Walton A.G.**, Bodin W.J., Furedi H., Schwartz A, *Nucleation of calcium phosphate from solution* ; Can J Chem, 45, pp. 2695-2701, (1967).

**Webb N.C.**, *The crystal structure of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* ; Acta Cryst., 21, pp. 942-948, (1966).

**Welch J.H.**, Gutt W., *High-temperature studies of the system calcium oxyde-phosphorus pentoxide* ; J. Chem. Soc., pp. 4442-4444, (1961).

**Wilson J. W. L.,** Werness P. G., Smith L. H., *Inhibitors of crystal growth of hydroxyapatite: a constant composition approach* ; J. Urol., 134, pp. 1255-1258, (1985).

**Winand L.,** *Etude physico-chimique des phosphates de calcium de structure apatitique* ; Thèse : Sciences : Liège, (1961).

**Ying J.Y.,** Ahn E.S., Nakahira A., *Prostheses incorporating nanocrystalline apatites and composites*; U.S. Patent No.: US 6013591, (2000).

**Young R.A.,** *Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites* ; Colloques internationaux C.N.R.S., Physico-Chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique, pp. 21-40, (1973).

**Young R.A.,** *Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites* ; Colloques internationaux C.N.R.S., Paris, 230, pp. 21-39, (1975).

**Young R.A.,** Holcomb D.W., *Variability of hydroxyapatite preparation* ; Calcif. Tissue Int., 34, pp. 17-32, (1982).

**Zahidi E.,** *Etude du système phosphate de calcium-Amino, 2 éthyl phosphate de calcium, en milieu eau/éthanol* ; Thèse d'état INP : Physico-Chimie des Matériaux: Toulouse: (1984).

**Zahidi E.,** Lebugle A., Bonel G., *Sur une nouvelle classe de matériaux pour prothèses osseuses ou dentaires* ; Bull. Soc. Chim. Fr., pp. 523-527, (1985).



# **Annexes**

---

## ANNEXES

### I- ANALYSES CHIMIQUES

#### I-1- DOSAGE DU CALCIUM DANS LES SOLIDES

Le calcium a été dosé par volumétrie en retour [Meyer 1978a ; Charlot 1966]. L'agent complexant est le sel disodique de l'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) en présence d'ammoniaque. L'excès d'EDTA est ensuite dosé par une solution titrée de chlorure de zinc. L'indicateur de virage est le noir ériochrome. Il est à noter que cette méthode permet de doser tous les ions formant un complexe avec l'EDTA, notamment les alcalino-terreux et en particulier le magnésium. Dans le cas des poudres contenant à la fois les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , ces deux ions seront donc dosés.

L'erreur relative sur la détermination de la teneur en alcalino-terreux est de l'ordre de 0,5%.

#### I-2- DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES SOLIDES

Dans les solides étudiés, le phosphore peut se présenter sous forme de divers groupements : orthophosphoriques  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou pyrophosphoriques  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

### **I-2-1- Dosage des ions orthophosphate**

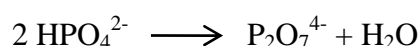
Ils ont été dosés par spectrophotométrie du complexe phosphovanadomolybdique  $\text{VO}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ , formé en milieu acide, à  $\lambda = 460 \text{ nm}$ .

Les absorbances des différentes solutions ont été mesurées, dans des cuves en quartz, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Hitachi Scientific Instruments U-1100 à simple faisceau.

L'erreur relative sur le dosage du phosphore est de l'ordre de 0,5%.

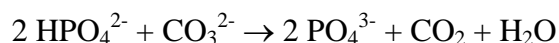
### **I-2-2- Dosage des ions pyrophosphate**

Les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  se condensent à haute température pour donner des ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  suivant la réaction :



Il a été montré [Gee 1955 ; Rodrigues 1998] que le taux maximal de condensation de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  était atteint pour un chauffage à  $600^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes. Les ions pyrophosphates ne donnent pas de réaction colorée avec la solution de vanadomolybdate et ne sont donc pas dosés. La détermination spectro-photométrique porte donc sur les ions orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$ . Les ions pyrophosphates peuvent cependant être ultérieurement hydrolysés et analysés. La comparaison des résultats obtenus avant et après hydrolyse fournit la teneur en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Il faut cependant noter que, dans certains cas, cette méthode n'est pas valide. Par exemple, en présence d'ions carbonate, les ions hydrogénophosphate réagissent vers  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  :



et ne donnent pas des ions pyrophosphates [Greefield 1974 ; Heughebaert 1977].

La fraction d'ions hydrogénophosphate peut être obtenue avec une erreur relative de 2%.

### I-3- DOSAGE DU MAGNESIUM PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Les ions  $Mg^{2+}$  ont été dosés par spectroscopie d'absorption atomique après dissolution de la poudre en milieu acide. Les solutions utilisées contiennent 0,1 % massique de  $La^{3+}$  destiné à éviter la précipitation de phosphate de magnésium dans la flamme

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN ELMER AA300.

## II- DIFFRACTION DES RAYONS X

Les diagrammes ont été généralement obtenus à l'aide d'un diffractomètre à compteur courbe CPS 120 INEL utilisant le rayonnement  $K_{\alpha 1}$  émis par une anticathode au Cobalt ( $\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$ ).

### II-1- CALCUL DE LA DIMENSION APPARENTE DES CRISTALLITES

Dans quelques cas, la dimension apparente des cristallites a été déterminée grâce à la formule de Scherrer :

$$L_{(hkl)} = \frac{0,94 \times \lambda}{\cos\theta \times \sqrt{\Delta_r^2 - \Delta_o^2}}$$

Avec 0,94 : Constante de Scherrer

L : Taille apparente dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction hkl ( $\text{\AA}$ ) ;

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement X (anticathode au cobalt  $\lambda_{CoK\alpha 1} = 1,78892 \text{ \AA}$ ) ;

$\theta$  : Angle de diffraction correspondant à la raie hkl considérée ;

$\Delta_r$  : Largeur d'une raie de diffraction de l'échantillon (radians) ;

$\Delta_o$  : Largeur de la même raie de diffraction d'une hydroxyapatite bien cristallisée (radians). Elle a été déterminée sur une hydroxyapatite calcinée à  $900^\circ\text{C}$ .

Les dimensions apparentes des cristallites ont été déterminées à partir des raies (002) et (310) comme le suggère Glimcher [Glimcher 1981] dans le cas d'apatites mal cristallisées. Elles sont déterminées à  $\pm 5 \text{ \AA}$  pour la raie (002), par contre il s'agit uniquement d'une estimation de taille dans le cas de la raie (310).

## II-2- DETERMINATION DU DESORDRE CRISTALLIN

La largeur des raies de diffraction dépend cependant d'autres facteurs que la taille des cristallites. Le désordre cristallin notamment, pourrait dans le cas des apatites non-stoechiométriques, jouer un rôle important.

La théorie de Hosemann [Vogel, 1962; Vogel, 1970; Hosemann, 1962] peut être utilisée afin de déterminer l'amplitude relative de ces imperfections structurales.

La sensibilité à ces imperfections augmente avec l'ordre de réflexion. Nous n'avons pas pu prendre en compte la raie 006 à cause de sa faible intensité, nous avons seulement considéré les raies 002 et 004 des diagrammes.

D'après Vogel et Hosemann, la relation entre la largeur des raies de diffraction et le paramètre de désordre cristallin, respectivement  $\beta^*$  et  $g$ , est donnée par :

$$\beta^* = \frac{1}{L_{hkl}} + \pi^2 \frac{g_{hkl}^2}{d_{hkl}} m^2 = \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}$$

où :

$\beta^*$  = largeur à mi-hauteur corrigée de la raie hkl ;

$\beta$  = largeur à mi-hauteur mesurée de la raie hkl ;

$\beta_0$  = largeur à mi-hauteur de la même raie pour une hydroxyapatite bien cristallisée ;

$d_{hkl}$  est la distance interréticulaire pour un groupe de plans {hkl} dans une direction cristallographique donnée ;

$g_{hkl}$  est le paramètre de distorsion dans la même direction cristallographique ;

$L_{hkl}$  : taille apparente dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction hkl ;

$m$  est l'ordre de réflexion,  $m^2 = (m_h^2 + m_k^2 + m_l^2)$ .

### **III- SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER**

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée dans l'intervalle  $400\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ , grâce à un spectromètre PERKIN ELMER FTIR 1600 sur des pastilles transparentes constituées d'environ 1,5 mg de produit dispersé dans 300 mg de KBr.

Les spectres infrarouges reportés dans ce travail sont généralement représentés en absorbance.

### **IV- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE**

#### **IV-1- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)**

Les clichés MEB ont été réalisés à l'aide d'un microscope LEO 435 VP. Des petits fragments de céramique ont été déposés sur un revêtement adhésif collé sur un porte échantillon. Les échantillons ont ensuite été métallisés à l'argent afin d'éviter le phénomène de charge en surface. Les observations ont alors été réalisées soit par détection des électrons secondaires, soit par détection des électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires permettent de visualiser la morphologie de l'échantillon puisqu'ils proviennent de sa surface. Par contre, les électrons rétrodiffusés proviennent d'une profondeur d'environ  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ . L'intensité lumineuse qu'ils donnent dépend de l'environnement électronique, et donc du numéro atomique, de l'atome qui l'adsorbe et le ré-émet. Ils permettent donc de différencier des zones de composition différentes, dans le cas où les numéros atomiques des atomes considérés sont très différents.

## **IV-2- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)**

Les examens des poudres en MET ont été réalisés sur un microscope JEOL-JEM 2010 dans le service de Microscopie Electronique TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Pour cela, une faible quantité de poudre a été dispersée dans de l'éthanol absolu sous agitation ultrasonique pendant quelques secondes. Une goutte de cette suspension a été déposée sur une grille de microscopie en polymère (FORMVAR) recouverte de carbone puis séchée à l'air avant d'être observée.

## **V- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)**

Les courbes ATG ont été réalisées à l'air sur environ 100 mg de poudre avec une thermobalance SETARAM LABSYS TG. La vitesse de montée en température était de  $3^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ .

## **VI- SURFACE SPECIFIQUE**

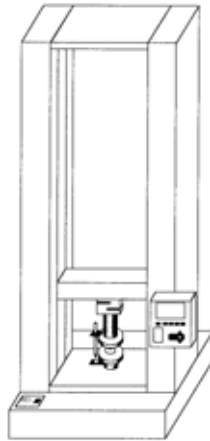
Les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons ont été déterminées par la méthode du simple point Brunauer-Emmett-Teller (BET). Cette méthode est basée sur l'adsorption et la désorption d'azote ultra pur. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil QUANTASORB II – Quantachrome Greenvale NY.

Les valeurs des surfaces spécifiques sont déterminées à  $\pm 5\%$ , mais les résultats peuvent être perturbés par la condensation de l'azote dans les pores et les espaces intercrystallins.

## VII- MISE EN FORME ET ESSAIS MECANQUES

### VII-1- MISE EN FORME DES ECHANTILLONS

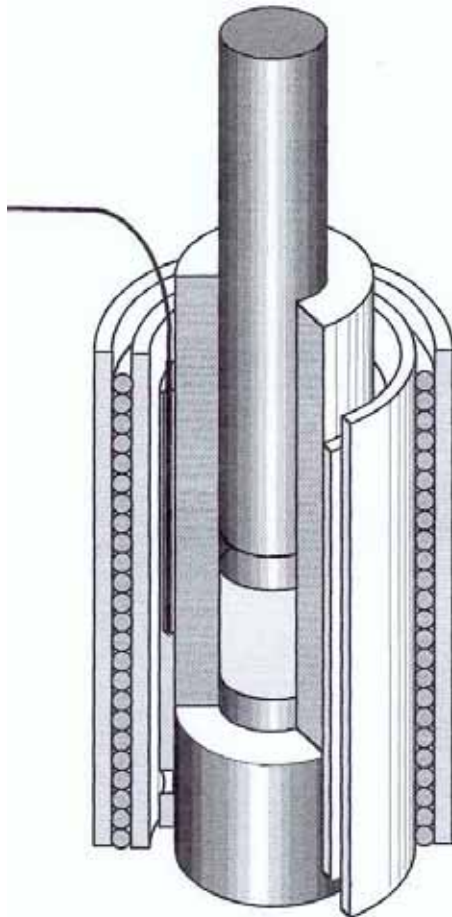
La mise en forme de échantillons 'verts' à été effectuée en utilisant des moules de différents diamètres sur un appareil de type HOUNSFIELD Série S (figure A-1).



**Figure A-1** : Appareil pour essais de compression de type Hounsfield Série S.

La mise en forme des échantillons par compression uni-axiale à basse température à été réalisée en utilisant un moule spécialement conçu (figure A-2). Ce moule a été usiné à partir d'un acier résistant en température. Le chauffage est réalisé avec une résistance qui entoure le moule. La régulation de la température est réalisée à l'aide d'un thermocouple et un d'un régulateur de température.





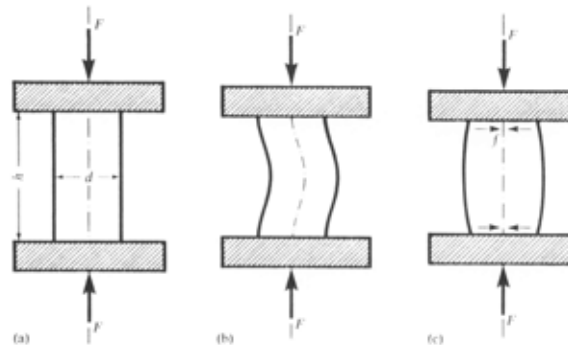
Conçu et réalisé par  
Gérard Dechambre

Figure A-2 : Moule de compression utilisé pour le pressage à chaud

## VII-2- TEST DE RESISTANCE A LA COMPRESSION

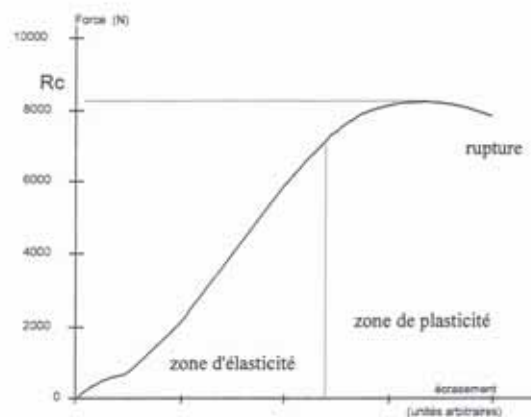
L'essai de compression consiste à soumettre une éprouvette de forme cylindrique à deux forces axiales opposées, en la plaçant entre les plateaux d'une presse (figure A-3). Bien que l'essai paraisse assez simple, sa réalisation n'en comporte pas moins de difficultés. Si l'éprouvette est trop haute par rapport à son diamètre, il y a risque d'apparition d'une instabilité élastique : le flambage (figure b). On montre qu'en résistance de matériaux, la

charge de flambage n'est fonction que de la géométrie de l'éprouvette et du module de Young du matériau. Pour éviter ce phénomène, le rapport hauteur/diamètre doit être maintenu inférieur à 3. La seconde difficulté provient du frottement qui s'exerce entre les faces d'appui de l'éprouvette et les plateaux de la machine d'essai. Ce frottement s'oppose à l'augmentation du diamètre de l'éprouvette quand sa hauteur diminue. Il en résulte des déformations hétérogènes qui confèrent à l'éprouvette une forme de tonneau (déformation en barillet, figure c).



**Figure A-3 :** a. Essai de compression  
 b. Flambage de l'éprouvette  
 c. Déformation hétérogène causée par les forces de frottements.

Pendant l'expérience, la déformation du matériau en fonction de l'effort de compression (figure A-4) est enregistrée. Sur la courbe obtenue, deux domaines distincts : le domaine élastique et le domaine plastique sont remarquables.



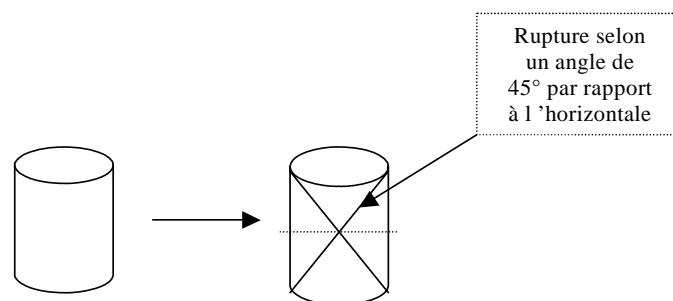
**Figure A-4 :** Courbe charge – déplacement.

Dans le premier domaine, la variation de hauteur (déformation) que subit l'éprouvette pendant l'effort ne persiste pas lorsque cet effort disparaît; en revanche dans le domaine plastique il reste une déformation permanente, inférieure à celle observée sous charge. La déformation augmente jusqu'à la rupture. Cet essai permet de déterminer les caractéristiques suivantes :

- la résistance à la compression  $\sigma = R_c / S_0$  exprimée en Pa, avec  $S_0$  section initiale de l'éprouvette (en  $m^2$ ) et  $R_c$  charge maximale (en N).
- le module de Young, ou module d'élasticité longitudinale  $E$  exprimé en Pa. Il représente la pente du domaine élastique, c'est-à-dire le rapport de la contrainte (effort appliqué/section initiale) sur la déformation unitaire.

Les pastilles présentent, après le test mécanique, une rupture selon un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'horizontale et cela, au-dessus et en dessous du plan médian horizontal de la pastille (figure A-5). Cette rupture est appelée **rupture en double cône**.

La rupture en cône et en double cône se produit lorsque l'éprouvette est constituée d'un mélange homogène et quand les faces sont parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe [Dreux, 1986].



**Figure A- 5 :** Schéma montrant le type de rupture en double cône de ces matériaux

Les essais de compression ont été effectués sur un appareil de type HOUNSFIELD Série S (figure A-1), le même qui a servit pour la mise en forme des échantillons.

## VIII- VALEURS D'AIRES RELATIVES OBTENUS PAR DECOMPOSITION DE DIAGRAMMES DE RAYONS X DES MELANGES ACP - PCA

La décomposition a été réalisée à partir des diagrammes des rayons X de 12 mélanges ACP - PCA. Afin d'obtenir une qualité exploitable les acquisitions des diagrammes de rayons X ont été réalisées avec des durées de 15 heures.

Nous avons reporté dans ce tableau aire relative au halo d'amorphe (Aire Halo ACP), la somme des aires des pics de la phase cristallisée (Aire Totale PCA) et le rapport des deux aires qui a été utilisé pour réaliser l'abaque.

**Tableau A-I :** Valeurs résultant de la décomposition des 12 mélanges PCA-ACP

<b>PCA (% massique)</b>	<b>Aire Halo ACP</b>	<b>Aire Totale PCA</b>	<b>Rapport PCA / (PCA+ACP)</b>
0	2183138	255224	0,1047
1	1957931	402211	0,1704
5	1762785	677383	0,2776
10	1786100	691961	0,2792
20	1556700	1015494	0,3948
25	1388885	1391536	0,5005
50	957284	2316084	0,7076
75	306243	3243148	0,9137
90	413561	3388893	0,8912
95	67285	3871655	0,9829
99	10078	4080016	0,9975
100	5432	4297244	0,9987