
CHAPITRE III MISE EN FORME DE CERAMIQUES MASSIVES

PARTIE A.

III.1. Le frittage des ANB

Comme énoncé dans le chapitre bibliographique, le frittage est l'ensemble des transformations qui permettent l'obtention d'un matériau massif et cohérent à partir d'un matériau pulvérulent auquel on a donné la géométrie de la pièce à réaliser.

La grande réactivité de surface des ANB, due à la présence d'espèces ioniques labiles, n'est plus à démontrer [Cazalbou2000,2004b, Eichert2001,2002]. Les différentes caractérisations physico-chimiques réalisées dans le chapitre précédent ont mis en évidence l'influence du temps de maturation de l'apatite en solution, sur la présence des différentes espèces non-apatitiques structurant la couche hydratée, siège de la réactivité.

Eichert et al. ont compris le rôle de la grande mobilité ionique au cœur de la couche hydratée, et toute sa fonctionnalité lors de la formation de matériau massif [Eichert2002]. La Figure 47 illustre l'implication de la couche hydratée dans l'évolution des cristallites. Elles peuvent coexister indépendamment l'une de l'autre, avec chacune une surface hydratée (étape I), lorsque 2 cristallites sont à proximité, la grande mobilité des ions de surface leur permet de partager leur surface ionique (étape II) qui peut conduire à la maturation des cristallites (étape III) ou à leur consolidation à basse température (étape IV).

Tandis que l'étape III correspond au phénomène observé par MEB-FEG, lors du rapprochement des filaments individuels qui paraissent s'assembler via leur couche hydratée, l'étude du mécanisme de consolidation (étape IV) fait l'objet de ce Chapitre, dans le cas du frittage par *Spark Plasma Sintering* à température typiquement inférieure à 200°C.

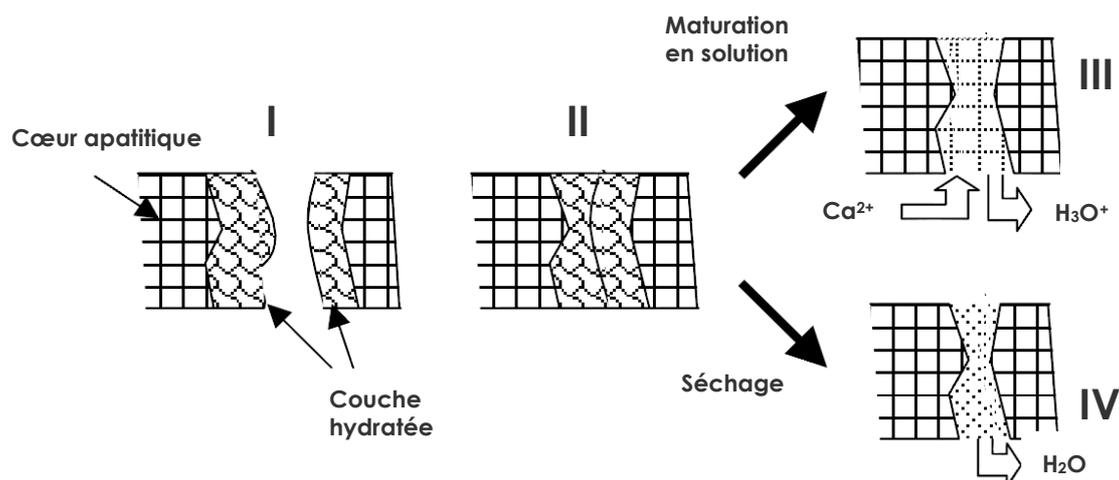


Figure 47. Rôle de la couche hydratée dans la formation d'une céramique massive à partir de poudre nanocristalline d'ANB. Jonction intercrystalline (étape I et II), « Fusion cristalline » (étape III) correspondant à l'évolution de la couche hydratée en structure apatite, et « frittage à basse température » (étape IV) au cours duquel des interactions ioniques directes sont rendues possibles par une perte d'eau

Le phénomène de « fusion cristalline » qui a lieu au cours du frittage à « basse » température est particulièrement intéressant car il génère des liaisons fortes entre les cristaux, indispensable à la formation d'une biocéramique massive en vue d'être utilisée en tant que dispositif implantable (comme matériau de substitution osseuse). La conservation de la couche hydratée lors de la consolidation à basse température est particulièrement intéressante, car elle est non seulement capable d'échanger des espèces ioniques avec les fluides environnants, mais elle peut aussi adsorber des protéines, de la même façon que le minéral osseux. Ainsi, il paraît favorable de conserver cette propriété dans la biocéramique massive, afin de faciliter son intégration osseuse dans le site receveur, et favoriser la colonisation par les protéines et les cellules pour la reconstruction osseuse.

Les méthodes de frittage classiques à haute température (1200°C) ne sont pas souhaitables pour consolider les poudres d'ANB, car la couche hydratée et la mobilité de surface induite seraient détruites et le caractère nanocristallin perdu. Différentes méthodes de frittage à basse température, présentées précédemment (Chapitre I, § I.2.3), se sont inspirées des méthodes conventionnelles, mais ne permettent pas de concilier les propriétés physico-chimiques de l'ANB et de bonnes propriétés mécaniques [Banu2005].

Une technique non-conventionnelle de frittage a donné des premiers résultats encourageants pour l'élaboration d'une biocéramiques réunissant les propriétés mentionnées ci-dessus [Drouet2006,2009]. Le frittage par *Spark Plasma Sintering* communément appelé *SPS* ou « frittage flash » montre une consolidation des ANB possible à 200°C, avec des altérations (en termes de perte d'eau et d'augmentation de la taille des cristallites) moindres par rapport aux dommages créés par les techniques conventionnelles de frittage [Drouet2006,2009].

Dans ce chapitre, la consolidation des poudres d'ANB par *SPS* est approfondie pour chaque ANB maturée dont la caractérisation a été détaillée dans le Chapitre II. La caractérisation des biocéramiques obtenues seront comparées avec celles des poudres initiales pour essayer de mieux comprendre le mécanisme de consolidation par *SPS*.

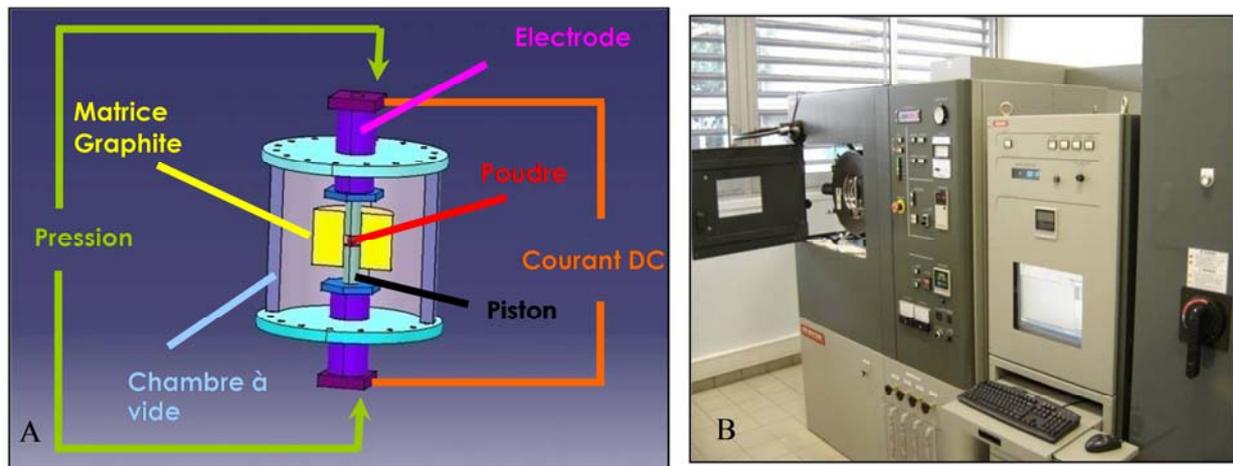
III.1.1. Le *Spark Plasma Sintering* ou *SPS* ou frittage flash – le principe

L'appareil utilisé pour les essais est un SPS SUMITOMO 2080 accessible à la Plateforme Nationale de Frittage Flash du CNRS (PNF2/CNRS) à Toulouse (Figure 48B).

Contrairement au frittage conventionnel ou au pressage à chaud, pour lesquels l'énergie nécessaire au frittage est apportée thermiquement par chauffage du substrat (convection puis rayonnement), la particularité du frittage flash permet de réaliser l'opération de frittage en chauffant la poudre non pas thermiquement par rayonnement mais directement par effet joule. De nombreuses techniques permettant de fritter des poudres à partir d'un courant électrique ont été développées depuis 1933 (concept initié par Taylor). Il est maintenant assez accepté que le frittage activé par un champ électrique permet une densification plus rapide [Khor2003]. Mais c'est seulement au début des années 1960 que le procédé *SPS* a été réellement développé par l'équipe de Inoue [Honda1964]. Il permet d'obtenir des matériaux frittés en appliquant simultanément une pression et un courant électrique (Figure 48A). Les pulses de courant électrique du SPS SUMITOMO 2080 peuvent atteindre jusqu'à 8000 A alors que la différence de potentiel reste égale à quelques volts (10 V). L'ensemble presse uniaxiale se rapproche de l'architecture d'une presse hydraulique, qui peut développer de 5 à 200 kN en force uniaxiale. Les efforts appliqués via les pistons sont mesurés par une cellule de force qui est limitée à 200 kN.

Le temps de frittage est généralement compris entre 2 et quelques dizaines de minutes, ce qui est largement inférieur au temps de frittage pour les procédés conventionnels qui peut atteindre plusieurs heures. Des temps de frittage courts permettent de conserver une microstructure fine. C'est l'un des avantages du frittage *SPS* par rapport aux autres procédés de frittage, permettant d'accroître les propriétés mécaniques en minimisant l'impact du traitement thermique.

Les échantillons de poudre sont placés au sein d'une matrice en graphite et pressés entre deux pistons de diamètre identique. Une fine feuille de graphite (Papyex[®]) est insérée entre la poudre et les parois du moule « matrice + pistons » pour faciliter le démoulage de l'échantillon consolidé. Cet ensemble, placé à l'intérieur de la chambre, est positionné entre deux jeux de pièces cylindriques en graphite qui assurent ainsi une première protection thermique tout en favorisant l'amenée de courant électrique. Ces protections, qui sont des entretoises, sont généralement appelées « *spacers* ».



De part et d'autre des *spacers* se trouve l'ensemble du système d'électrodes qui est constitué de deux pièces métalliques. Une première pièce en inconel (Ni 76 % Cr 17 % Fe 7 %) sert de second bouclier thermique après les *spacers*. La deuxième pièce, refroidie par circulation d'eau, sert de zone tampon et de protection entre les parties mises en température par effet joule (échantillon, pistons, matrice, *spacers*) et les pistons de la presse. L'enceinte contenant l'ensemble de ce système (électrodes + *spacers* + pistons + matrice) est refroidie par circulation d'eau. Une fois la porte de l'enceinte fermée, le vide est établi par deux pompes

connectées en série, une pompe de vide primaire et une de vide secondaire. Une fois le vide établi dans l'enceinte, une pression d'1 atm d'argon constitue l'atmosphère durant tout le procédé de frittage.

III.1.2. Mise en place du protocole SPS

Le but de cette étude est de consolider les ANB présentant différents temps de maturation, en préservant au mieux les caractéristiques physico-chimiques intrinsèques des nanocristaux c'est-à-dire la présence de la couche hydratée et des espèces ioniques qui y sont liées. Dans le cadre des ANB étudiées dans le programme ANR « NanoBiocer », une étude préliminaire [Grossin2010] a permis d'établir les paramètres de température et de pression du procédé thermique qui sont rappelés ci-dessous.

III.1.2.a. *Etude préliminaire des paramètres SPS de frittage des ANB*

Dans des travaux préliminaires réalisés sur le procédé de frittage SPS d'une ANB maturée pendant un 1 jour, l'influence de la température et de la pression mécaniques maximales atteintes au cours du traitement thermique ont été étudiées suivant le procédé décrit sur la Figure 49. Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'une publication détaillée dans la revue Acta Biomaterialia [Grossin2010]. Seuls les principaux résultats d'intérêt pour la suite des travaux sont présentés ici.

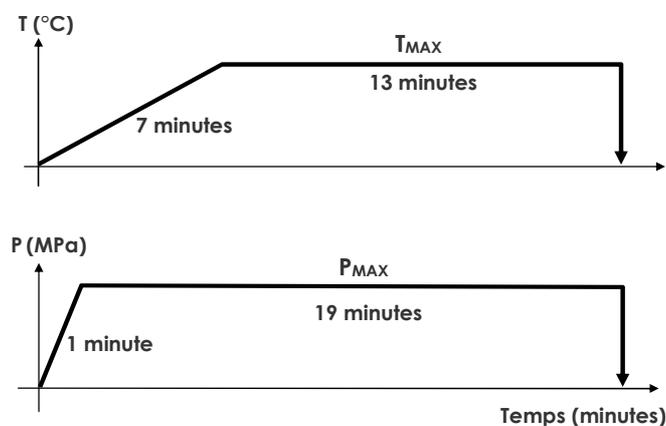


Figure 49. Description schématisée du protocole SPS

Les échantillons de poudre d'ANB (8,5 g) sont préparés dans une matrice de diamètre 36 mm. Tout au long du procédé *SPS*, des pulses de courant sont limités à 4000 A selon un schéma de 12 pulses de 3,3 ms suivis de 2 étapes de 3,3 ms sans courant.

★ Influence de la température maximale (T_{MAX})

Dans un premier temps, en fixant la pression mécanique à 100 MPa (101,6 kN pour une matrice \varnothing 36 mm), des températures maximales (T_{MAX} , sur la Figure 49) entre 25 °C et 500°C ont été testées. Quelle que soit la température, deux phénomènes de retrait apparaissent de façon évidente sur la Figure 50.

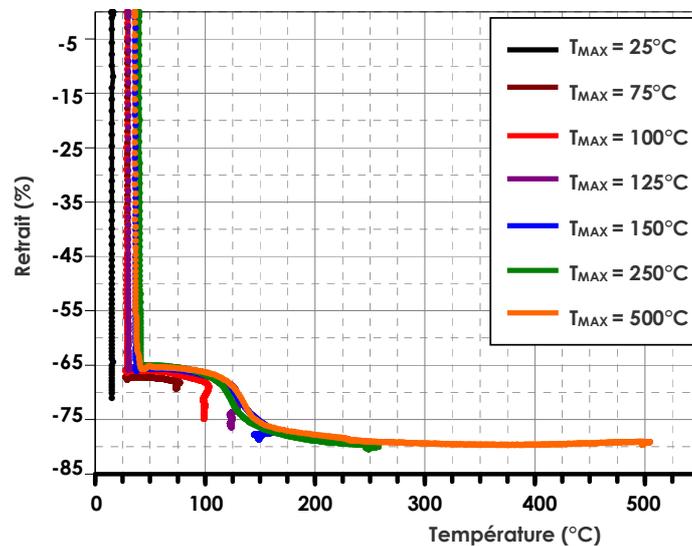


Figure 50. Retrait in situ en fonction de la T_{MAX} du traitement SPS, avec $P_{MAX} = 100$ MPa

Le premier à T_{MAX} inférieure à 100°C correspond à la réorganisation de la poudre sous l'effet de l'application de la pression mécanique, tandis que le second entre 100°C et 175°C est lié au procédé de frittage. Différentes techniques de caractérisation (DRX, FTIR,...) ont permis de montrer que jusqu'à T_{MAX} égale à 150°C, la couche hydratée était présente et sa dégradation limitée. Par ailleurs le taux relatif d'hydroxylation de la phase apatitique augmente lorsque T_{MAX} augmente. En revanche, au-delà de 200°C, une phase cristalline secondaire de monétite (CaHPO_4) apparaît, ainsi que des traces de pyrophosphate de calcium ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), et l'hydroxylation de l'apatite ainsi que la dégradation de la couche hydratée deviennent très importantes. Le regroupement de ces informations a conduit à étudier l'effet de P_{MAX} avec une T_{MAX} fixée à 150°C, suivant le même cycle *SPS* décrit sur la Figure 49.

★ **Influence de la pression mécanique maximale (P_{MAX})**

Une P_{MAX} comprise entre 5 et 100 MPa a été testée. Les deux étapes de retrait sont toujours présentes (Figure 51), quelle que soit la pression maximale appliquée. Le second retrait lié au procédé de frittage débute vers 130°C.

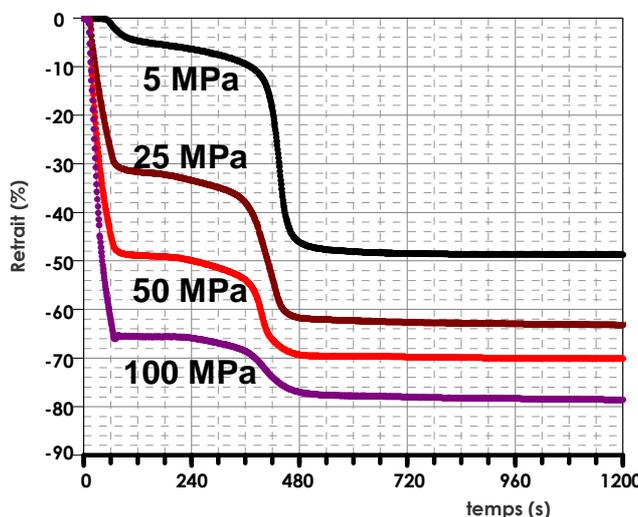


Figure 51. Retrait in situ en fonction de la P_{MAX} du traitement SPS, avec $T_{MAX} = 150^{\circ}C$

De plus, quelle que soit la pression P_{MAX} , les caractérisations effectuées ont montré que la couche hydratée semble relativement épargnée [Grossin2010] ; en revanche, la P_{MAX} a un effet direct sur les phases cristallines secondaires. En effet, la monétite disparaît de façon significative lorsque P_{MAX} augmente, jusqu'à ne plus être détectable sur l'échantillon issu du traitement à 100 MPa ($T_{MAX} = 150^{\circ}C$). La présence de la monétite semble également étroitement liée à la perte d'eau car elle est la moins importante lorsque P_{MAX} vaut 100 MPa. A l'inverse, la densité varie entre 0,7 et 2,0 lorsque P_{MAX} passe de 5 MPa à 100 MPa, ce qui s'accompagne d'une réduction de la porosité intercrystalline et de l'orientation préférentielle des cristallites suivant l'axe parallèle à la surface de l'échantillon (perpendiculaire à l'axe de compression).

Ainsi, afin de minimiser la détérioration de la couche hydratée, tout en s'abstenant de la présence des phases cristallines secondaires, la P_{MAX} de 100 MPa (à $T_{MAX} = 150^{\circ}C$) est retenue en vue de poursuivre l'étude du frittage des ANB maturées par SPS.

La performance qui consiste à obtenir un matériau massif et cohésif à seulement 150°C, tout en maintenant la présence de la couche hydratée semble liée aux deux paramètres suivants :

→ un palier relativement court en température (13 minutes) qui minimise les pertes d'eau,

→ l'application extrêmement rapide de la pression (montée à 100 MPa en 1 minute) qui favorise la fusion intercrystalline, précédemment décrite (étape IV, Figure 47).

III.1.2.b. Matériaux utilisés pour les moules de frittage SPS

Le but final de l'étude des biocéramiques obtenues par *SPS* étant de développer une nouvelle génération de biocéramiques de substitution osseuse, une évaluation biologique en présence de cellules (essais *in vitro* puis *in vivo*) sera nécessaire ultérieurement. Or les résidus de papyex[®] laissés à la surface des échantillons pourraient influencer la biocompatibilité des biocéramiques. Le carbone graphite peut notamment s'insérer à la surface de l'échantillon consolidé, d'autant plus qu'il apparaît clairement après démoulage que la surface de la feuille de papyex[®], en contact avec la poudre, est altérée. C'est pourquoi nous avons tenté d'utiliser un moule (ensemble « matrice + pistons ») réalisé dans un matériau inerte vis-à-vis des ANB, qui nous abtienne d'utiliser le papyex[®].

★ Moule en carbure de tungstène

L'ensemble « matrice + pistons » en graphite, avec la feuille en papyex[®] a été remplacé uniquement par un ensemble « matrice + pistons » en carbure de tungstène nuance G1 (WC 93,5 % /Co 6,5 %), sans aucune feuille pour aider au démoulage.

Le démoulage de l'échantillon consolidé par *SPS* est aisé. Néanmoins, la surface de l'échantillon s'est avérée être de couleur violette. En plus des éléments (P, Ca, O) entrant dans la composition des apatites phosphocalciques, une analyse EDX (Figure 52) a révélé la présence de cobalt (très probablement des ions Co^{2+} étant donné la couleur), dont la toxicité est reconnue depuis longtemps : il est classé comme "cancérogène possible" par le Centre international de recherche sur le cancer. (Il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau, mais il ne semble pas être cancérogène lorsqu'il y a contact par inhalation ou injection via la nourriture ou l'eau.)

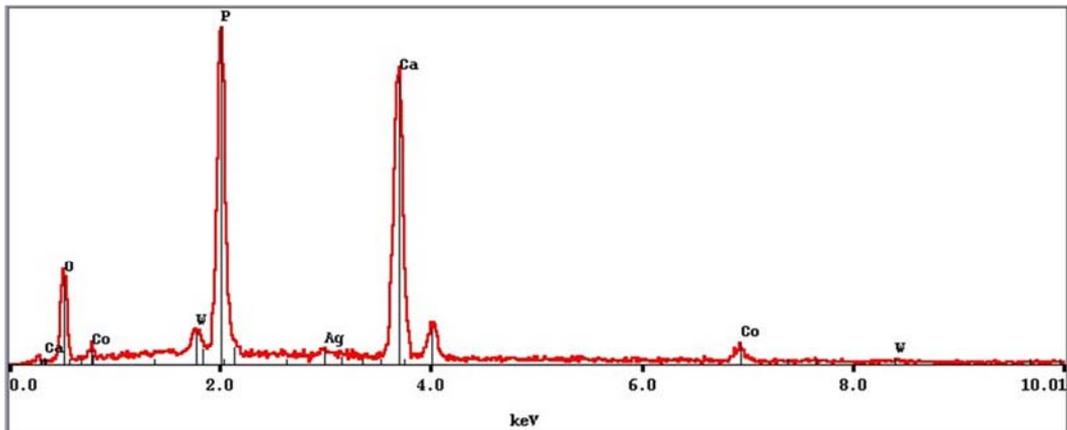


Figure 52. Spectre EDX réalisé à la surface de la pastille violette

La migration des ions cobalt présents dans l'alliage était inattendue dans les conditions de température et de pression utilisées. Elle a très certainement été favorisée par la présence de la couche hydratée de l'ANB, en plus du fait que le procédé *SPS* est une méthode de frittage non-conventionnelle dont les mécanismes ne sont pas parfaitement connus.

★ **Moule en acier 316L / Moule en alliage de titane TA6V**

Il est donc apparu intéressant, vis-à-vis de la biocompatibilité, de s'intéresser à des alliages validés pour leur utilisation dans la réalisation des dispositifs médicaux (DM). L'acier 316L, d'une part, et l'alliage TA6V, d'autre part, ont été retenus. Des matrices et des pistons ont été réalisés dans chacun de ces deux matériaux, puis testés. Le démoulage des échantillons consolidés par *SPS* s'est alors avéré assez problématique, car la présence d'eau dans les poudres d'ANB (la couche hydratée) crée une adhérence entre l'échantillon consolidé et la matrice, rendant le démoulage quasiment impossible. Notons également que le refroidissement du moule en acier est plus lent que celui du moule en graphite.

Les moules *SPS* doivent impérativement supporter une pression uniaxiale de 100 MPa, pendant 19 minutes, avec une montée très rapide à P_{MAX} . Notre choix de matériau pour la réalisation des moules *SPS* aurait également pu s'orienter vers d'autres alliages biocompatibles reconnus sur le marché des DM, tels les alliages de chrome-cobalt (Cr-Co), ou des métaux purs, inertes comme le tantale et le niobium, mais ces derniers matériaux sont très onéreux. C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers une autre alternative pour mettre la surface de poudre en contact avec un métal inerte.

★ Moule en graphite + pastille de Niobium (Nb)

Nous avons évalué l'utilisation de pastilles de niobium (Nb) en remplacement du papyex[®]. Celles-ci sont insérées entre la poudre et les pistons pour éviter la migration du carbone graphite contenu dans le papyex[®], dans l'échantillon consolidé. L'utilisation de la feuille de papyex[®] est conservée entre la poudre et la matrice, sur la surface génératrice du cylindre. En effet, cette surface de contact est minimale, et la feuille n'est pas directement soumise à la pression uniaxiale, contrairement aux surfaces en contact avec les pistons.

La présence plus importante d'eau dans les ANB mûries (déterminée par ATG, § II.3.3, Figure 28) pendant un temps court (20 minutes, 3 heures) accroît l'adhésion de la pastille en Nb avec l'ANB. Il semble plus raisonnable de douter de l'inertie parfaite du Nb avec les ANB, compte-tenu de la légère coloration grisée à la surface de la pastille d'ANB. Il n'est pas possible, par EDX, de contrôler aisément l'absence de migration du niobium à la surface des échantillons consolidés (contrairement au cobalt). En effet, par cette technique, le spectre du Nb se superpose à l'un des pics du phosphore. Nous avons cependant pu mettre en évidence la présence du Nb à la surface des pastilles par spectroscopie XPS. Pour plus de précautions, nous avons alors choisi de ne pas utiliser le Nb, et préférer conserver l'utilisation de la feuille de papyex[®] pour séparer la poudre du moule « matrice + pistons ». Les résidus de graphite présents en surface seront éliminés mécaniquement.

III.1.3. Le frittage des ANB mûries

L'étude préliminaire précédente a été étendue à l'ensemble des ANB mûries du Chapitre II. Les poudres d'ANB synthétisées avec différents temps de maturation, lyophilisées et enfin tamisées selon la méthode décrite dans le paragraphe II.1.1 ont été frittées par *SPS*, suivant le traitement de température et de pression décrit sur la Figure 49, avec :

$$T_{\text{MAX}} = 150^{\circ}\text{C} \quad \text{et} \quad P_{\text{MAX}} = 100 \text{ MPa}$$

Des moules « matrice + pistons » en graphite, de diamètre 36 mm, ainsi que du papyex[®] ont été utilisés, comme décrit précédemment § III.1.1. Un tel diamètre est nécessaire en vue des essais mécaniques qui seront réalisés à l'issue de cette étude. Les échantillons seront

directement testés sans être ajustés. En effet, le collage, le chauffage ou même l'usinage (en milieu humide ou à sec) des échantillons d'ANB sont délicats, sous peine de transformer l'échantillon : destruction de la couche hydratée par montée en température, ou pollution de l'échantillon avec la colle ou l'eau qui serait adsorbée dans les pores.

III.1.3.a. La régulation des données de consigne du SPS

Avant tout nouveau protocole, il est nécessaire d'ajuster le régulateur PID (ou « Proportionnel Intégrale Dérivé ») afin de limiter tout dépassement (ou *overshoot*) éventuel des consignes (température et/ou pression). L'erreur observée est la différence entre la consigne et la mesure. Le PID permet 3 actions en fonction de cette erreur :

- Une action Proportionnelle : l'erreur est multipliée par un gain G
- Une action Intégrale : l'erreur est intégrée sur un intervalle de temps s, puis divisée par un gain T_i
- Une action Dérivée : l'erreur est dérivée suivant un temps s, puis multipliée par un gain T_d

Le réglage d'un PID consiste à déterminer les coefficients G, T_d et T_i afin d'obtenir une réponse adéquate du procédé et de la régulation. L'objectif est d'être rapide et précis.

Dans le cas de l'utilisation des moules en graphite de diamètre 36 mm, pour le traitement SPS des ANB, les PID que nous avons sélectionnés sont les suivants :

→ PID en température : $G = 25$; $T_i = 20$; $T_d = 2$

→ PID en pression : $G = 60$; $T_i = 5$; $T_d = 0$

III.1.3.b. Les données in situ du frittage des ANB maturées

De la même façon que dans l'étude menée avec l'ANB maturée 1 jour [Grossin2010], deux phénomènes de retraits sont distincts au cours du traitement SPS (Figure 53A):

→ Le premier retrait correspond à la réorganisation de la poudre sous l'effet de l'application de la pression mécanique. Plus l'ANB est maturée, moins le retrait est important.

Il est $1/5^{\text{ème}}$ moins important pour l'ANB maturée 3 semaine ($\approx 56\%$) que pour l'ANB maturée 20 minutes ($\approx 70\%$). Cette différence de comportement peut être corrélée aux différences morphologiques observées dans les précipités, puis dans les poudres d'ANB lyophilisées avec différents temps de maturation (§ II.2). En effet, les aiguilles, individuelles (ANB maturée autour de 1 jour) ou assemblées côte-à-côte (ANB maturée au-delà de 3 jours) constituent un réseau enchevêtré qui bloque / limite la réorganisation et rend les aiguilles difficilement orientables. A l'inverse, dans les ANB faiblement maturées, le réseau tridimensionnel constitué de sphéroïdes (ANB dans les premières minutes de la maturation) puis de filaments (ANB maturée moins de 3 heures) tendent à s'effondrer plus facilement sous l'effet de la pression, ce qui favorise le réarrangement des grains.

→ Le second retrait est plus faible, et peut être relié au procédé de frittage (§ I.2.2). Ce phénomène débute vers 70°C . Plus l'ANB est maturée longtemps, moins ce retrait est important (de 15% pour l'ANB maturée 20 minutes à 9% pour l'ANB maturée 3 semaines). Ce second retrait peut être mis en parallèle avec une perte d'eau au cours du procédé (Figure 53B).

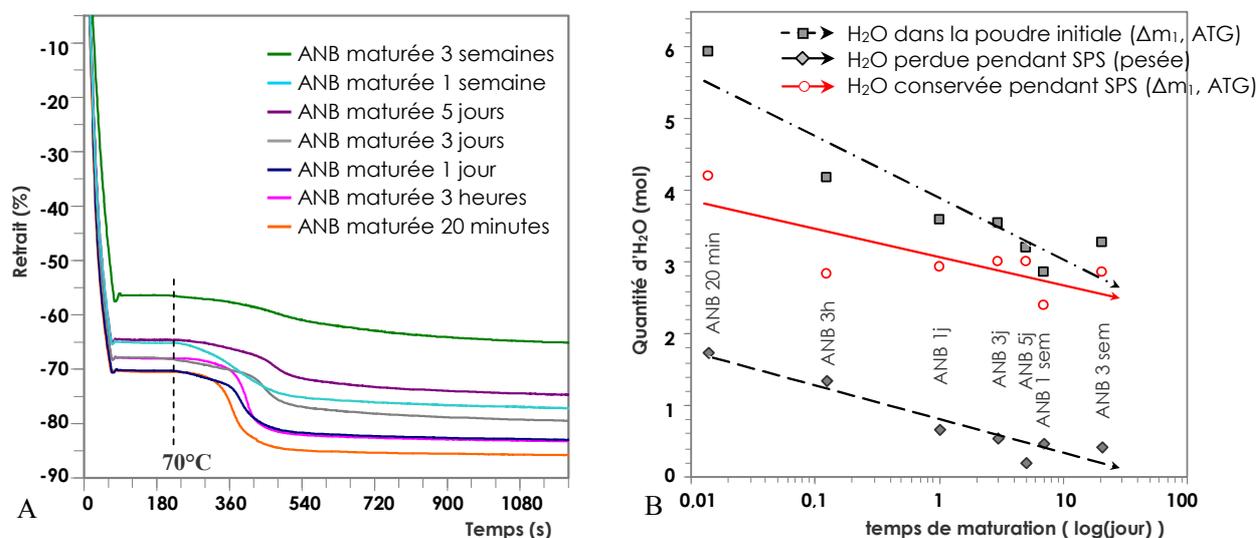


Figure 53. Courbes de retrait *in situ* au cours du procédé SPS, pour chaque ANB maturée (A) et quantité d'eau perdue pendant le traitement SPS par rapport à la quantité initialement présente dans les poudres, par unité formulaire d'apatite (avec 6 moles de phosphate), en fonction du temps de maturation de l'ANB (B)

Le profil de l'évolution de la perte d'eau en fonction de l'état de maturation de l'ANB est en effet identique à celui de la perte de masse liée à l'eau contenue dans la couche hydratée (Δm_1 , Figure 29, § II.3.3). Si le pourcentage de ce retrait est effectivement lié à la quantité

d'eau contenue dans l'ANB, alors le profil des courbes de retrait met en évidence le rôle de la couche hydratée dans le phénomène de frittage des ANB : fusion intercrystalline avec mise en commun des couches hydratées (étape IV, Figure 47, § III.1). La perte d'eau représente alors entre 30 % (ANB_{20min}) et 12 % (ANB_{3sem}) de l'eau initialement présente dans la couche hydratée, par conséquent, la quantité d'eau non éliminée par le traitement SPS est encore importante, notamment pour les faibles maturations (Figure 53B).

En supposant en première approche que les pertes de masse pendant le traitement *SPS* correspondent à de l'eau de la couche hydratée, la diminution de la perte de masse peut être reliée à la morphologie des ANB (Figure 15 dans le précipité et Figure 18 après lyophilisation, § II.2.2, Chapitre II). En effet, pour les maturations où les ANB forment des filaments organisés côte-à-côte, probablement via la couche hydratée, l'eau de la couche hydratée, piégée entre des filaments, est plus fortement liée.

PARTIE B.

III.2. Les observations microscopiques

La morphologie des ANB consolidés par *SPS*, a été observée par MEB-FEG, sur la surface brute (en contact avec les parois du moule), puis sur une tranche interne de l'échantillon. Le faible grossissement des micrographies que nous avons réussi à obtenir est dû à l'instabilité des échantillons sous le faisceau d'électrons, rendant la mise au point compliquée. Les échantillons consolidés avec des maturations initiales entre 20 minutes et 5 jours ont été étudiés (Figure 54).

Il ne semble pas y avoir de différence de morphologie entre la surface et l'intérieur de l'échantillon consolidé sur l'échantillon consolidé le plus mûr ($ANB_{5\text{jours}}$), alors que les surfaces des trois autres échantillons ($ANB_{20\text{ minutes}}$, $ANB_{3\text{heures}}$ et $ANB_{1\text{jour}}$) présentent un aspect « mousseux » qui est absent au sein de l'échantillon. Les précédents résultats de DRX ont également montré la présence de traces de phase(s) secondaire(s) cristalline(s) entre la surface (Figure 55) contrairement au cœur (Figure 57). Les DRX des échantillons $ANB_{20\text{ minutes}}$, $ANB_{3\text{heures}}$ et $ANB_{1\text{jour}}$ montrent la présence de monétite uniquement à la surface des échantillons consolidés. Il est possible que la différence d'aspect observée par MEB-FEG corresponde donc aux traces de monétite. En nous intéressant au cœur de l'échantillon, le faible grandissement ne nous permet pas clairement de détailler l'aspect des particules. Des aiguilles semblent progressivement se former entre l' $ANB_{3\text{heures}}$ et l' $ANB_{5\text{jours}}$.

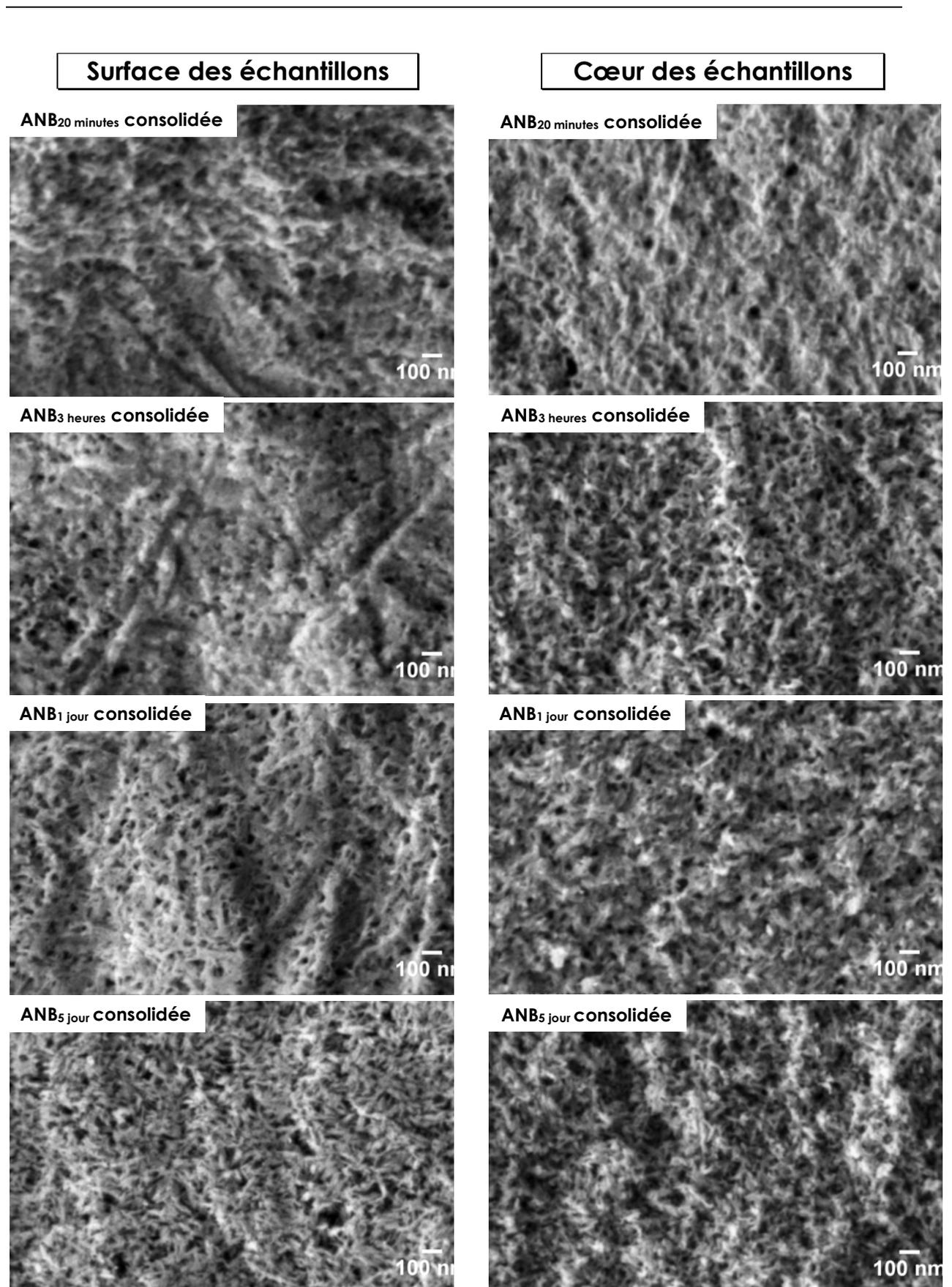


Figure 54. Analyse par MEB-FEG à la surface et au cœur des échantillons d'ANB consolidées par SPS, initialement maturées entre 20 minutes et 5 jours, $G : \times 50\ 000$

III.3. La caractérisation des échantillons consolidés par diffraction des rayons X

Les échantillons consolidés à partir des ANB à différents états de maturation ont été caractérisés par DRX. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la surface des échantillons massifs, obtenus par *SPS*, puis nous avons exploité le cœur de l'échantillon après broyage.

Les diffractogrammes sur les échantillons consolidés sont acquis avec la radiation $K\alpha$ du cuivre, dans l'intervalle $[20^\circ-90^\circ]$. Les phases en présence sont identifiées par comparaison avec les références du fichier ICDD-PDF disponible sur le logiciel EVA. Les différences entre les deux types d'appareillage utilisé pour les échantillons massifs et pour le cœur broyé des échantillons, sont indiquées dans le Tableau 33.

Tableau 33. Appareillages et conditions d'acquisition des diffractogrammes, obtenus pour les échantillons consolidés, à la surface de l'échantillon massif et à partir du cœur du massif broyé

Conditions	surface des massifs	poudre issue du cœur du massif
diffractomètre $\theta/2\theta$	Brüker D4 Endeavour ($K\alpha_1/K\alpha_2$)	Brüker D8 Advance équipé d'un monochromateur
$CuK\alpha$	1,5418 Å	1,5406 Å
pas	0,016°	0,021°
temps de comptage	0,16s	2s

Les diffractogrammes ainsi acquis sont comparés aux diffractogrammes réalisés sur les poudres d'ANB maturées et l'HA, présentés dans le Chapitre II, Figure 20.

III.3.1. La DRX appliquée aux échantillons consolidés massifs

La diffraction des rayons X sur un matériau massif permet non seulement d'accéder à l'identification des phases cristallines en présence, et à des informations sur la structure cristalline, mais renseigne aussi sur la texturation du matériau, influencée par la méthode de mise en forme.

La Figure 55 indique que la phase cristalline principale correspond à une phase apatitique.

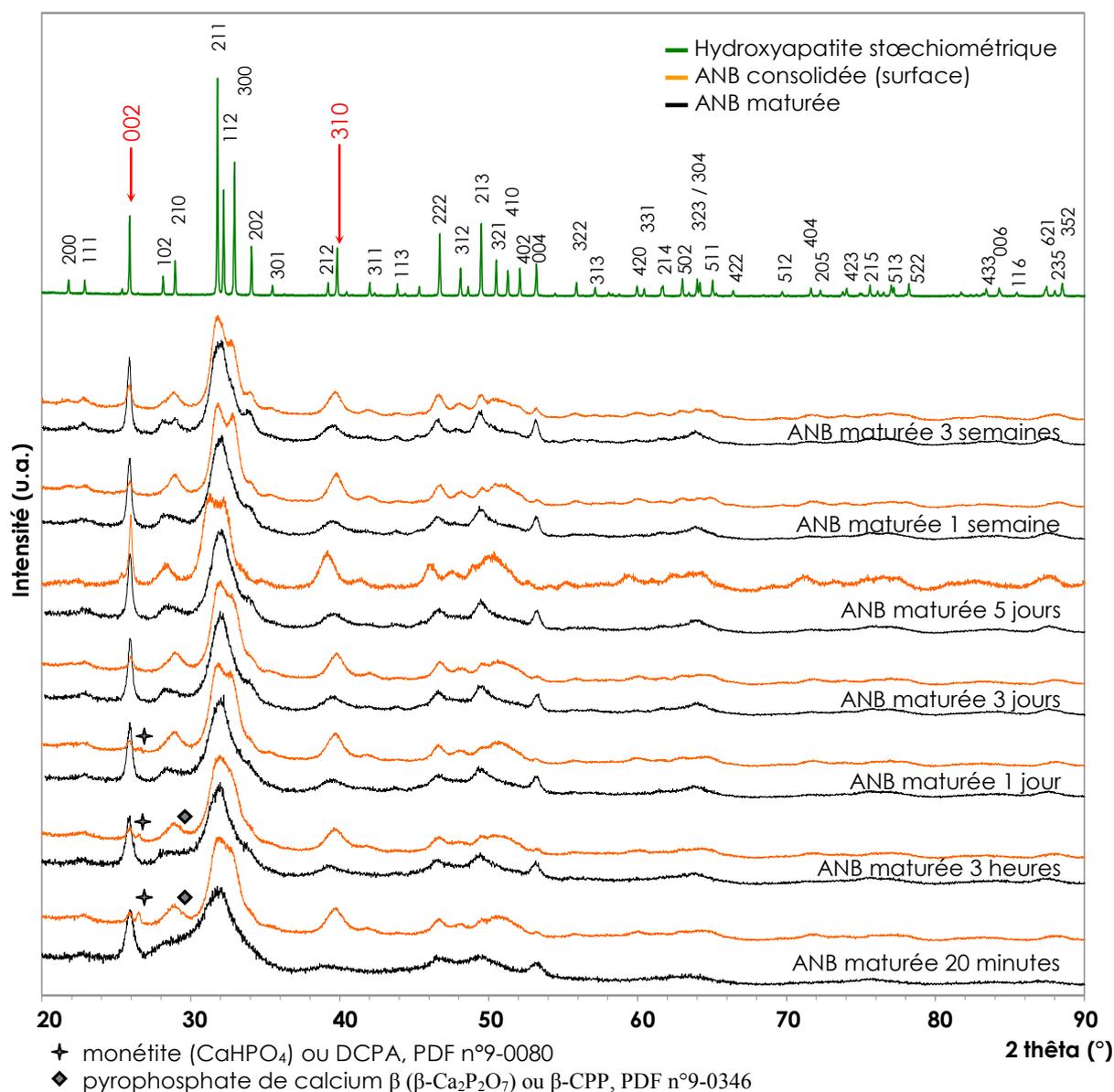


Figure 55. Comparaison des diffractogrammes des poudres d'ANB maturées (en noir), et de la surface des échantillons consolidés par SPS (en orange), en fonction du temps de maturation

Pour les ANB consolidées avec un état de maturation initial de 20 minutes, 3 heures et 1 jour, une phase cristalline secondaire minoritaire est identifiée comme étant de la monétite (CaHPO_4 ou DCPA) selon la fiche PDF 09-0080 (pic à $2\theta = 26,5^\circ$). La teneur en monétite diminue lorsque l'état de maturation de l'ANB consolidée augmente. De plus, des traces de pyrophosphate de calcium β ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ou $\beta\text{-CPP}$) peuvent être soupçonnées (pic à $2\theta = 29^\circ$)

selon la fiche PDF 00-09-0346, pour les ANB 20 minutes et 3 heures consolidées. Le β -CPP peut être formé par décomposition thermique de la monétite suivant la réaction suivante :



Le profil des diffractogrammes donne également des informations sur la microstructure. Quel que soit l'état de maturation de l'ANB consolidée, les FWHM sur les diffractogrammes sont encore larges et les pics mal définis, ce qui correspond à un faible état de cristallinité et/ou des cristallites de dimension nanométrique. Néanmoins, la Figure 55 montre de façon évidente que l'état de cristallinité est amélioré après le procédé *SPS*. Les pics sont mieux définis avec l'avancement de l'état de maturation de l'ANB consolidée, ainsi la consolidation d'ANB maturée pendant une plus longue durée conduit qualitativement à un état de cristallinité d'autant plus important. (Le résultat sera confirmé ultérieurement, § III.3.4.)

De la même façon que sur les diffractogrammes des poudres d'ANB maturées, le phénomène d'anisotropie des grains est observable : les raies (00 ℓ) sont plus étroites que les (hk0).

Sur les diffractogrammes des ANB consolidées, certains raies (hkl) ont une intensité relative plus faible que la valeur attendue en comparaison avec les données de la fiche PDF 09-0432 de l'hydroxyapatite (Tableau 13, § II.3.1). Ce phénomène est évident pour les raies (002) à $2\theta = 26^\circ$, (300) à $2\theta = 33^\circ$, (310) à $2\theta = 39,5^\circ$ et (004) à $2\theta = 53,5^\circ$ (Tableau 34) : tandis que les raies de la famille (00 ℓ) des ANB consolidées ont des intensités relatives (I/I_0) inférieures, celles des familles (hk0) sont plus élevées.

Tableau 34. Intensités relatives des principales raies des diffractogrammes de poudres d'ANB et de la surface des échantillons consolidés, comparées à celles de l'HA (PDF n°9-0432)

		I/I_0			
		raie (002)	raie (300)	raie (310)	raie (004)
Hydroxyapatite		40	60	20	20
ANB consolidée (surface)	20 minutes	30	85	33	11
	3 heures	30	84	30	14
	1 jour	25	88	35	12
	3 jours	25	85	30	12
	5 jours	30	93	48	19
	1 semaine	28	88	31	12
	3 semaines	35	77	30	11

Cela suggère un effet de texturation après traitement *SPS* qui peut être quantifié par un indice de texturation (I_{tex}) défini selon l'Equation (3). L'indice I_{tex} correspond au rapport des intensités intégrées (= Aire) de la raie (002) et de la raie (310) illustrées sur la Figure 56A. Le programme « *profile fitting* » intrinsèque au logiciel Fullprof permet d'ajuster l'intensité intégrée de chaque raie, sans négliger les pics voisins et le bruit de fond du diffractogramme.

$$I_{\text{tex}} = \frac{A_{(002)}}{A_{(310)}}$$

Equation (3)

Si la valeur de I_{tex} est faible, les cristallites sont majoritairement positionnées avec l'axe « c » parallèle à la surface de l'échantillon.

Si la valeur de I_{tex} est élevée, les cristallites sont majoritairement positionnées avec l'axe « c » perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

L'augmentation de I_{tex} sur la Figure 56B, lorsque l'état de maturation des ANB consolidées augmente, est importante entre la maturation 20 minutes et celle de 3 heures, puis elle double entre 5 jours et 3 semaines. Cette évolution indique que l'axe « c » des cristallites est de moins en moins orienté parallèlement à la surface des échantillons consolidés.

Ce résultat est cohérent avec l'organisation des cristallites en un enchevêtrement d'aiguilles, après une maturation de longue durée. Ainsi, même sous influence mécanique, il est moins aisé de leur imposer une orientation perpendiculaire à l'axe de compression unidirectionnel (c'est-à-dire parallèlement à la surface de l'échantillon) au cours du procédé *SPS*. Ces conclusions sont également en accord notamment avec le 1^{er} retrait enregistré (dû à la mise sous pression) qui est moins important lorsque l'état de maturation de l'ANB est plus avancé (Figure 53A, § III.1.3.b).

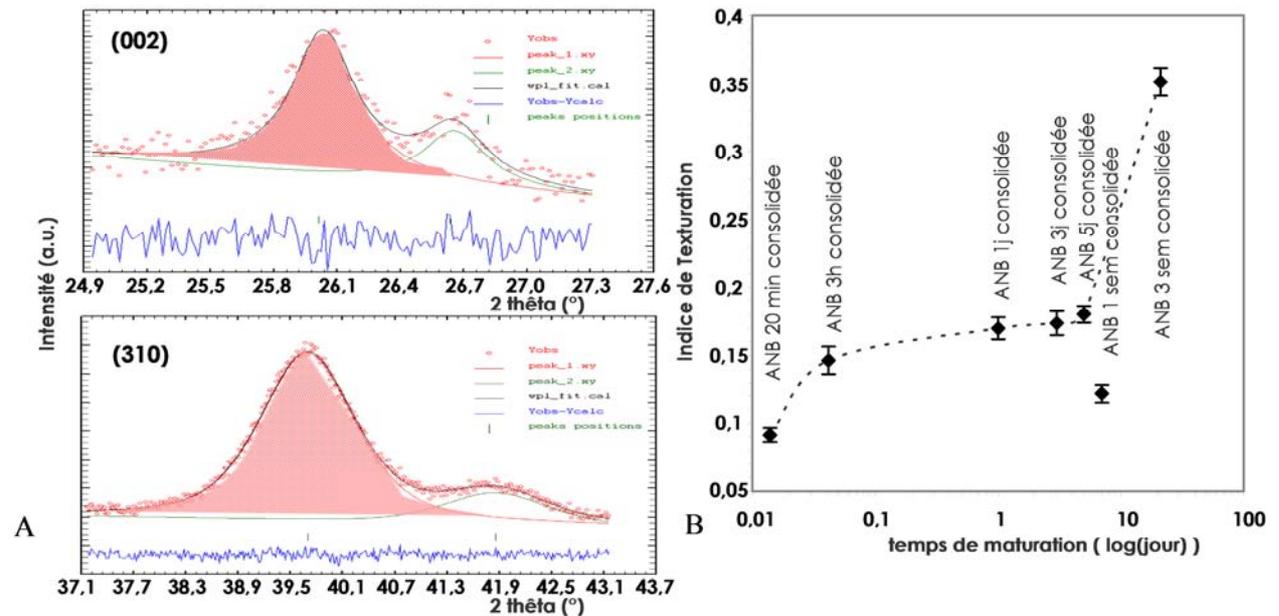


Figure 56. Représentation des intensités intégrées (= Aire) des raies (002) et (310) obtenues à l'aide du logiciel Fullprof (A) pour le calcul de I_{tex} en fonction de l'état de maturation de l'ANB consolidée (B)

III.3.2. La DRX appliquée au cœur broyé des ANB consolidées

Afin d'éliminer l'effet de texturation, sur les diffractogrammes réalisés à la surface des échantillons consolidés, et de s'affranchir d'un éventuel effet de surface (celle-ci étant en contact avec les éléments conducteurs de courant au cours du procédé *SPS*), seul le cœur des échantillons consolidés est récupéré puis broyé manuellement dans un mortier. Des diffractogrammes de poudres du cœur des échantillons (Figure 57) sont enregistrés dans les mêmes conditions, avec le même appareillage, que les diffractogrammes sur poudres d'ANB maturées avant consolidation (Tableau 9, § II.3.1).

Contrairement aux diffractogrammes obtenus par diffraction des RX des échantillons consolidés (Figure 55), la diffraction des poudres issues du cœur montre des intensités relatives de raies conformes à celles mentionnées sur la fiche PDF 09-0432 de l'hydroxyapatite. Cette différence entre les deux types d'acquisition de diffractogrammes confirme l'effet de texturation mentionné précédemment.

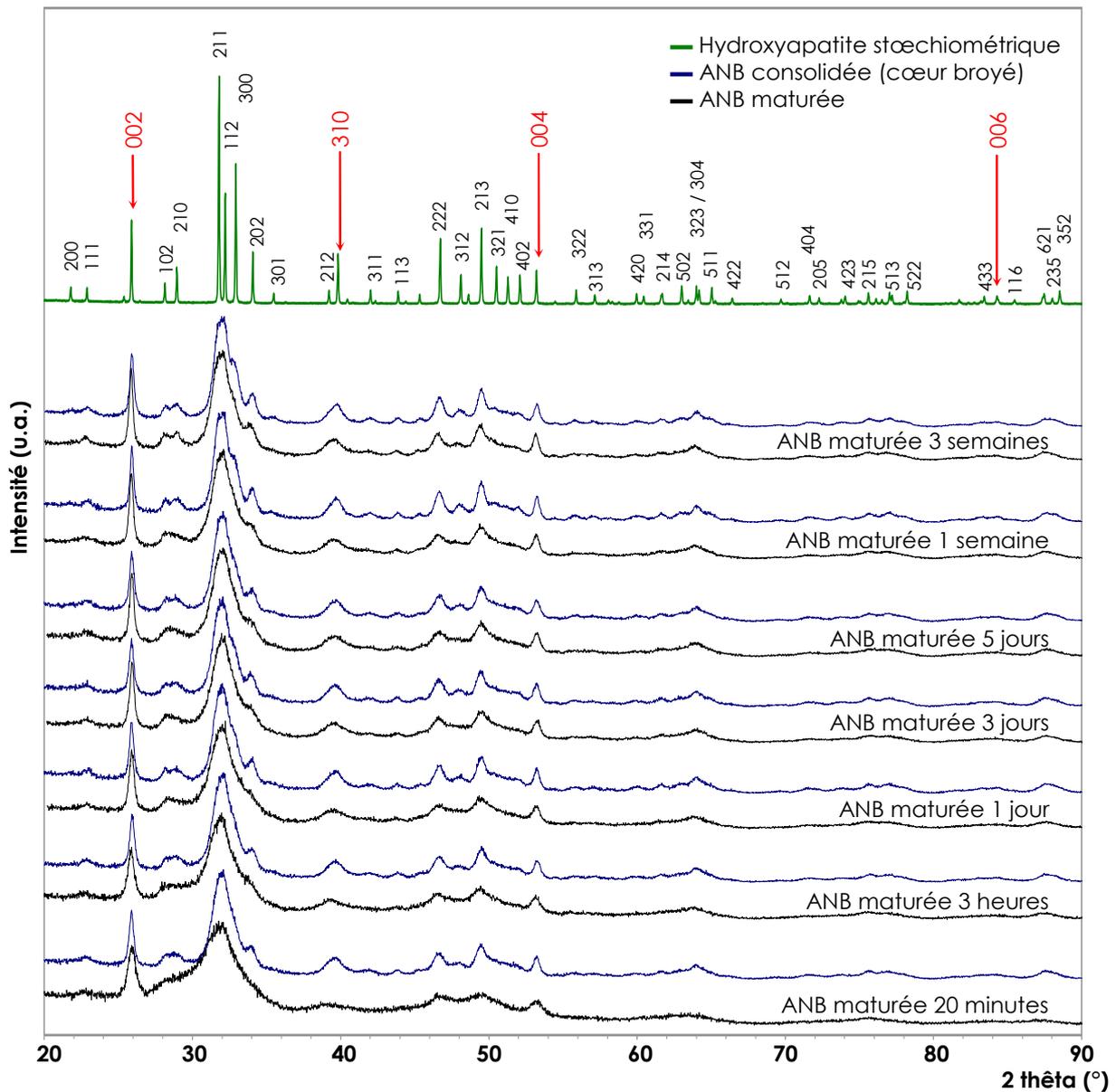


Figure 57. Comparaison des diffractogrammes des poudres initiales d'ANB maturées (en noir), et des poudres broyées prélevées au cœur des échantillons consolidés par SPS (en bleu)

Une autre différence avec la Figure 55 est l'absence de phase cristalline secondaire, au cœur des échantillons consolidés. Quel que soit l'état de maturation de l'ANB consolidée, toutes les raies sont identifiées sur la fiche PDF 09-0432 correspondant à l'hydroxyapatite. La présence de la monétite et/ou du β -CPP à la surface des massifs résulte probablement de deux effets combinés :

→ la nature de l'interface « poudre / moule » thermodynamiquement différente de l'interface « poudre / poudre » au cœur de l'échantillon

→ le mode de chauffage non-conventionnel du procédé *SPS* au niveau des surfaces conductrices du moule qui peut conduire à un effet de « surchauffe » au niveau de la surface de l'échantillon. Un tel phénomène entraînant un gradient de densité au sein de pastilles de AlN, transparentes en périphérie (100 % dense) et opaques à l'intérieur (dense inférieure) [Xiong2005].

En comparant les diffractogrammes réalisés sur la poudre des échantillons consolidés avec ceux des poudres d'ANB mûrées, les pics apparaissent un peu moins larges et il y a une légère amélioration de leur définition. Cependant les profils de diffraction après traitement *SPS* sont encore caractéristiques d'apatites faiblement cristallisées (comme le minéral osseux). De la même façon que dans le cas des poudres initiales ANB mûrées, lorsque le temps de maturation des ANB consolidées est plus long, les raies sont mieux définies, ce qui signifie une amélioration de l'état cristallin, une augmentation de la taille des cristallites et/ou une diminution des microcontraintes.

III.3.3. Estimation des dimensions des cristallites, selon le modèle de Scherrer

L'équation de Scherrer présentée précédemment (Equation (1), § II.3.1, Chapitre II) est appliquée de la même façon que sur les diffractogrammes des ANB mûrées, avec les mêmes restrictions d'interprétation. Pour ce faire, nous avons exploité les diffractogrammes réalisés sur le cœur des échantillons consolidés (Figure 57). Le Tableau 35, illustré par la Figure 58B, montre que les cristallites conservent leur taille nanocristalline en forme d'aiguilles. Quel que soit l'état de maturation initial des ANB, la largeur des aiguilles a augmenté au cours du traitement *SPS*, mais l'état de maturation a moins d'influence sur les valeurs après consolidation (entre 60 et 90 Å). Avant traitement *SPS*, l'écart entre les largeurs des cristallites, en fonction du temps de maturation, était plus étendu (de 20 à 60 Å). L'effet de la consolidation sur l'évolution de la longueur des aiguilles, en fonction de la maturation initiale de l'ANB, semble plus aléatoire. Les cristallites sont légèrement plus longues dans le cas des ANB avec un état de maturation plus avancé. Néanmoins, après traitement *SPS*, la longueur

des cristallites ne semble plus autant être fonction du temps initial de maturation de l'ANB, avec $L(002) \approx 237 \text{ \AA}$. La tendance vers un système stationnaire se justifie par la densification et donc la réactivité qui décroît lorsque le temps de maturation initiale de l'ANB augmente.

Tableau 35. Dimensions apparentes des cristallites des ANB consolidées, calculées selon le modèle de Scherrer (en fonction de l'état de maturation initiale), comparées avec les dimensions avant traitement

	$L(002) \sigma = 4 \text{ \AA}$		$L(310) \sigma = 1 \text{ \AA}$	
	avant SPS	après SPS	avant SPS	après SPS
ANB 20 minutes	143	225	19	60
ANB 3 heures	165	228	31	61
ANB 1 jour	211	261	35	72
ANB 3 jours	237	235	43	72
ANB 5 jours	260	218	44	71
ANB 1 semaine	267	305	46	88
ANB 3 semaines	319	259	58	90

L'amélioration de la définition des raies en fonction du temps de maturation initial de l'ANB, ainsi que l'anisotropie de la taille des grains, toutes deux visibles sur la Figure 57, peuvent être mises en évidence par la largeur à mi-hauteur (FWHM, ou β) des raies (310) et (002) (Figure 58A). La diminution des FWHM des raies suggère une augmentation de la cristallinité, voire une diminution du taux de microcontraintes (défauts, fautes d'empilement, ...). Cette évolution était déjà présente dans les poudres d'ANB maturées (Figure 21B, § II.3.1). La poudre initiale d'ANB maturée 3 semaines possède la plus grande cristallinité.

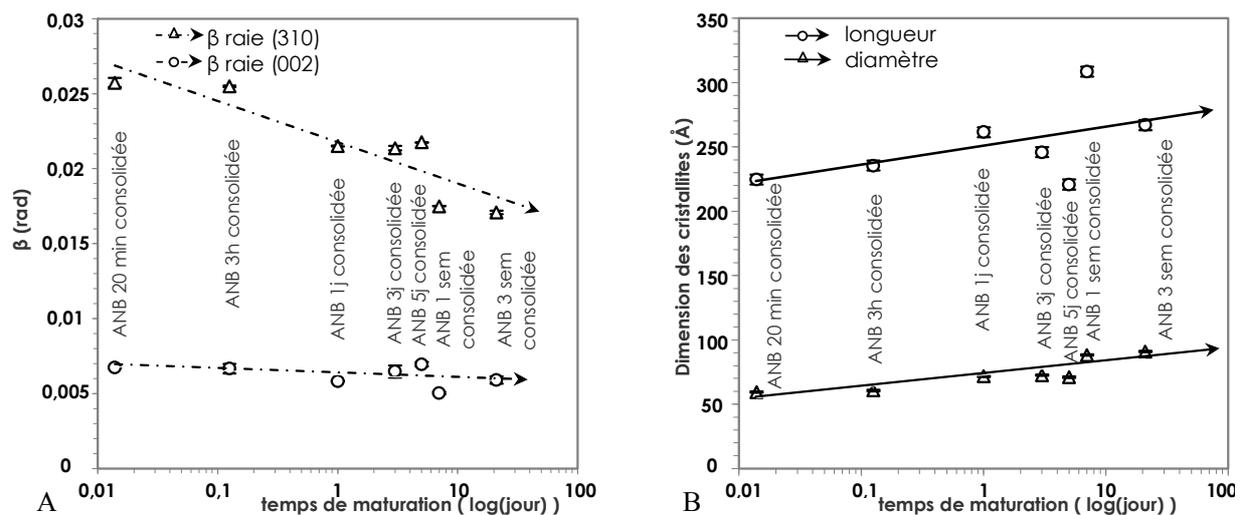


Figure 58. Evolution de la FWHM des raies (A) et de la taille des cristallites selon le modèle de Scherrer (B) après traitement SPS

L'évolution croissante de la cristallinité en fonction du temps de maturation est toujours visible après traitement *SPS*, mais le processus de frittage l'amplifie. Par exemple pour la raie (310), la FWHM (sur le profil des raies) varie entre 0,08 et 0,03 rad dans le cas des ANB maturées (poudres initiales), tandis qu'elle varie entre 0,025 et 0,02 rad après consolidation.

Nous avons vu précédemment, dans le cas des ANB maturées, avant consolidation, que la contribution des microcontraintes dans la largeur des raies de diffraction n'était pas à négliger. Après consolidation, la taille nanométrique des cristallites est conservée, et les diffractogrammes correspondent encore à des apatites faiblement cristallisées, ce qui sous-entend l'existence d'un certain désordre à l'échelle des cristallites.

III.3.4. Evolution de la taille et du désordre cristallin, selon le modèle de Hosemann et Vogel

De la même façon que pour les ANB maturées, l'expression de Hosemann et Vogel (Equation (2), § II.3.1) a été utilisée pour suivre l'évolution du désordre cristallin des ANB maturées, après traitement *SPS*. Pour les mêmes raisons que précédemment, les raies (002) à $2\theta \approx 25,88^\circ$, (004) à $2\theta \approx 53,22^\circ$, (006) à $2\theta \approx 84,43^\circ$ ont été étudiées.

Rappel : Selon la formule de Hosemann et Vogel (Equation (2), § II.3.1, Chapitre II), la largeur à mi-hauteur corrigée (β^*) s'exprime selon deux termes : un lié à la taille des cristallites, et l'autre lié au désordre cristallin. L'évolution de β^* en fonction de m^2 peut être représentée par une droite de la forme « $\beta^* = a.m^2 + b$ » où l'ordonnée à l'origine "b" est inversement proportionnelle à la taille des cristallites dans cette direction, et la pente "a" est fonction du paramètre g de distorsion.

La Figure 59 montre quelques exemples de régression linéaire $\beta^* = f(m^2)$ obtenues pour la famille de plan (00 l). Les coefficients de corrélation sont égaux à 0,99775, 0,99988, 0,99982 et 0,99368 respectivement pour les échantillons consolidés ANB_{20 min}, ANB_{3h}, ANB_{1j} et ANB_{5j}.

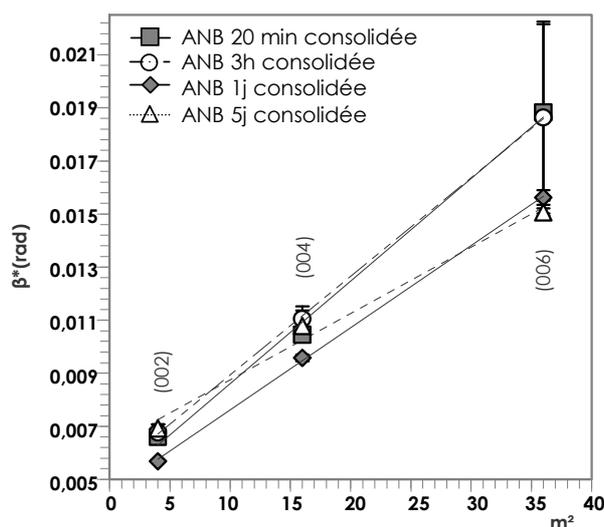


Figure 59. Droites $\beta^* = f(m^2)$ correspondant aux plans (004), pour quelques ANB consolidées

La contribution de chacun des deux termes “a” et “b” à la valeur de β^* est reportée dans le Tableau 36. Les valeurs obtenues permettent de distinguer deux catégories d'échantillons consolidés.

→ Pour les échantillons consolidés après une durée de maturation initiale entre 20 minutes et 1 jour (ANB_{20 min}, ANB_{3h} et ANB_{1j}), les valeurs des contributions sont du même ordre de grandeur que celles calculées sur les poudres avant consolidation : le phénomène de désordre cristallin n'est pas négligeable, même aux faibles angles où le terme “a” représente entre 20 et 30 % de la valeur de β^* . Dans le cas de ces échantillons, il semblerait que l'importance de la couche hydratée (Figure 53B, § III.1.3.b) ait un impact très important sur le désordre et masque ou inhibe l'influence du traitement SPS sur l'organisation des cristallites au sein de l'échantillon. La contribution de la couche hydratée sur la diffraction des RX apparaît très importante pour les maturations inférieures à 1 jour.

→ Pour les échantillons consolidés après une durée de maturation initiale d'au moins 3 jours (ANB_{3j}, ANB_{5j}, ANB_{1sem} et ANB_{3sem}), la contribution du terme “a” est très faible aux faibles angles (moins de 10 %). Dans le cas par exemple de la raie (002), sa largeur β^* est essentiellement due à la taille des cristallites ($b \approx 95\%$ de β^*). En effet, au-delà de 3 jours de maturation, les grains sont beaucoup mieux formés et ont eu davantage le temps de se structurer.

Tableau 36. Equation de droite $\beta^* = f(m^2)$ sous la forme $\beta^* = a.m^2 + b$ pour chaque ANB consolidée : contribution des termes a et b à la valeur de β^*

temps de maturation	$a = \frac{\pi^2 \frac{g_{hkl}^2}{d_{hkl}}}{\text{Contribution à } \beta^*}$			$b = \frac{1}{L_{hkl}}$		
	raie (002)	raie (004)	raie (006)	raie (002)	raie (004)	raie (006)
20 minutes	28 %	55 %	75 %	72 %	46 %	25 %
3 heures	22 %	52 %	72 %	79 %	48 %	29 %
1 jour	21 %	53 %	71 %	79 %	47 %	29 %
3 jours	7 %	36 %	51 %	94 %	64 %	48 %
5 jours	10 %	42 %	59 %	90 %	58 %	42 %
1 semaine	3 %	44 %	56 %	97 %	56 %	44 %
3 semaines	4 %	40 %	52 %	96 %	61 %	48 %

La Figure 60A confirme que le traitement SPS a une influence sur l'organisation interne des cristallites. Tandis qu'avant consolidation, le paramètre de distorsion g_{hkl} varie entre $15,5.10^{-3}$ (ANB maturée 20 min) et $8,5.10^{-3}$ (ANB maturée 3 semaines), il est divisé par un facteur 1000 après consolidation (Figure 23, § II.3.1, Chapitre II). Cela indique une amélioration de l'état cristallin qui tend vers celui d'une apatite bien cristallisée (sans l'atteindre).

Même si les conditions de température sont relativement basses et de courte durée pour l'obtention d'une céramique ($T_{MAX} = 150^\circ\text{C}$ pendant 13 min), l'échantillon final est un matériau cohésif. Il y a donc eu frittage, ce qui suggère une croissance cristalline possible. La Figure 60B compare les longueurs des cristallites calculées selon le modèle de Scherrer ou selon le modèle de Hosemann et Vogel. L'évolution de la longueur est différente d'un modèle à l'autre. Tandis que les cristallites semblent s'allonger selon le modèle de Scherrer, le modèle de Hosemann et Vogel montre une diminution de la taille des cristallites avec l'avancement de l'état de maturation de l'ANB initiale. Bien que le modèle de Hosemann et Vogel ne tienne pas compte de l'orientation préférentielle plausible des cristallites au sein des grains, la prise en compte du désordre cristallin a donc une incidence importante sur l'estimation de la longueur des cristallites (le modèle de Hosemann et Vogel menant à des résultats moins approximatifs que celui de Scherrer).

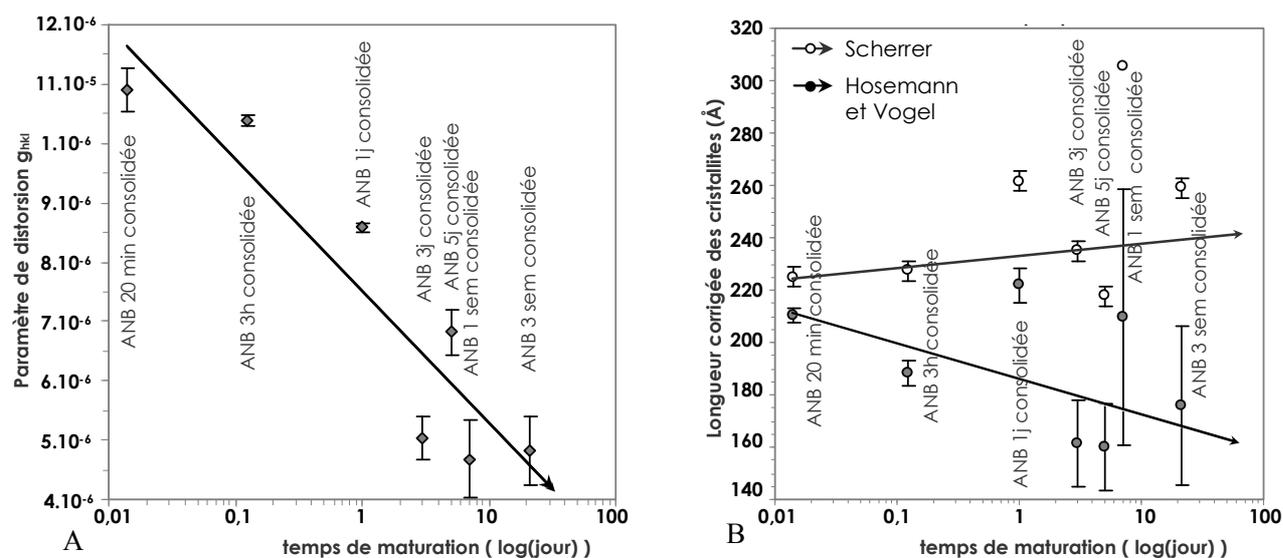


Figure 60. Variation du paramètre de distorsion g_{hkl} calculé à partir du modèle de Hosemann et Vogel (A) et évolution de la longueur des cristallites selon les deux modèles (B) en fonction du temps de maturation initial de l'ANB consolidée

En étudiant les valeurs plus en détail, deux phénomènes se distinguent : tandis que la longueur des cristallites est plus importante, pour l'ANB_{20 min}, après consolidation qu'avant, la tendance est inversée pour les ANB consolidées dont le temps de maturation est supérieur à 3 jours (Tableau 37, Figure 61).

Tableau 37. Comparaison des longueurs des cristallites (Å), obtenues selon le modèle de Hosemann et Vogel, dans les ANB avant et après traitement SPS, en fonction du temps de maturation

Temps de maturation	Longueur des cristallites (Å)	
	avant traitement SPS	après traitement SPS
20 minutes	119 Å	210 Å
3 heures	157 Å	188 Å
1 jour	172 Å	222 Å
3 jours	200 Å	161 Å
5 jours	200 Å	160 Å
1 semaine	291 Å	210 Å
3 semaines	263 Å	176 Å

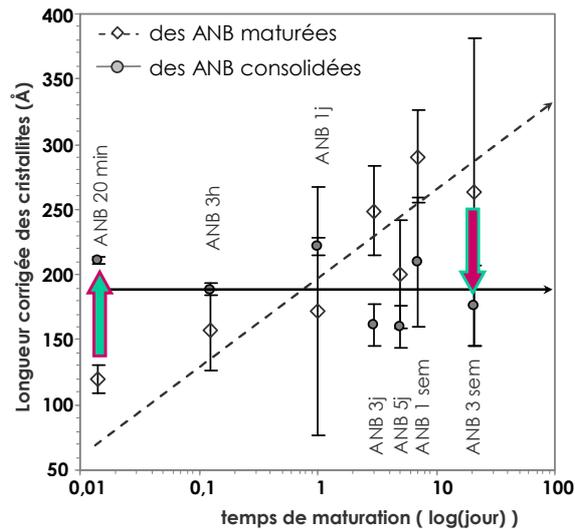


Figure 61. Comparaison de la longueur des cristallites d'ANB avec différents états de maturation, avant et après frittage par SPS, calculée à partir du modèle de Hoseman et Vogel [Hosemann1962, Vogel1970]

Pour les temps de maturation courts (≤ 1 jour), la diminution résulte de la croissance cristalline pendant le frittage. En revanche, au-delà de 1 jour de maturation, la longueur des cristallites est plus courte après le frittage par SPS. Deux hypothèses peuvent être avancées :

(1) Nous avons constaté précédemment (§ III.3.1), que l'axe « c » des cristallites s'oriente de moins en moins parallèlement à la surface (I_{tex} augmente) lorsque l'état de maturation de l'ANB est plus important. Sous l'effet de la pression appliquée pendant le frittage (100 MPa), de nombreuses zones de compression se créent et fragilisent les cristallites jusqu'à induire leur rupture dans le sens de la longueur. Ce phénomène, déjà observé lors du frittage sous charge de composites à fibres, conforterait l'idée d'une organisation plus grande des cristallites lorsque le temps de maturation est plus long.

(2) La diminution peut aussi s'expliquer par une réaction de dissolution / précipitation en réponse à la pression mécanique appliquée pendant le traitement SPS (100 MPa). Il y a alors diffusion de matière depuis les extrémités des cristallites vers leur centre. L'exploitation des données ne nous permet pas de corroborer cette hypothèse en confirmant l'élargissement des cristallites au détriment de la diminution de leur longueur.

Etant donné la valeur très élevée de la pression mécanique pendant le frittage par SPS, la coexistence des deux phénomènes est envisageable.

III.3.5. Evaluation des paramètres de maille

Tandis qu'avant le traitement *SPS*, le paramètre « a » évolue entre 9,47 Å (ANB maturée 20 min) et 9,45 Å (ANB maturée 5j), la Figure 62A montre qu'après consolidation, le paramètre « a » semble globalement diminuer et tendre lentement vers la valeur dans l'HA stœchiométrique, lorsque le temps initial de maturation est plus long. Le paramètre « c » semble globalement augmenter vers la valeur dans l'HA stœchiométrique. Le volume de la maille de l'échantillon consolidé est plus faible qu'avant le traitement *SPS* (Figure 62B), et dans l'ensemble, il se rapproche lentement du volume de la maille d'HA stœchiométrique. Cela traduit ici aussi une évolution de la cristallinité après frittage par traitement *SPS*.

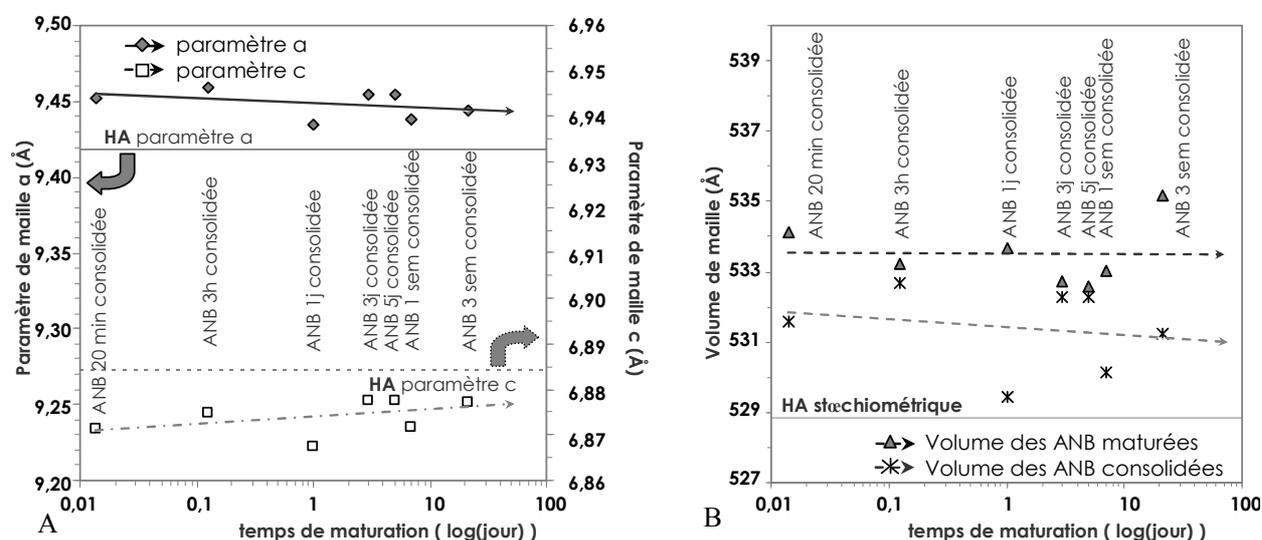


Figure 62. Paramètres de maille a et c (A) et volume de maille des ANB avant et après consolidation (B) en fonction du temps de maturation, comparés aux données de l'HA stœchiométrique selon la fiche ICDD-PDF 09-0432

III.4. La vérification du rapport molaire Ca/P après traitement *SPS*

Dans la suite de la caractérisation physico-chimique réalisée sur les échantillons consolidés, seul le cœur des échantillons a été utilisé afin de prévenir au maximum la présence éventuelle des phases cristallines secondaires.

Les dosages chimiques des ions calcium et orthophosphate, réalisés sur les poudres d'ANB maturées, ont montré leur fiabilité (Chapitre II). Nous avons procédé de même sur les échantillons après traitement *SPS*.

Les ions Ca^{2+} ont été dosés par complexométrie, et les ions PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} , dosés ensemble ou séparément, selon les protocoles décrits dans l'Annexe. Le dosage des différentes espèces ioniques conduit à la détermination du rapport molaire Ca/P.

Le Tableau 38 permet de comparer les rapports molaires Ca/P des ANB avant et après traitement *SPS*. Les rapports molaires Ca/P sont du même ordre, avant et après traitement *SPS*, pour un même état de maturation.

Tableau 38. Rapports molaires Ca/P des ANB consolidés, comparés aux rapports des ANB maturées, avant traitement *SPS*

Temps de maturation	Rapport molaire Ca/P ($\pm 1\%$)	
	ANB maturée	ANB consolidée
20 minutes	1,43	1,36
3 heures	1,42	1,40
1 jour	1,44	1,42
3 jours	1,48	1,46
5 jours	1,49	1,48
1 semaine	1,49	1,49
3 semaines	1,54	1,53

Rappelons que les diffractogrammes des surfaces des échantillons consolidés (Figure 55) montrent la présence de phases cristallines secondaires parasites, notamment de monétite jusqu'à l'ANB_{1j}.

En considérant l'absence de monétite, il est possible, pour chaque ANB après traitement *SPS*, de représenter la proportion d'ions PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} présents dans une maille d'apatite avec 6

sites XO_4^{3-} (Figure 63). Après comme avant consolidation (Figure 27), les ANB contiennent majoritairement des ions PO_4^{3-} . La proportion d'ions HPO_4^{2-} diminue au profit des ions PO_4^{3-} en fonction du temps de maturation initiale. Il semble cependant que le taux d'ions PO_4^{3-} après traitement *SPS* soit légèrement plus faible qu'avant le traitement, principalement pour les maturations 20min à 3j (Tableau 39).

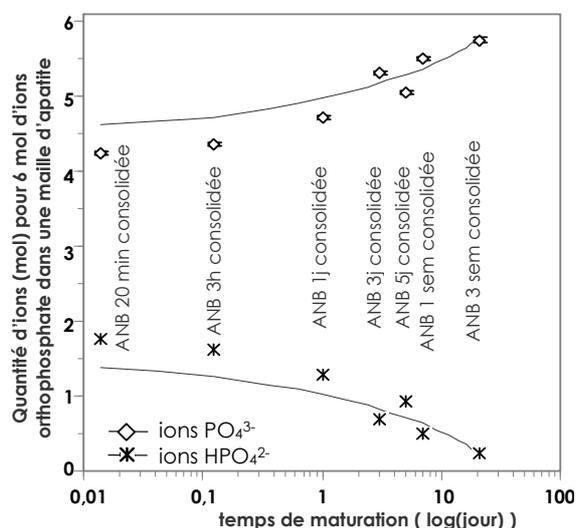


Figure 63. Dosage des ions orthophosphate PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} dans les différentes ANB consolidées

A l'issue des dosages chimiques, il nous est possible d'identifier en partie la composition chimique des différentes ANB consolidées (Tableau 39).

Tableau 39. Composition chimique partielle des ANB consolidées

Temps de maturation	Rapport molaire Ca/P	En nombre de moles par unité formulaire d'apatite (hydratée)		
		Ca^{2+}	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}
20 minutes	1,36	8,18	4,24 (<)	1,76 (>)
3 h	1,40	8,42	4,37 (<)	1,63 (>)
1 jour	1,42	8,49	4,71 (<)	1,29 (>)
3 jours	1,46	8,76	5,31 (<)	0,69 (>)
5 jours	1,48	8,87	5,06 (≈)	0,94 (≈)
1 semaine	1,49	8,95	5,50 (>)	0,50 (<)
3 semaines	1,53	9,16	5,75 (>)	0,25 (<)

En revanche, deux situations se distinguent pour les ions phosphate :

→ Avant 5 jours de maturation, la quantité d'ions PO_4^{3-} est moins importante que dans les ANB avant consolidation, et inversement pour la quantité d'ions HPO_4^{2-} .

→ Pour l'ANB maturée 5 jours, les valeurs sont équivalentes avant et après traitement SPS.

→ Puis pour les temps de maturation supérieurs à 5 jours, la quantité d'ions PO_4^{3-} devient plus importante dans les ANB consolidées que dans les ANB avant la consolidation.

Il est envisageable que ce changement à 1 et 3 semaines ait un lien avec le passage du rapport molaire Ca/P au dessus de 1,5, la valeur seuil correspondant à la composition du phosphate tricalcique stœchiométrique.

Nous essaierons de proposer ultérieurement une explication à cette différence (§ III.6.2.b).

III.5. Les analyses thermiques

Le comportement thermique des différentes ANB consolidées a été suivi par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse différentielle (ATD) réalisées sous air sur un appareillage LABSYS evo, Setaram. Les creusets de 500 μL permettent une analyse fine de l'évolution thermogravimétrique des échantillons avec une précision de 0,2 μg . Bien que l'instrument soit différent entre l'analyse réalisée sur les poudres initiales et les échantillons consolidés, les conditions d'analyses sont rigoureusement identiques (II.3.3).

La Figure 65 montre les courbes d'analyses thermiques réalisées sur les ANB consolidées. Plusieurs pertes de masse sont observables sur les courbes ATG (Figure 65A). Alors que 3 pertes de masse, correspondant à des départs de molécules d'eau, étaient identifiables pour les ANB maturées (Δm_1 entre 25 et 300°C : eau physisorbée + eau de la couche hydratée, Δm_2 entre 300 et 650°C : réaction de condensation des ions HPO_4^{2-} en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ et Δm_3 entre 650 et 750°C : réaction des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ avec les ions OH^-), les intervalles ne sont plus aussi distincts pour les ANB consolidées. L'observation de la dérivée 1^{ère} des courbes ATG (Figure 65B) permet de distinguer un premier domaine de température noté I, inférieur à 200°C et un domaine, noté IV, à température supérieure à 650°C. Ils se distinguent par des cinétiques de pertes de masse distinctes. Entre ces deux températures, les courbes d'ATD (Figure 65C)

permettent de séparer les domaines notés II (entre 200 et 350°C) et III (entre 350 et 650°C) pour lesquels les différentes pertes se chevauchent. Ainsi le premier domaine de température est perturbé par le domaine II à partir de 200°C et ne permet donc pas de quantifier l'eau éliminée de la couche hydratée.

Isoler et quantifier les pertes d'eau associées à l'élimination de l'eau de la couche hydratée et à la réaction de condensation des ions HPO_4^{2-} en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ sur les courbes ATG des ANB consolidées est discutable étant donné la présence du domaine II.

Quelle que soit l'origine de la perte d'eau, la réaction est endothermique, or dans le domaine II, des réactions exothermiques sont identifiées sur les courbes ATD (Figure 65C). La gamme de température pourrait correspondre à l'élimination de résidus azotés. L'hypothèse serait qu'ils proviennent des contre-ions des réactifs de synthèse qui auraient été mal éliminés pendant le rinçage.

Des analyses spectroscopiques IR ont été réalisées pour tenter d'identifier l'origine de la réaction exothermique (présentées au § III.6.1).

La perte de masse Δm_{IV} associée au domaine IV dans les ANB après traitement *SPS*, augmente avec l'état de maturation initial de l'ANB (Figure 64). Elle correspond à la transformation des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en ions PO_4^{3-} par réaction des ions OH^- en présence, de plus en plus nombreux lorsque le temps de maturation augmente (Figure 32, § II.3.4.b, Chapitre II).

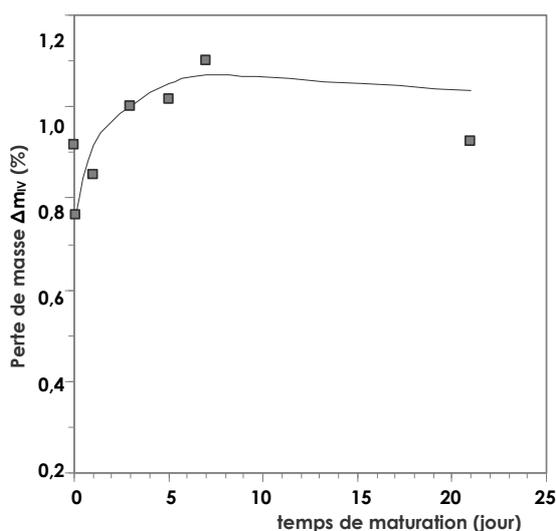


Figure 64. Courbe de perte (TG) de masse du domaine IV, en fonction de l'état de maturation des ANB consolidées

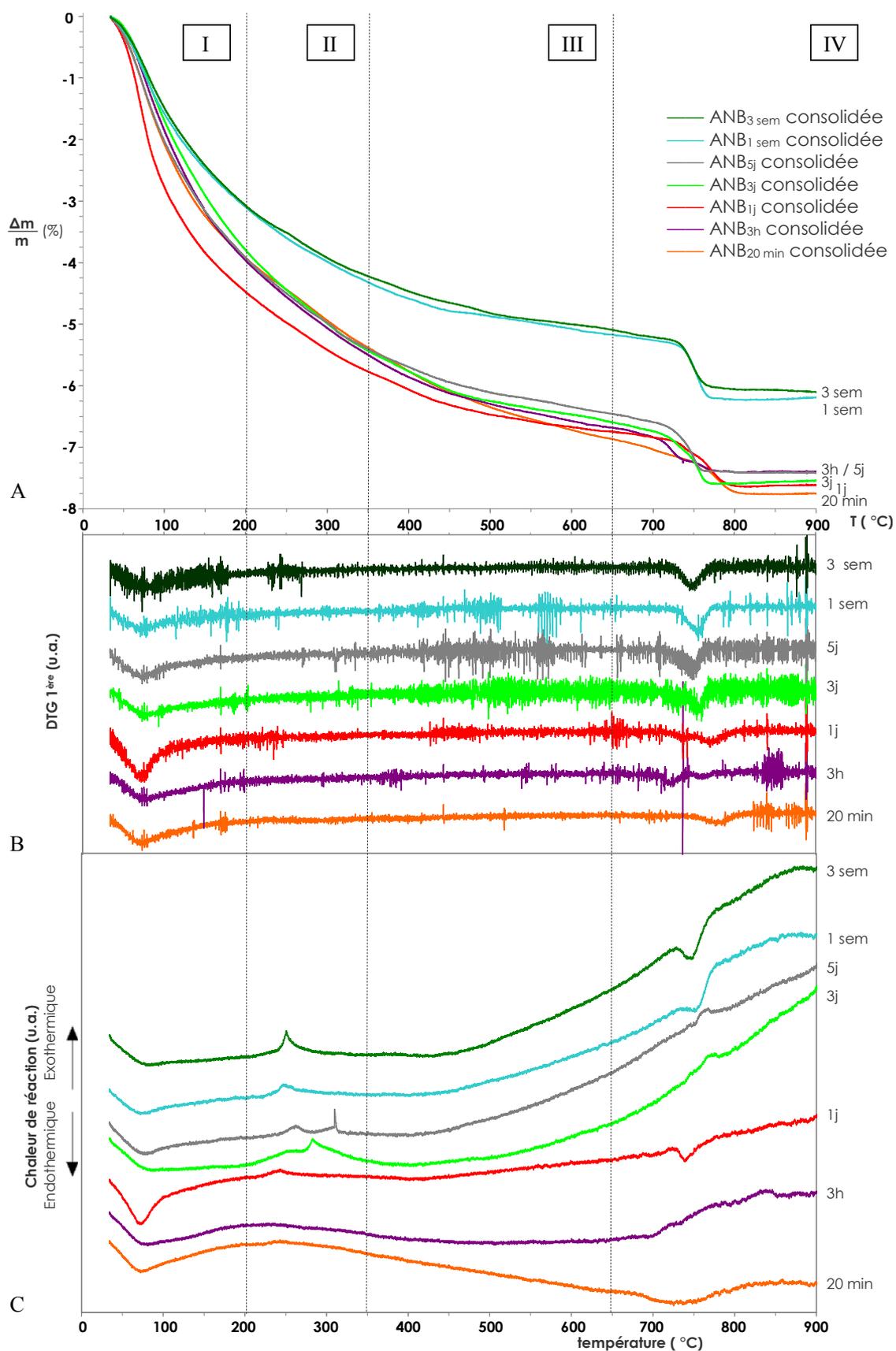


Figure 65. Courbes thermogravimétriques (TG) (A), dérivées des courbes TG (DTG 1^{ère}) (B) et courbes d'analyses thermiques différentielles (ATD) (C) des différentes ANB consolidées

III.6. La spectroscopie vibrationnelle FTIR

Les spectres infrarouge (FTIR) des poudres ont été enregistrés en transmission à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer, Spectrum One. Les analyses ont été réalisées dans la gamme de nombres d'onde entre 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Des pastilles de KBr sont préparées de la même façon que dans le protocole décrit au Chapitre II, § II.3.4.b.

III.6.1. Etude des échantillons consolidés - suivi de la décomposition thermique

En vue de donner un début d'explication au comportement exothermique, inattendu, observé par ATD (Figure 65C), les échantillons consolidés ont été calcinés à différentes températures (350°C, 600°C et 900°C), sous air, avec une montée en température (2,5°C/min) identique à celle appliquée pour l'analyse thermique décrite précédemment (§ III.5). Les températures de calcination ont été choisies en fonction des domaines de température observés sur les courbes d'analyse thermique TG, DTG 1^{ère} et ATD (Figure 65). Les échantillons d'ANB consolidés, puis calcinés à différentes températures, ont ensuite été analysés par spectroscopie FTIR (exemple de l'ANB_{3j} consolidée sur la Figure 66).

Avant calcination, le spectre FTIR (Figure 66) de l'ANB consolidée montre les mêmes bandes d'absorption caractéristiques des apatites phosphocalciques que la poudre initiale d'ANB mûrée (Chapitre II, § II.3.4.b).

La coloration orange-brunâtre observée après calcination à 600°C ainsi que le(s) pic(s) exothermique(s) identifiés par ATD vers 300°C, nous a conduit à rechercher par analyse FTIR d'éventuelles traces de résidus azotés provenant de la synthèse (Figure 66).

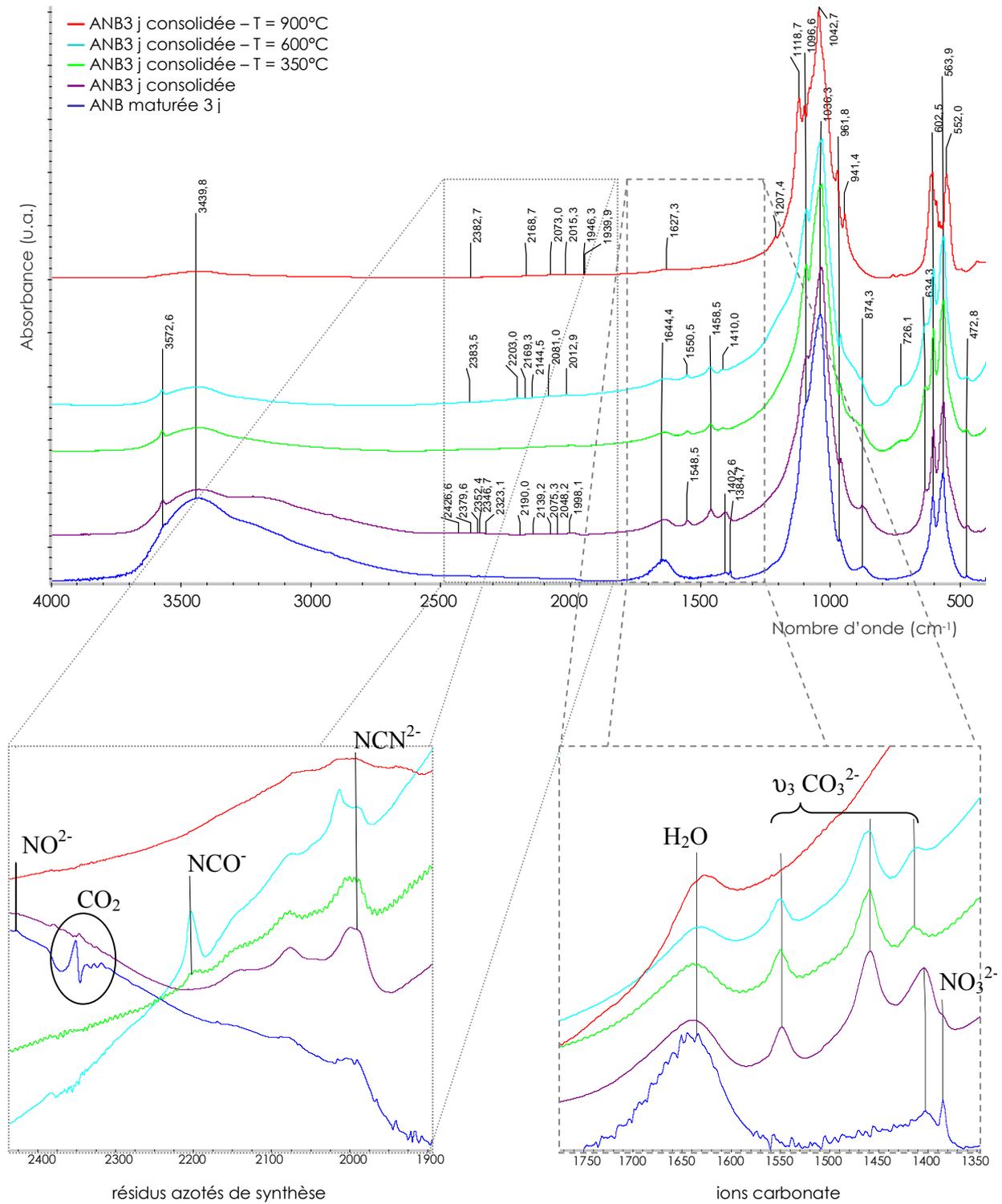


Figure 66. Exemple du spectre FTIR de l'ANB maturée 3 jours, avant et après traitement SPS, puis après calcination à 350°C, 600°C et 900°C (2,5°C/min)

Jusqu'à 600°C, le spectre FTIR est caractéristique des apatites phosphocalciques. Après calcination à 900°C, le spectre correspond à celui du β-TCP. En effet, nous avons vu

précédemment (Tableau 14) que l'ANB maturée 3j, se décompose majoritairement en phosphate tricalcique β .

En zoomant dans la région spectrale entre 1350 et 2500 cm^{-1} , il y a possibilité d'identifier différentes espèces ioniques supplémentaires :

→ des ions carbonate présents dans l'ANB consolidée et après calcination jusqu'à 600°C (bande $\nu_3\text{CO}_3$ entre 1350 et 1750 cm^{-1}),

→ d'infimes traces de résidus azotés :

- NO^{2-} à 2426 cm^{-1} , visible dans l'ANB maturée, avant et après traitement *SPS*;
- NCO^- à 2203 cm^{-1} visible après calcination à 350°C et 600°C ; et
- NCN^{2-} à 2013 cm^{-1} visible sur le spectre de l'ANB consolidée et après calcination (quelle que soit la température).

Il est probable que, aussi faibles qu'elles soient, les traces de dérivés azotés viennent perturber les pertes de masse identifiées par ATG. Une analyse TG couplée à de la spectrométrie de masse permettrait probablement d'identifier les produits de décomposition. Ce travail n'a pas pu être réalisé dans les temps pour une question d'indisponibilité d'équipement, et fera l'objet d'une étude ultérieure.

III.6.2. L'évolution des espèces ioniques dans les ANB après consolidation par *SPS*

La région spectrale autour de la bande de vibration ν_4 des phosphates a été décomposée selon la même méthode que celle mise en place dans le chapitre précédent avec les poudres initiales d'ANB maturées (§ II.3.4) :

La décomposition mathématique est réalisée entre 800 et 400 cm^{-1} (Figure 32, § II.3.4.b, Chapitre II) car la $\nu_2\text{PO}_4^{3-}$ ne peut pas être dissociée du massif de bandes formé par la $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$. La $\nu_{\text{L}}\text{OH}^-$ est également incluse dans la décomposition mathématique car elle se juxtapose à la $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$.

Afin de comparer les teneurs des différentes espèces ioniques en fonction des échantillons, l'intensité (= Aire) de chaque bande de décomposition est divisée par la somme des intensités des bandes qui constituent la $\nu_4\text{PO}_4$. Les intensités relatives de chaque bande ainsi calculées peuvent ensuite être comparées entre bandes d'un même spectre ou d'un autre.

La loi de Fisher – Snedecor a été utilisée (test ANOVA) afin d'évaluer dans un premier temps l'évolution des différentes espèces ioniques en fonction de l'état de maturation des ANB consolidées, puis de comparer la présence des différentes espèces ioniques avant et après consolidation. Le niveau de différence significative est fixé pour $p > 0,05$.

III.6.2.a. Evolution des différentes espèces ioniques en fonction de l'état de maturation initial

Nous avons vu précédemment (§ II.3.4.b), que lorsque le temps de maturation des ANB augmente, la quantité relative d'espèces non-apatitiques diminue. Ces espèces chimiques sont caractéristiques de la présence de la couche hydratée. L'enjeu de la consolidation des ANB selon le procédé *SPS*, est de maintenir l'existence de la couche hydratée qui confère aux ANB leur grande réactivité de surface. La Figure 67 met en évidence l'évolution de différentes espèces ioniques après traitement *SPS*, en fonction de la maturation initiale des ANB :

→ Les environnements non-apatitiques (Figure 67A)

La quantité relative de l'ensemble des espèces non-apatitiques (ions PO_4^{3-} et HPO_4^{2-}) diminue lorsque les ANB consolidées ont une maturation initiale plus longue. Cette évolution n'est pas liée au traitement *SPS*. La même variation est observée dans les ANB initiales et confirme que les ANB, avant et/ou après traitement *SPS*, tendent vers une structure plus stable, exempte de couche hydratée. Cependant, l'information essentielle de la Figure 67A est la présence de la quantité relative importante des espèces non-apatitiques, même dans le cas de l'ANB_{3sem} consolidée où 13 % des ions phosphate sont non-apatitiques. La présence d'une couche hydratée dans toutes les ANB consolidées est ainsi attestée.

Dans la couche hydratée, quel que soit l'état de maturation initiale de l'ANB consolidée, les ions phosphate sont majoritairement sous forme d'ions HPO_4^{2-} non-ap, avec une teneur supérieure à 92 % des ions orthophosphate non-apatitiques présents. Etant donnée la

prédominance des ions HPO_4^{2-} non-apatitiques par rapport aux ions PO_4^{3-} non-apatitiques, l'évolution de l'ensemble des espèces non-apatitiques suit la diminution des ions HPO_4^{2-} non-apatitiques.

Ces derniers varient de 34 % à 13 % entre l'ANB_{20 min} et l'ANB_{3sem}. La teneur relative en espèces non-apatitiques dans l'ANB_{3sem} représente, approximativement, à peine plus d'1/3 des espèces non-apatitiques présentes dans l'ANB_{20 min}.

A l'inverse, la teneur en ions PO_4^{3-} non-apatitiques, de 2,5 % dans l'ANB_{20 min}, présente une diminution significative pour quasi-complètement disparaître dans l'ANB_{3 sem} (≈ 1 %).

→ Les ions hydrogénophosphate (Figure 67B)

La teneur globale en ions HPO_4^{2-} (non-ap & ap) diminue lorsque l'ANB consolidée a un état de maturation initiale plus long. Ces observations concordent avec les dosages chimiques des différents ions phosphate (Figure 63 et Tableau 39, § III.4).

Parmi la totalité des ions HPO_4^{2-} (non-ap & ap), 91 % sont non-apatitiques dans l'ANB_{20 min}, et seulement 64 % dans l'ANB_{3sem}. Tandis que la teneur en ions HPO_4^{2-} non-apatitiques diminue avec le temps de maturation initial de l'ANB consolidée, la teneur en ions HPO_4^{2-} apatitiques augmente très lentement, mais de façon significative entre l'ANB_{20 min} et l'ANB_{5 jours}, puis est doublée à partir de l'ANB_{1sem}.

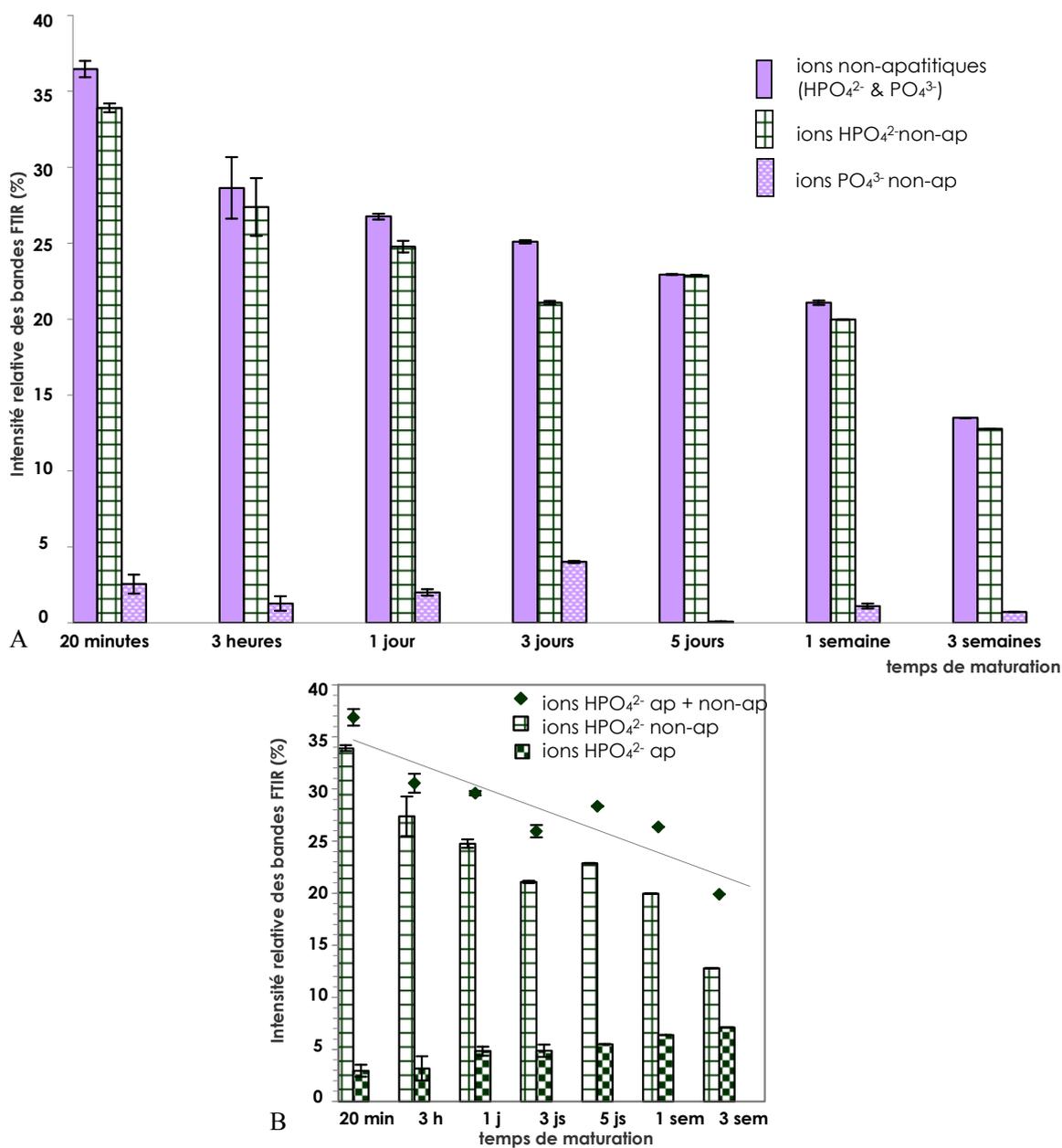


Figure 67. Suivi par FTIR de l'évolution des espèces non-apatitiques (A) et des différents ions HPO_4^{2-} apatitiques et non-apatitiques (B) après traitement SPS

Ainsi, après traitement SPS, et quel que soit l'état de maturation de l'ANB, les ions hydrogénophosphate sont majoritairement présents dans la couche hydratée, comme avant consolidation (Figure 33, § II.3.4.b).

III.6.2.b. Evolution des espèces chimiques pendant le traitement SPS

Afin de mieux comprendre l'évolution de la teneur des différentes espèces ioniques, comparons les variations dues au traitement *SPS* lui-même.

Il a été mis en évidence dans le paragraphe précédent que la teneur en espèces ioniques caractéristiques de la présence de la couche hydratée est relativement importante après le traitement *SPS*. La Figure 68 détaille l'effet du traitement sur la teneur en ions PO_4^{3-} non-apatitiques (Figure 68A) et la teneur en ions HPO_4^{2-} non-apatitiques (Figure 68B).

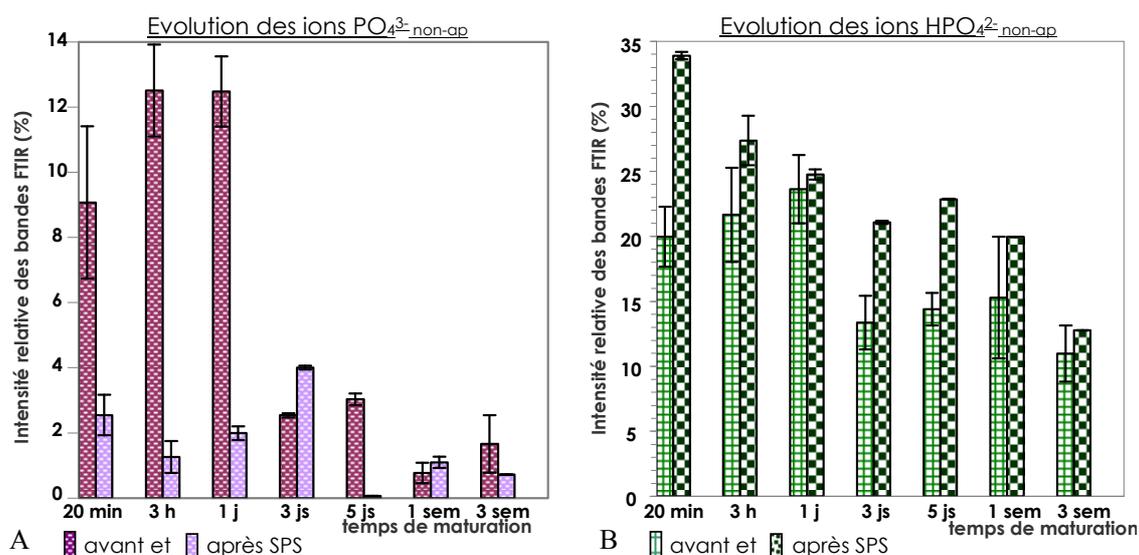


Figure 68. Comparaison avant et après traitement *SPS* des espèces ioniques PO_4^{3-} non-apatitiques (A) et HPO_4^{2-} non-apatitiques (B), contenues dans la couche hydratée

→ Les ions PO_4^{3-} non-apatitiques

Globalement, la teneur en ions PO_4^{3-} non-apatitiques chute de façon significative au cours du frittage (excepté pour l' ANB_{3j} et l' $\text{ANB}_{1\text{sem}}$ où la teneur augmente de façon significative, et pour l' $\text{ANB}_{3\text{sem}}$, où elle n'est pas significativement différente).

→ Les ions HPO_4^{2-} non-apatitiques

A l'inverse de l'évolution des ions PO_4^{3-} non-apatitiques au cours du traitement *SPS*, la teneur en ions HPO_4^{2-} non-apatitiques augmente de façon significative pendant le traitement, excepté pour les maturations 1 jour et 3 semaines, pour lesquelles l'augmentation n'est pas statistiquement significative.

La Figure 69 montre les évolutions de la globalité des espèces ioniques (apatitiques et non-apatitiques confondues), au cours du traitement *SPS*.

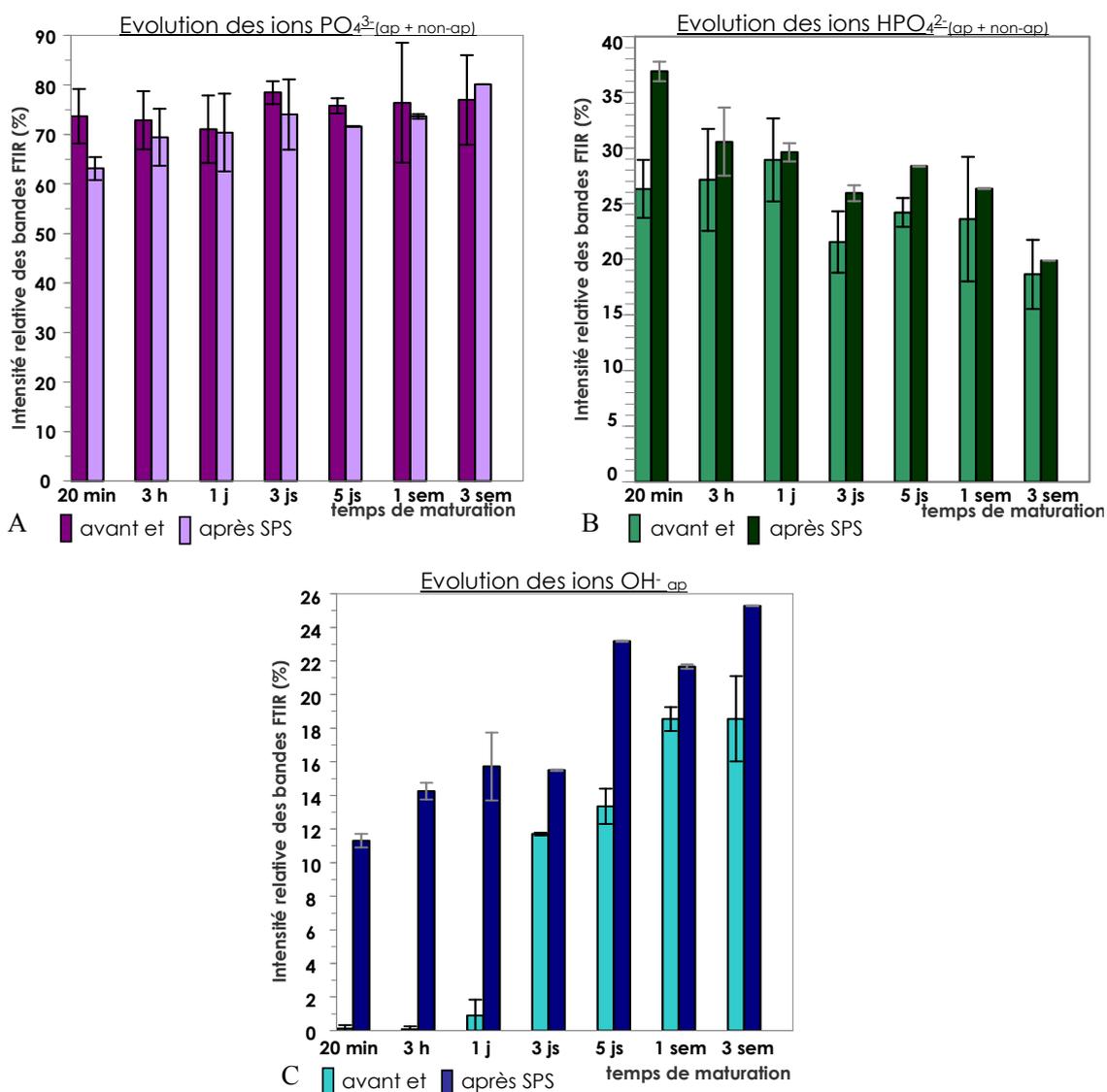


Figure 69. Comparaison avant et après traitement *SPS* des espèces ioniques PO_4^{3-} (ap + non-ap) (A), HPO_4^{2-} (ap + non-ap) (B) OH^- ap (C)

→ Les ions PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} (apatitiques et non-apatitiques)

Globalement, quel que soit l'état de maturation initiale de l'ANB, au cours du traitement, les ions PO_4^{3-} tot diminuent tandis que les ions HPO_4^{2-} tot augmentent. Notons cependant que certaines différences (maturations 1 jour, 1 semaine et 3 semaines) ne sont pas statistiquement significatives.

L'ensemble des résultats de décomposition des spectres IR sont en accord avec les quantités d'ions PO_4^{3-} tot et HPO_4^{2-} tot dosés.

→ Les ions OH^- apatitiques

La teneur en ions OH^- augmente de façon significative avec la maturation, avant et après consolidation (Figure 69C). De plus, cette teneur est importante dans les ANB consolidées, quel que soit le temps de maturation considéré. Cette observation est d'autant plus surprenante entre les maturations 20 minutes et 1 jour car les ions OH^- étaient quasiment absents (ANB maturée 20min et 3h), ou en faible quantité (ANB maturée 1 jour) dans les poudres initiales.

Une hypothèse serait envisageable pour expliquer en partie les deux phénomènes : disparition des ions PO_4^{3-} non-ap et augmentation simultanée de la teneur en ions HPO_4^{2-} non-ap. Rappelons qu'une cristallite d'ANB est formée d'un cœur apatitique « enrobé » dans une couche phosphocalcique hydratée (Figure 10, § I.1.5.b, Chapitre I). Le procédé *SPS* peut, de façon plausible, induire, à la surface du cœur apatitique ou à l'interface « cœur apatitique / couche hydratée », la protonation d'ions PO_4^{3-} en présence de l'eau de la couche hydratée. Ainsi, une partie des ions HPO_4^{2-} non-ap se reformerait.

Les 3 évolutions ioniques globales au cours du traitement *SPS* (diminution de la teneur en ions PO_4^{3-} tot et augmentations simultanées des teneurs en ions HPO_4^{2-} tot et OH^-) viennent conforter cette hypothèse qui peut alors être décrite par une réaction d'hydrolyse interne selon l'Equation (4).



Cette réaction rappelle la réaction d'hydrolyse suggérée par Heughebaert lors du phénomène de cristallisation de l'apatite lors de la synthèse par précipitation [Heughebaert1977]. Ainsi, une réaction d'hydrolyse interne suivant l'Equation (4) met en évidence une modification partielle de la composition chimique des ANB pendant le procédé *SPS*.

Néanmoins, il est possible que cette réaction (Equation (4)) n'explique pas à elle seule tous les phénomènes qui font varier les teneurs en ions PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} et/ou OH^- pendant le traitement *SPS*. En effet, la teneur relative en ions OH^- est significativement plus élevée après le traitement *SPS* (en accord avec l'Equation (4)).

L'augmentation de l'hydroxylation des ANB, au cours du traitement SPS, et/ou en fonction de l'état de maturation initial de l'ANB va dans le sens de l'augmentation de l'état de cristallinité déjà mis en évidence par diffraction des RX (§ **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

La teneur relative en ions OH^- , suivie par FTIR, ne peut pas être comparée de façon quantitative à la teneur en ions HPO_4^{2-} tot pour chaque ANB consolidée. Les résultats de décompositions FTIR montrent que la teneur en ions est bien plus élevée après consolidation, pour chaque état de maturation, mais il est impossible, en l'état, d'affirmer quelle teneur molaire en ions HPO_4^{2-} tot ou OH^- est majoritaire l'une par rapport à l'autre. De plus, le rapport molaire Ca/P de chaque ANB est inchangé après consolidation (§ III.4). Par conséquent, dans la réaction de transformation des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en PO_4^{3-} conduisant à la perte de masse Δm_{IV} par ATG (§ III.5), nous ne pouvons pas à ce stade identifier l'espèce ionique qui limite la réaction.

III.7. Les mesures de densité

III.7.1.a. La densité apparente

Les échantillons consolidés sont mesurés à l'aide d'un pied à coulisse et pesés directement après le traitement SPS. La Figure 70A montre les pastilles obtenues par frittage SPS (avant élimination des résidus de papyex[®] inséré entre les parois du moule et l'échantillon) à masse égale. L'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de l'état de maturation de l'ANB est évidente. La densité apparente après SPS diminue lorsque la maturation initiale de l'ANB est plus longue (Figure 70B).

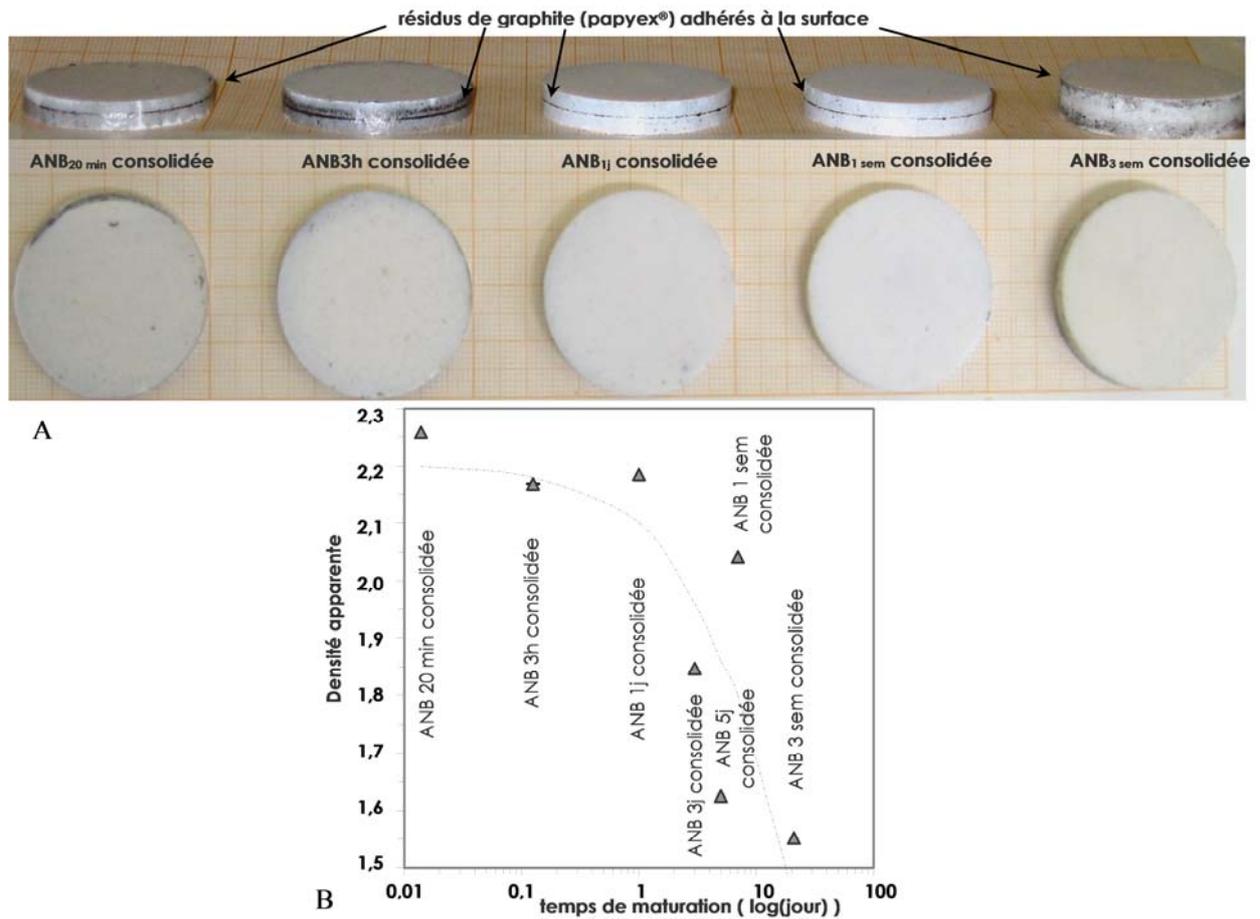


Figure 70. Photographies des échantillons consolidés (pastilles de $\varnothing 36$ mm) (A) et densité apparente des céramiques en fonction de l'état de maturation de l'ANB (B)

La densité théorique de l'HA stœchiométrique dense est de 3,156. La densité apparente de l'ANB_{20min} représente 71,5 % de la densité de l'HA, tandis que l'ANB_{3sem} n'en représente plus que 49,2 %. Certes le matériau contient de l'eau de densité inférieure, mais les écarts entre la densité de l'HA et celle des ANB consolidées suggèrent un taux de porosité important.

Alors que l'ensemble des biomatériaux de substitution osseuse possède une densité relativement élevée (supérieure à 2,6), la densité des ANB dans cette étude est voisine de celle de l'os cortical qui varie entre 1,6 et 2,1 (Tableau 4, § I.1.3.b, Chapitre I).

III.7.1.b. La densité par la méthode de pycnométrie

La poudre utilisée pour réaliser ces mesures est prélevée selon la même méthode que celle pour réaliser les diffractogrammes de RX sur le cœur des ANB consolidées (§ III.3.2). La masse volumique des poudres (ρ), obtenue après broyage du cœur des céramiques d'ANB, a été mesurée par pycnométrie à hélium à l'aide d'un appareillage Micromeritics AccuPyc 1330. Un calibrage de l'appareil est nécessaire avant chaque essai, puis la valeur pour chaque échantillon est établie à partir de 10 mesures successives. La méthode de pycnométrie à l'hélium permet de mesurer le volume de gaz (He) déplacé par une masse connue de poudre, ce qui permet de connaître la densité réelle du matériau.

Nous n'avons pas de valeur de comparaison avec les poudres d'ANB avant consolidation par SPS, car il n'est pas possible d'utiliser suffisamment de poudre pour permettre d'obtenir des valeurs physiquement acceptables (le volume maximal de la cellule de mesure de l'appareil étant insuffisant). La Figure 71A montre l'évolution de la densité vraie pour les différentes ANB consolidées.

A partir de la densité apparente et de la densité vraie, il est alors possible de calculer la compacité des différentes ANB, suivant l'Equation (5) :

$$\text{Equation (5)} \quad \text{Compacité} = \frac{\text{Densité apparente}}{\text{Densité vraie}}$$

La compacité diminue lorsque le temps de maturation initiale augmente. Il est de 77 % pour l'ANB_{20 min}, et de 53 % pour l'ANB_{3 sem}. L'une des explications de cette chute est le réarrangement initiale des grains lors de l'application de la pression, qui se traduit par le 1^{er} retrait (Figure 53, § III.1.3.b). Dans le cas des ANB consolidée avec un état de maturation faible (présence de grains de forme sphéroïde), pendant la phase de pressage, la compacité est plus importante, les contacts entre les grains sont plus nombreux que dans les ANB de forme acciculaire (ANB_{3sem}). De plus, la surface spécifique des ANB consolidées diminue lorsque le temps de maturation initiale augmente. Par conséquent, les ANB consolidées après une maturation courte (ANB_{20 min}) seront mieux frittées. Et les ANB consolidées, dont la maturation initiale est comprise entre 3 jours et 3 semaines, évoluent très peu en termes de morphologie et de frittage.

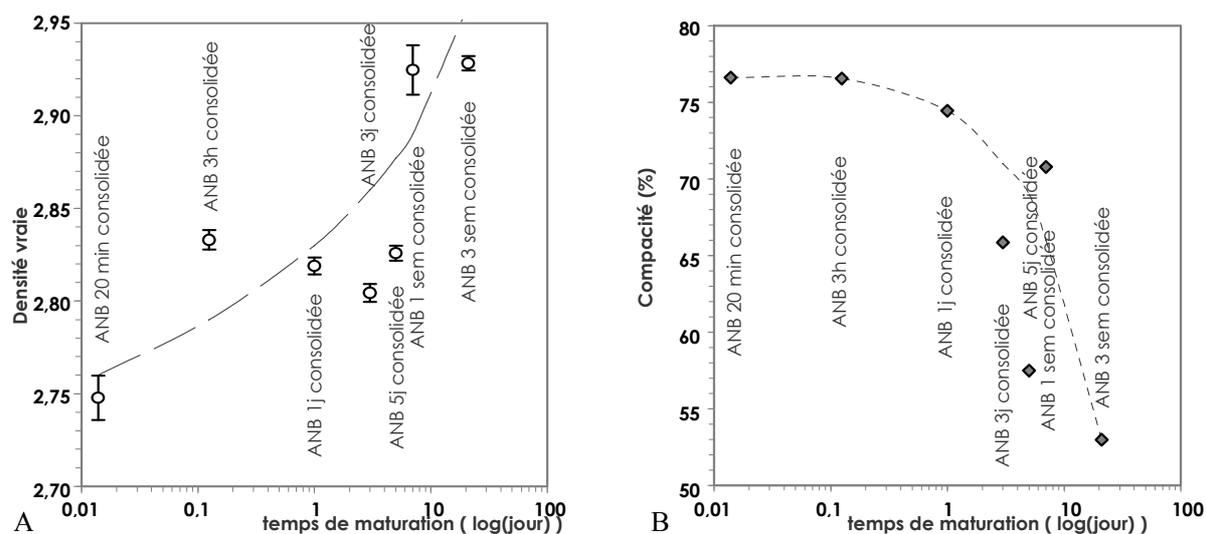


Figure 71. Densité vraie (pycnométrique) (A) et compacité (B) des ANB consolidées en fonction de leur état de maturation

III.8.L'évaluation mécanique des ANB consolidées

En vue d'une utilisation en tant que biomatériau de substitution osseuse, les échantillons doivent présenter une tenue mécanique suffisante pour être manipulables par le chirurgien sans se rompre ou s'effriter, et assurer un soutien mécanique qui permet la reconstruction osseuse en site non porteur (en chirurgie maxillo-faciale par exemple). Les propriétés mécaniques doivent être satisfaisantes le temps de la recolonisation du biomatériau par les cellules et fluides biologiques environnants.

Comme nous l'avons expliqué précédemment (§ III.1.3), les échantillons d'ANB ne peuvent ni être aisément collés, humidifiés, ou chauffés, tout au moins sans étude spécifique préliminaire, de peur de polluer et/ou de détériorer la couche hydratée qui enrobe les cristaux. La forme de pastille cylindrique a été choisie pour les échantillons en prévision des essais mécaniques de résistance à la rupture réalisés en flexion biaxiale.

III.8.1. La détermination des modules élastique et de cisaillement par la méthode de la fréquence de résonance Grindo Sonic

La plupart des matériaux possèdent une zone de déformation linéaire réversible, le matériau se déforme en réponse à une contrainte extérieure, puis revient à sa forme initiale une fois la contrainte annulée. Pour un matériau isotrope, cette déformation élastique est caractérisée par les modules d'élasticité (E) et de cisaillement (G), ainsi que le coefficient de Poisson (ν).

Notons que plus le module d'Young est élevé, plus le matériau est rigide. Par exemple, le diamant ($E = 1000$ GPa) est très rigide alors que l'os cortical ($E = 10$ GPa) est relativement souple et le cartilage ($E = 0,024$ GPa) ainsi que le collagène ($E = 0,006$ GPa) sont très élastiques. Des valeurs de modules d'Young sont mentionnées dans le Tableau 4, § I.1.3.b, Chapitre I, pour quelques exemples de biocéramiques et d'os humain.

Dans le cas de matériaux isotropes, le module de cisaillement (G) est relié au module d'Young (E) et au coefficient de Poisson (ν) par l'Equation (6) :

$$\text{Equation (6)} \quad E = 2(1 + \nu) \cdot G$$

Ce coefficient fait partie des constantes élastiques. Sa valeur est comprise entre -1 et 0,5. Les valeurs expérimentales obtenues dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope sont très proches de la valeur 0,25. Pour la plupart des matériaux, on obtient en moyenne 0,3. Il existe également des matériaux à coefficient de Poisson négatif : on parle alors parfois de matériaux auxétiques.

★ **Principe de l'essai et réalisation**

Les modules d'Young (E) et le module de cisaillement (G) ont été déterminés à l'aide d'une méthode acoustique dont les atouts majeurs sont la rapidité et le caractère non destructif. La méthode est basée sur la fréquence de résonance propre du matériau.

Le principe de l'instrument Grindo Sonic (Mk5 « Industrial ») utilisé se base sur la mesure de phénomènes vibratoires dissipant l'énergie générée par le choc entre cette pièce et un objet quelconque [Spinner1961].

Ces phénomènes vibratoires sont complexes et dépendent de la nature de la matière, de la force de l'impact ainsi que des caractéristiques physiques du corps mis en vibration [NBN1976, Chatre1978, Croiset1980]. L'amortissement des vibrations, variable d'une matière à l'autre, peut, dès lors, être une caractéristique de la nature de cette matière.

L'instrument Grindo Sonic transforme le signal reçu de cette fréquence naturelle en courant électrique de même fréquence et de même amplitude relative, sur une durée de huit périodes, à l'aide d'une horloge à quartz dont le cristal de référence oscille à 2 MHz [Lemmens].

Les essais ont été réalisés sur au moins 2 échantillons consolidés par *SPS*, pour chaque temps de maturation initiale des ANB. Les échantillons consolidés, de diamètre 36 mm et d'épaisseur moyenne 4 mm, ont pu être testés sans être redimensionnés.

Au cours de l'essai, l'échantillon repose sur une mousse afin de ne pas empêcher la propagation des ondes dans le matériau (Figure 72). La sonde est positionnée dans la mousse, au dessous du centre (détermination de E) (Figure 72A) ou de la périphérie (détermination de G) (Figure 72B) de l'échantillon cylindrique, à 1 ou 2 millimètres de sa surface, c'est-à-dire suffisamment près pour recueillir les ondes, mais sans toucher l'échantillon pour ne pas les empêcher de se propager.

Le choc initial est appliqué perpendiculairement à l'éprouvette. Pour la détermination de E, le choc est appliqué au centre de l'échantillon (Figure 72A), sur la face opposée à la sonde, tandis qu'il est appliqué à la périphérie du cylindre, perpendiculairement à la sonde (Figure 72B), pour la détermination de G.

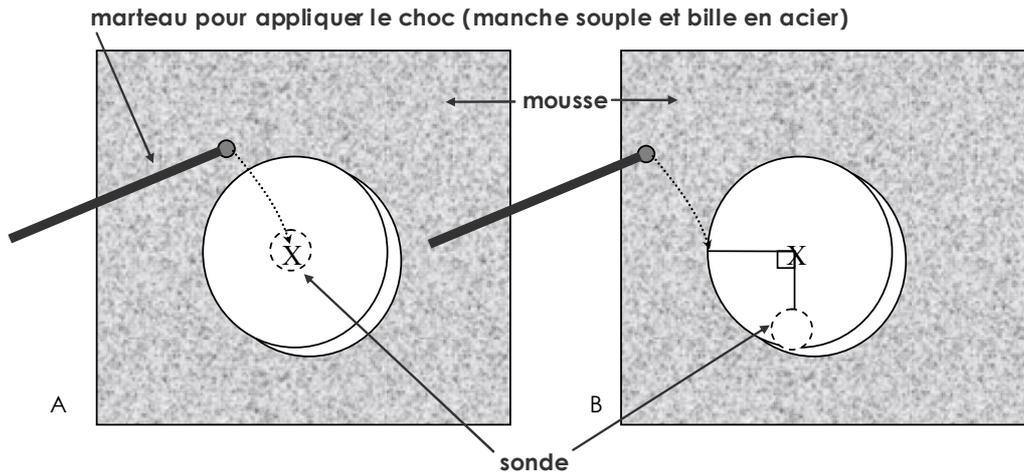


Figure 72. Schéma de réalisation des essais acoustiques par la méthode Grindo Sonic, pour déterminer le module d'Young E (A) et le module de cisaillement G (B)

★ Résultats

La Figure 73 montre que les modules d'Young et de cisaillement (respectivement E et G) diminuent sensiblement lorsque le temps de maturation initiale augmente. Leur évolution est similaire à celle de la densité apparente des échantillons (Figure 70B).

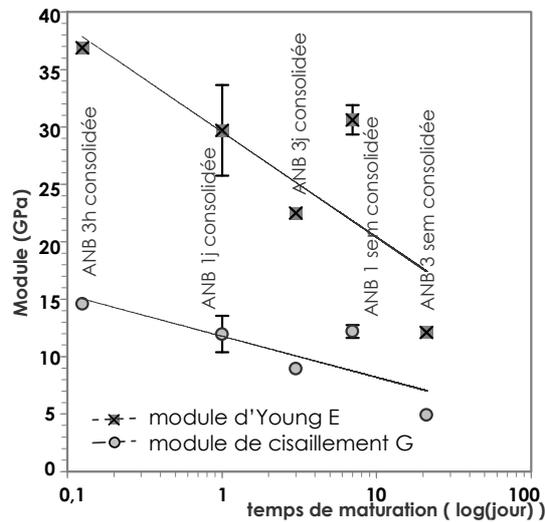


Figure 73. Evolution de module d'Young E et du module de cisaillement des échantillons consolidés, en fonction du temps de maturation initiale

- Le module Young E

Le module E varie entre 36,9 et 12,1 GPa respectivement pour les ANB_{3h} et ANB_{3sem} consolidées, ce qui correspond à un matériau peu rigide :

→ même ordre de grandeur que le module d'Young de l'os cortical (E entre 7 et 30 GPa) (Tableau 4, § I.1.3.b)

→ plus faible que celui des biomatériaux actuels de substitution osseuse (Tableau 4, § I.1.3.b) ; Al₂O₃ et HA denses possèdent par exemple un module E respectivement 10 et 3 fois plus élevé que celui de l'ANB_{3h}.

- Le module de cisaillement

Il est environ 3 fois plus faible pour l'ANB_{3sem} (G = 4,94 GPa) que l'ANB_{3h} (G= 14,6 GPa) consolidées. Plus la maturation initiale de l'ANB est élevée, plus l'échantillon est capable de se déformer sous l'effet d'une contrainte de cisaillement.

L'évolution des 2 modules est cohérente avec l'évolution de la densité apparente. La densité plus faible pour les maturations plus longues indique une augmentation du taux de porosité, qui fait diminuer la rigidité du matériau, et améliore la capacité du matériau à se déformer par cisaillement.

- Le coefficient de Poisson

Il est compris entre 0,26 et 0,23 respectivement pour les ANB_{3h} et ANB_{3sem} consolidées. Les valeurs sont similaires et proches de 0,25. Par conséquent les ANB consolidées sont des matériaux dont les propriétés mécaniques peuvent être considérées comme proche de l'isotropie.

III.8.2. Les essais de flexion biaxiale

Différents types d'essais de flexion sont possibles : la flexion 3 points, la flexion 4 points, ou la flexion biaxiale. Parmi ceux-ci, l'essai de résistance en flexion biaxiale permet de déterminer les résistances optimales de matériaux fragiles, en testant un volume d'échantillon

plus important qu'en flexion linéaire. Par rapport aux autres tests de flexion, la flexion biaxiale présente l'avantage d'utiliser des éprouvettes en forme de disque ou de carré, plus faciles à réaliser que des barreaux rectangulaires. De plus, les arêtes des éprouvettes ne sont pas problématiques car l'application des contraintes maximales ne se situe plus au niveau de ces zones. Néanmoins, alors que les essais de résistance en flexion conduits sur des barreaux sont bien maîtrisés et clairement définis selon des normes, les essais en flexion biaxiale semblent plus complexes. En effet, un large panel de géométries de montage est disponible pour réaliser ce test, et toutes présentent leurs inconvénients [Morrel2007].

Néanmoins cette technique a été retenue car elle permet de tester les échantillons d'ANB sans préparation spécifique (découpe, restification...) qui pourrait dénaturer le matériau.

Les différentes géométries possibles pour la réalisation des essais de flexion biaxiale sont les suivants référencés dans le Tableau 40.

Tableau 40. Les différentes géométries disponibles pour le montage de l'essai de flexion biaxiale

forme du support de l'échantillon	forme du piston de charge
anneau	anneau ou bille aplatie
couronne de billes	couronne de billes
3 billes	poinçon ou bille ou bille aplatie
anneau support sous pression	

Dans notre cas, nous avons utilisé un anneau comme support et un piston plat avec une bille au sommet pour la mise en charge de l'échantillon (Figure 74).

Cette géométrie présente l'avantage d'être automatiquement bien alignée, dans l'axe de la charge (grâce à la bille), mais elle nécessite un échantillon parfaitement plan [Morrel2007]. Avec les ANB consolidées, une pression importante est appliquée de façon uniaxiale lors du traitement *SPS*, ainsi les échantillons sont plans.

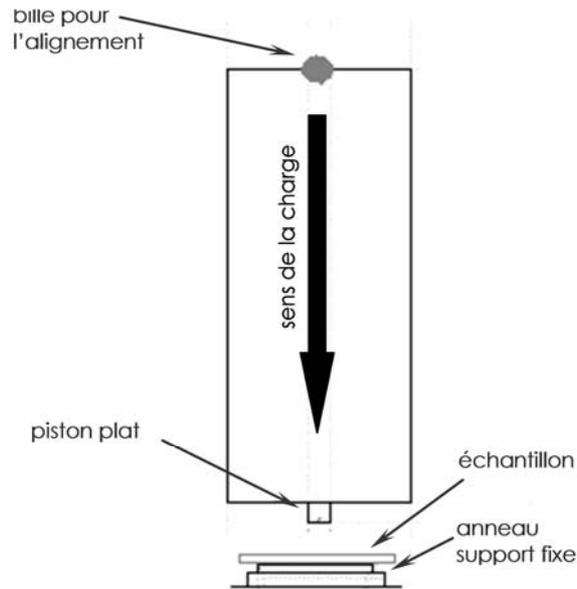


Figure 74. Schéma du montage de l'essai de résistance en flexion biaxiale

La maturation 1 jour a été choisie pour la réalisation des échantillons testés en flexion biaxiale car elle rassemble les caractéristiques physico-chimiques recherchées : les espèces non-apatitiques de la couche hydratée sont présentes en quantité importante, et les observations microscopiques ont montré que les sphéroïdes ont évolués des batônnets (Chapitre II).

Les échantillons cylindriques de diamètre $36,20 \pm 0,09$ mm et d'épaisseur $3,67 \pm 0,24$ mm ont été préparés par frittage suivant le traitement *SPS* décrit au début de ce chapitre, dans le § III.1.3. Les échantillons ont été testés en flexion biaxiale avec le montage « support anneau / bille-piston plat ». L'anneau sur lequel repose l'échantillon a un diamètre de 22 mm. Le piston, de diamètre 5 mm, vient reposer sur le centre de l'échantillon, avant la mise en charge.

Les essais de flexion biaxiale sont réalisés à l'aide d'une machine d'essai mécanique universelle Instron (modèle 4466). Les essais sont réalisés à sec, à l'air, avec une vitesse de mise en charge de 0,2 mm/min. Dans ces conditions, la rupture a lieu de façon quasi-instantanée. L'essai est validé lorsque la rupture est en forme d'« étoile », illustrée sur la Figure 75.

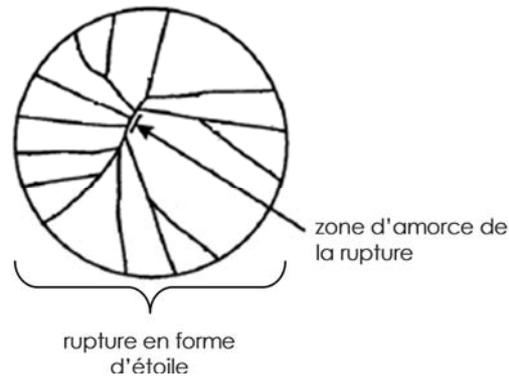


Figure 75. Schéma de la rupture d'un essai de flexion biaxiale

La contrainte à la rupture σ_R (en MPa) est calculée suivant l'Equation (7) suivante :

$$\text{Equation (7)} \quad \sigma_R = \frac{3 \cdot P_R}{4\pi \cdot e^2} \cdot (Y - X)$$

avec :

P_R : la pression appliquée (kN)

e : l'épaisseur de l'échantillon (mm)

X et Y : coefficients définis par les formules :

$$X = (1 + \nu) \cdot \left[1 + \text{Ln} \left(\frac{A}{C} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \cdot \left(\frac{A}{C} \right)^2 \quad Y = (1 + \nu) \cdot \text{Ln} \left(\frac{B}{C} \right)^2 + \left(\frac{1 - \nu}{2} \right) \cdot \left(\frac{B}{C} \right)^2$$

ν : coefficient de Poisson (GPa), évalué précédemment (§ III.7)

A : diamètre de l'anneau support (mm)

B : diamètre du piston poussoir (mm)

C : diamètre de l'échantillon (mm)

La contrainte à la rupture déterminée sur 7 échantillons ANB_{ij} en flexion biaxiale est de 11,30 ± 5,92 MPa. Cette valeur est relativement élevée pour un matériau fritté à 150°C. L'écart type important des valeurs met en évidence les nombreux défauts du matériau brut issus du traitement SPS et notamment ceux à la surface.

Meganck et al. ont comparé plusieurs matériaux de référence en ingénierie tissulaire en flexion biaxiale réalisée à sec avec une vitesse de charge de 0,5 mm/min : l'HA dense, le β -TCP dense et un mélange biphasé dense (60 % volumique de HA / 40 % volumique de β -TCP). L'HA est le composé avec la contrainte à la rupture la plus élevée (130 MPa), puis le mélange biphasique et le β -TCP donnent des valeurs voisines, respectivement de 23 MPa et 22,8 MPa [Meganck2005]. L'ANB_{ij} n'est que 2 fois moins résistante en flexion que le β -TCP ou le mélange biphasique, et environ 10 fois moins résistante que l'HA. Or la compacité de l'ANB_{ij} n'est que de 74 %, donc les échantillons testés sont très poreux.

Il est en effet connu que la résistance décroît de façon sensiblement exponentielle avec la porosité. Pour comparer avec notre ANB_{ij}, une HA avec environ 25 % de porosité (comparable à l'ANB_{ij}) possède une résistance en compression de l'ordre de 10 MPa [Wagoner Johnson2011].

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique (§ I.1.3.b, Tableau 4) que le problème mécanique majeur des matériaux de substitution osseuse sur le marché, était un module d'élasticité (E) beaucoup trop élevée. Non seulement le module d'Young et la densité apparente des différentes ANB sont de l'ordre de grandeur de ceux de l'os cortical, mais la contrainte à la rupture est également relativement élevée. Ainsi, au regard des propriétés mécaniques des différentes céramiques d'ANB consolidées, elles représentent des candidates potentielles particulièrement intéressantes pour la substitution osseuse, en sites non porteur.

III.9. Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était de confirmer la possibilité d'une consolidation de telles apatites biomimétiques par le procédé de frittage flash, puis de caractériser les céramiques obtenues, de comparer les caractéristiques physico-chimiques des ANB consolidées par SPS à celles des poudres initiales, et enfin apporter des premiers éléments de réponse sur le mécanisme de frittage SPS des ANB.

Loin de chercher à densifier au maximum les poudres d'ANB pour l'obtention d'une biocéramique dense, l'un des buts que nous visions était au contraire de conserver une porosité résiduelle qui pourrait assurer, après implantation, la colonisation de la céramique par les cellules (macroporosité) et les fluides physiologiques environnants (microporosité), favorisant ainsi les échanges d'ions et de molécules biologiques.

Le traitement *SPS* à basse température, i.e. 150°C, et sous haute pression mécanique uniaxiale de 100 MPa, avec un palier court en température (13 minutes), sur des poudres d'ANB correspondant à différents états de maturation a conduit à l'obtention de céramiques cohésives et poreuses. Notons que :

→ La compacité diminue avec l'état de maturation initiale de l'ANB consolidée, entre 77 % dans l'ANB_{20min} et 53 % dans l'ANB_{3sem}. Elle suggère une porosité importante dès les courtes maturations, qui augmente avec l'avancement de la maturation.

→ Les observations morphologiques, au cœur du matériau, permettent de visualiser l'importante porosité résiduelle.

En vue d'être utilisées en tant que biocéramique de substitution osseuse, les ANB consolidées ont été testées mécaniquement :

→ Contrairement à l'ensemble des biocéramiques qui possèdent un module d'élasticité trop élevé, celui des ANB consolidées est similaire à celui de l'os cortical.

→ La valeur moyenne de contrainte à la rupture en flexion (11 MPa) de l'ANB_{ij} ne permet certes pas une utilisation du matériau avec de fortes contraintes comme c'est le cas dans les sites porteurs (par exemple pour les ostéotomies tibiales), mais est très satisfaisante, étant donné sa compacité (77 %), pour des applications osseuses en sites non porteurs.

Afin de répondre à nos objectifs, non seulement la couche hydratée doit être préservée par le processus de consolidation, mais également la conservation de la taille nanométrique et du caractère hydraté des cristallites de l'apatite est essentielle. Tandis qu'un faible état de cristallinité va faciliter la résorption du matériau par les cellules osseuses, la présence résiduelle de la couche hydratée devrait permettre de favoriser la croissance du tissu osseux par ostéoconduction voire ostéoinduction. Les résultats physico-chimiques prouvent que ces critères sont respectés.

Contrairement à l'ensemble des autres méthodes de consolidation, les nanocristaux constitutifs des céramiques d'ANB obtenues par *SPS* à « basse » température (150°C) restent constitués d'un cœur apatitique recouvert d'une couche hydratée, bien que celle-ci soit partiellement altérée.

Nous pouvons établir que :

→ L'eau éliminée au cours de la consolidation représente entre 30 % et 6 % molaire, respectivement pour les ANB_{20min} et ANB_{3sem}.

→ La teneur relative en espèces chimiques non-apatitiques, essentiellement des ions HPO_4^{2-} , diminue avec l'augmentation du temps de maturation initiale de l'ANB, mais elle est toujours présente en grande quantité après consolidation, même pour l'ANB_{3sem}.

Ces espèces chimiques non-apatitiques, responsables de la forte réactivité de surface des ANB, traduisent le maintien des propriétés d'échange ionique et d'adsorption nécessaires à la bioactivité de tels matériaux consolidés.

→ Dans le cas des temps de maturation inférieurs à 1 jour, la contribution du désordre cristallin dans les ANB consolidées, est du même ordre de grandeur que dans les poudres initiales : le paramètre de désordre contribue par exemple à une vingtaine de pourcent à la largeur de la raie (002) et le paramètre lié à la taille des cristaux contribue à environ 75 % à la largeur de la raie (002). En revanche, après 3 jours de maturation, la largeur de la raie (002) est due à plus de 90 %, à la taille des cristallites.

La diminution du désordre cristallin avec l'augmentation du temps de maturation traduit alors une augmentation de la cristallinité, au cours du traitement *SPS*. Elle est mise en évidence par l'amélioration de la définition du profil des diffractogrammes de RX, et est corrélable à l'augmentation de la teneur en ions OH^- .

Le traitement *SPS* semble cependant limiter l'influence du temps de maturation initiale sur la taille des cristallites. Globalement, les dimensions nanométriques des cristallites sont plus grandes après traitement *SPS*, sauf pour la longueur des ANB initialement maturée au moins 5 jours. Les longueurs ainsi que les diamètres, des cristallites des différentes ANB consolidées, sont quasi-uniformisés, quel que soit l'état de maturation initiale de l'ANB.

La morphologie des grains en forme de sphéroïdes pour les maturations courtes (< 3 heures) et la présence importante de la couche phosphocalcique hydratée sont favorables à la croissance cristalline pendant le traitement *SPS*, pour les composés les plus immatures. A l'inverse, avec une morphologie en forme d'aiguilles enchevêtrées et avec une couche hydratée moins importante que dans les faibles maturations, les résultats indiquent que les effets du traitement *SPS* sont moins visibles par rapport aux autres ANB :

→ augmentation moindre de la teneur en ions OH^- : < 10 %, contre ≈ 15 % dans les ANB maturées moins de 1 jour

→ diminution très faible de la taille des cristallites lorsque l'ANB consolidée a un état de maturation plus avancé.

→ augmentation de la taille des cristallites pendant le traitement *SPS*, pour les maturations initiales n'excédant pas 1 jour, résultant de la croissance cristalline pendant le frittage

→ diminution de la taille des cristallites pendant le traitement *SPS*, pour les maturations initiales supérieures à 1 jour, en réponse à la pression appliquée pendant le traitement *SPS* (100 MPa). Les cristallites des ANB peuvent s'être rompues et/ou une réaction de dissolution / re-précipitation peut avoir permis une diffusion de la matière depuis les extrémités des cristallites vers leur centre.

Le traitement *SPS* a aussi un impact sur la surface des ANB consolidées :

→ Au moins une phase cristalline secondaire de monétite (CaHPO_4) est détectée, par DRX, à la surface de l'échantillon, lorsque la couche hydratée est très développée dans l'ANB initiale.

L'effet de texturation est cohérent avec l'évolution des cristaux d'ANB avant consolidation. Il est d'autant plus important que la couche hydratée est développée dans les ANB initiales et que la morphologie de l'ANB reste basée sur les particules sphéroïdales. Pour les composés les plus maturés, l'enchevêtrement des aiguilles diminue le réarrangement et réduit la densification.

Les caractérisations physico-chimiques permettent de donner un début d'explication au mécanisme réactionnel mis en œuvre au cours du traitement *SPS* des ANB maturées. La forte

mobilité ionique en surface des nanocristaux (au sein de la couche hydratée) peut probablement permettre la diffusion de matière entre cristaux adjacents (fusion cristalline), malgré une température peu élevée, et donc l'absence d'activation thermique forte. Nos résultats indiquent par ailleurs qu'une réaction partielle d'hydrolyse interne d'ions PO_4^{3-} accompagne le frittage des poudres.