



L'UNIVERSITE DE SFAX-Faculté des sciences de Sfax
Laboratoire des Sciences des matériaux et d'environnement
(MESLab - LR/05 /ES-12)



&

L'UNIVERSITE PARIS 13 - Sorbonne Paris Cité-Institut Galilée
Laboratoire des Sciences des procédés et des Matériaux
(LSPM - UPR 3407)



THESE EN CO-TUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

De La Faculté des Sciences de Sfax

&

De l'Université Paris XIII Sorbonne Paris cité

Discipline : Chimie

Présentée par:

MECHAY Abderrahmen

Elaboration des biomatériaux apatitiques nanostructurés en milieux polyols : Caractérisations physico-chimiques et études mécaniques après compaction par spark plasma sintering

Soutenu le 12 septembre 2014 devant le jury composé de :

<i>M. Abdelhamid Ben Salah</i>	Professeur, Université de Sfax, (Tunisie)	Président
<i>M. Christophe Drouet</i>	Professeur, Université de Toulouse, (France)	Rapporteur
<i>M. Khitouni Mohamed</i>	Maître de conférences, Université de Sfax, (Tunisie)	Rapporteur
<i>M. Guy DIRRAS</i>	Professeur, Université Paris 13, (France)	Examineur
<i>M. Hafed EL Feki</i>	Professeur, Université de Sfax, (Tunisie)	Directeur de thèse
<i>M. Noureddine Jouini</i>	Professeur, Université Paris 13, (France)	Directeur de thèse

Je dédie ce travail

À ma famille...

À mes amis...

Et à toi qui lit ce manuscrit...

Remerciements

*Ce travail a été réalisé conjointement, dans le cadre d'une thèse en co-tutelle, au Laboratoire des Sciences des Procédés des Matériaux (LSPM, CNRS, UPR 3407) de l'Université Paris XIII sous la direction de Monsieur le professeur **Noureddine JOUINI**, ainsi qu'à le Laboratoire des Sciences des Matériaux et d'Environnement (MESLab LR/05/ES-12) de la Faculté des Sciences de Sfax sous la direction de Monsieur le professeur **Hafed EL FEKI**. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes, dans le cadre de ce travail doctoral. Je souhaite également les remercier pour leurs précieux conseils, ainsi que pour avoir partagé leurs connaissances dans le domaine des nanomatériaux.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelhamid BEN SALAH** Professeur à la faculté des Sciences de Sfax pour avoir accepté la présidence du jury.*

*Je commence par remercier vivement Monsieur **Christophe DROUET** Professeur à l'Université de Toulouse pour avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteur.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **Mohamed KHITOUNI** Maître de conférences à la faculté des Sciences de Sfax de m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce travail de thèse.*

*Je suis très honoré par la présence de Monsieur **Guy DIRRAS** Professeur à l'Université Paris 13, d'avoir examiné ce mémoire. Je l'en remercie vivement.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **Frédéric SCHOENSTEIN**, Maître de conférences à l'Université Paris XIII, pour ses contributions à la réalisation de ce travail, les discussions que nous avons eues ont été très enrichissantes.*

J'adresse mes remerciements particuliers au personnel des différents services d'analyse de l'université Paris XIII, de la Faculté des sciences de Sfax Je remercie vivement tous les membres du laboratoire des Sciences de Matériaux et d'Environnement (MESLab) pour leur aide, leur conseil et surtout leur travail de qualité qui m'ont été fournis tout au long de cette thèse.

Ce travail à l'interface de plusieurs disciplines m'a amené à rencontrer des gens de tous horizons et spécialités, chaque rencontre a été extrêmement enrichissante. Je remercie vivement toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à mon projet de thèse pour leur aide et/ou leurs précieux conseils plus particulièrement : Ovidui BRINZA, Thierry CHAUVEAU, Florent TETARD, Patricia MADEC et Farah KARMOUS SAVINA.

Je voudrais conclure en exprimant mes sincères remerciements à tous mes collègues, mes amis et à tous ceux qui, à leur manière, ont contribué à l'accomplissement de ce travail, pour les sympathies et leurs amabilités qui m'ont donné l'énergie pour travailler en bonne humeur, et surtout à :Mohamed Ali BOUSNINA, Ahmed CHAABOUNI, Romain SAVINA, Nadim ALAYLI, Khaled HAMMAMI, Aliou BARRY, Nawel DRICI, Mongia HOSNI, Nassima OUAR, Imen BALTI, Manel GARGOURI, Bochra DHOUIB, Khouloud NASRI, Gharbi AMINA, Marwa MBARKI...etc Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère fidélité.

Sommaire

Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
1 . Généralités.....	5
2 . Les biomatériaux céramiques.....	6
2.1. Pourquoi les céramiques ?.....	6
2.2. Les biomatériaux céramiques inertes.....	7
2.3. Les biomatériaux céramiques actifs en surface.....	7
2.4. Les biomatériaux céramiques résorbables.....	7
3. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite.....	7
4. Intérêts et applications.....	13
5. Différentes méthodes de synthèses d'hydroxyapatite.....	17
5.1. Synthèse en phase aqueuse.....	17
5.2. Synthèse par voie sol-gel.....	18
5.3. Synthèse par voie sèche.....	22
5.4. Synthèse par voie hydrothermale.....	22
6. La métallurgie des poudres.....	22
6.1. L'élaboration de particules nanométriques.....	22
6.1.1. L'Electro-Explosion de fibres (Electro-Explosion of Wires (EEW)).....	22
6.1.2. La technique de condensation en gaz inerte (IGC).....	23
6.1.3. La Mécanosynthèse (MA).....	25
6.2. Technique de consolidation et de densification des poudres.....	27
6.2.1. La compaction à froid.....	27
6.2.2. Frittage.....	27
6.2.3. La compaction isostatique à chaud (CIC ou HIP).....	30
7. L'indentation pour la mesure de la densité.....	31
8. Les indenteurs.....	34
8.1. Indenteur bille (Essai Brinell).....	34
8.2. Indenteur cône (Essai Rockwell).....	34
8.3. Indenteurs Pyramides.....	35
8.3.1. Indenteurs Vickers.....	35
8.3.2. Indenteurs Knoop.....	36

8.3.3. Indenteurs Berkovich.....	37
9. Domaine de dureté.....	38
10. Propriétés mécaniques des matériaux.....	40
10.1. Elasticité.....	40
10.2. Résistance mécanique et dureté.....	41
10.3. Ductilité.....	44
11. Conclusion.....	46
Références bibliographiques.....	48

Chapitre II : Techniques expérimentales

1. Analyse par diffraction des rayons X.....	52
1.1. Principe.....	52
1.2. Appareillage.....	52
1.3. Préparation des échantillons.....	53
1.4. Affinement des paramètres de maille.....	54
1.5. Analyse microstructurale par diffraction X.....	54
2. Spectroscopie infrarouge IR.....	55
2.1. Généralités.....	55
2.2. Principe de l'infrarouge.....	56
3. Résonance Magnétique Nucléaire RMN du solide.....	57
4. Microscope Electronique en Transmission (MET).....	60
4.1. Principe.....	60
4.2. Préparation des échantillons.....	61
4.3. Appareillage.....	61
5. Microscope électronique à balayage (MEB).....	62
6. Les études thermiques.....	63
6.1. Etude thermogravimétrique.....	63
6.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	64
7. La technique SPS.....	64
7.1. Introduction.....	64
7.2. Principe.....	65
8. Mesure de la densité.....	66
9. Nanoindentation et microdureté.....	66
10. Essais de compression uniaxiale.....	68

Références bibliographiques.....	69
----------------------------------	----

Chapitre III: Synthèse et caractérisations structurales et microstructurales des nanoparticules d'hydroxyapatites

1. Présentation du procédé polyol.....	70
1.1. Pouvoir solvant.....	71
1.2. Pouvoir complexant.....	71
1.3. Pouvoir réducteur.....	72
2. Synthèse des poudres d'hydroxyapatite (HA).....	74
2.1. Dispositif expérimental.....	74
2.2. Mode opératoire et paramètres de synthèses.....	75
3. Caractérisations structurales des particules d'HA.....	76
3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	76
3.2. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET).....	80
3.3. Etude par spectrométrie infrarouge.....	83
3.4. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	85
3.4.1. Etude par RMN du ^{31}P en phase solide.....	85
3.4.2. Etude par RMN du proton ^1H en phase solide.....	86
4. Etude thermique.....	88
4.1. Analyse thermogravimétrique.....	88
4.2. Analyse thermique différentielle.....	91
5. Discussion générale.....	92
6. Conclusion.....	93
Références bibliographiques.....	95

Chapitre IV: Compaction du biomatériau par SPS et caractérisations structurales et microstructurales

1. Généralités sur la méthode de compaction par SPS	97
1.1. Historique.....	97
1.2. Principe et mécanisme.....	98
1.3. Appareillage.....	101
2. Consolidation des poudres.....	103
2.1. Conditions appliquées.....	103

2.2. Préparation des échantillons par polissage.....	106
3. Analyse et caractérisation par diffraction des rayons X.....	106
4. Etude par spectroscopie infrarouge.....	110
5. Mesure de la densité.....	112
5.1. Variation de la densité en fonction de la température et la pression.....	114
5.2. Variation de la densité en fonction du temps de compaction.....	114
6. Microscopie électronique à balayage et microstructure.....	116
6.1. Forme des grains.....	116
6.2. Porosité et croissance des grains.....	120
7. Discussion générale.....	121
8. Conclusion.....	122
Références bibliographiques.....	124

Chapitre V: Propriétés mécaniques

1. Introduction.....	127
2. Microduretés et module de Young.....	127
2.2. Massifs élaborés à 50 MPa.....	128
2.3. Massifs élaborés à 100 MPa.....	135
3. L'indentation pour déterminer la ténacité.....	139
3.1. Principe de l'identification et formes des fissures.....	139
3.2. Expressions de la ténacité.....	141
3.3. Résultats.....	142
4. Essais de compression uniaxiale.....	144
5. Discussion générale.....	146
6. Conclusion.....	148
7. Références bibliographiques.....	149
Conclusion générale.....	151

Abréviations :

HA : Hydroxyapatite

TCP : phosphate tricalcique

MA : Mechanical Alloying

mnc : matériaux nanocristallins

mgf : matériaux à grains ultrafins

mgc : matériaux à grains conventionnels

BCP : matériaux biphasés

CMC : films denses et transparents

IGC : Condensation en Gaz Inerte

AFC : Condensation par flux d'aérosol

HIP : Hot Isostatic Pressure

CIC : Compaction Isostatique à Chaud

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

SPS : Spark Plasma Sintering

H_B : Dureté Berkovich

H_V : Dureté Vickers

E : Module de Young

LSPM : Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

Introduction Générale

Au-delà de toute définition formelle, un biomatériau doit être par nécessité biofonctionnel, c'est à dire remplir la fonction désirée, mais aussi biocompatible, autrement dit, interagir au mieux avec les tissus dans le corps humain. La biofonctionnalité est directement liée aux propriétés mécaniques ou physiques qui permettent l'utilisation d'un matériau donné, et la biocompatibilité permet d'assurer sa fonction aussi longtemps que nécessaire.

Pour le choix d'un biomatériau, les facteurs les plus importants sont la biocompatibilité et ses propriétés biomécaniques. Les travaux de recherche s'orientent de plus en plus vers l'amélioration des propriétés mécaniques et la réactivité d'un biomatériau.

Les matériaux céramiques dont les phosphates de calcium objet du présent travail, présentent une grande évolution dans l'utilisation comme biomatériau et sont connus par leur dureté, leur inertie chimique et leur résistance à l'usure.

Les phosphates de calcium à structure apatitique présentent un grand intérêt dans divers domaines tels que l'industriel, la biologique, la santé, l'environnement...etc. Dans l'industrie, les minerais apatitiques constituent une source principale des engrais phosphatés et servent à préparer différents dérivés phosphatés tel que l'acide phosphorique [1]. Les hydroxyapatites de calcium de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, grâce à une composition chimique proche de la phase minérale des tissus osseux, sont utilisées en chirurgie comme substituts osseux synthétiques [2]. Les apatites sont également utilisées, à moindre échelle, en pharmacie et en chromatographie (colonne) [3,4]. Les composés apatitiques sont étudiés pour leurs propriétés électroniques et utilisés dans les lampes à phosphore fluorescent [5] ou les matériaux pour laser [6]. Dans le domaine de l'environnement, les apatites sont étudiées en tant qu'électrolytes pour les piles à combustible à oxyde solide [7], comme matrice de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs [8], ou encore comme dépolluants des eaux ou des sols contaminés par les métaux lourds [9]. Ils sont également utiles dans le domaine de la catalyse [10].

La caractérisation des biomatériaux ne doit pas se limiter à leurs propriétés biologiques. Les propriétés mécaniques de ces biocéramiques doivent être aussi maîtrisées, puisque les pièces en phosphate de calcium peuvent être soumises à des sollicitations mécaniques complexes, leur fragilité excessive et leurs propriétés mécaniques médiocres peuvent être

considérées comme un frein majeur à leur utilisation dans des zones fortement sollicitées mécaniquement [5,6].

Dans des travaux antérieurs (mastère) nous avons élaboré des biomatériaux de type apatites par coprécipitation en milieu aqueux. Les particules obtenues possèdent une taille micrométrique. Dans le but de diminuer encore cette taille (les propriétés mécaniques s'améliorent quand la taille des particules diminue) il est possible de jouer sur certains paramètres de synthèse dont la nature du solvant. Dans notre cas, nous avons choisi de conduire les synthèses en milieu polyol.

L'objectif de ce travail est multiple. D'une part, il vise la mise au point d'une nouvelle voie simplifiée de synthèse des nanopoudres d'hydroxyapatites. D'autre part, il propose une stratégie bottom-up pour l'élaboration de matériaux massifs nanostructurés. Cette stratégie bottom-up combine la chimie douce, pour l'obtention de nanoparticules de taille contrôlée, et les moyens de consolidation non-conventionnels, pour l'obtention de massifs nanostructurés à partir des poudres nanométriques. En outre, il vise l'étude de l'influence du procédé d'élaboration mis au point sur les caractéristiques microstructurales et mécaniques des biomatériaux massifs obtenus. La chimie douce se réfère au procédé polyol maintenant bien connu [11-12] auquel comme nous le verrons des modifications ont été apportées. Le processus de consolidation choisi est le frittage flash Spark Plasma Sintering (SPS) bien connu pour permettre l'obtention de matériaux massifs denses nanostructurés sans une croissance exagérée des grains. Ce travail constitue une exploration à l'interface de trois disciplines : la chimie du solide, la métallurgie et la mécanique des matériaux.

Le manuscrit comprend après une introduction générale, cinq chapitres et une annexe. Le premier chapitre dresse un aperçu bibliographique portant sur les biomatériaux et s'étend en particulier sur les hydroxyapatites, leurs différentes classes, leurs modes d'élaboration. La synthèse par voie polyol utilisée au cours de ce travail ainsi que la méthode de frittage par la technique spark plasma sintering (SPS) sont exposées. Les descriptions des techniques expérimentales utilisées font l'objet de la deuxième partie. Le troisième chapitre décrit la synthèse des nanoparticules à base d'hydroxyapatites grâce au procédé polyol (éthylène glycol, propane-1,2-diol) ainsi que les caractéristiques structurales et microstructurales de ces nanoparticules.

Le quatrième chapitre concerne l'élaboration par SPS des biomatériaux apatitiques nanostructurés ainsi que leurs caractérisations. Une attention particulière sera portée à l'influence de la méthode de consolidation sur la composition et la microstructure des massifs obtenus à différents paramètres (températures, pression et temps de paliers de compaction).

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des caractéristiques mécaniques des matériaux massifs obtenus. Des corrélations qualitatives entre les conditions de synthèse, les microstructures et les caractéristiques mécaniques seront discutées. N'étant pas spécialiste du domaine, les mécanismes fins de déformation et d'endommagement n'ont pas été abordés au cours de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] A. Nounah, Thèse de Doctorat, Toulouse, (1992).
- [2] A. Destainville, Thèse de doctorat, Limoge, (2005).
- [3] M. J. Gorbunoff, *Analytical Chemistry*, 136 (1984) 425.
- [4] M. J. Gorbunoff, *Analytical Chemistry* 136, (1984) 433.
- [5] J. P. Budin, J.C. Michel, F. Auzel, *Journal of applied Physics*, 50 (1979) 441
- [6] A. O. Wright, M. D. Seltzer, J. B. Gruber, B. H. T. Chai, *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 2456.
- [7] P. J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assolant, P. Abélard, *Materials chemistry and Physics*, 95 (2006) 313-320.
- [8] L. Campayo, Thèse de Doctorat, Limoge, (2003).
- [9] S. Bailliez, Thèse de Doctorat, Lyon, (2003).
- [10] H. Monma, J. Cata, *Analytical Chemistry*, 75 (1982) 200.
- [11] C. Feldmann and C. Metzmacher, *J. Mater. Chem.*, 11(10) (2001) 2603-2606.
- [12] J.L.C. Huaman, N. Hironaka, S. Tanaka, K. Shinoda, H. Miyamura, and B. Jeyadevan, *Cryst. Eng. Comm.* 15 (4) (2013) 729-737.

Chapitre I :
Etude bibliographique

1. Généralités

Les phosphates de calcium (hydroxyapatite, phosphate tricalcique, etc...) forment une classe privilégiée de biomatériaux du fait de leur bonne biocompatibilité, de leur possibilité de biodégradabilité et de leur bioréactivité éventuelle. En fonction de rapport Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphates de calcium dont les principales sont illustrées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Principales familles d'orthophosphate de calcium.

<i>symbole</i>	<i>nom usuel</i>	<i>formule chimique</i>	<i>Ca/P</i>
-	monetite	CaHPO_4	1
<i>DCPD</i>	brushite	$\text{CaHPO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$	1
-	pyrophosphate	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1
<i>OCP</i>	phosphate octocalcique	$\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_6, 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
<i>β-TCP</i>	phosphate tricalcique β (whitlockite)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
<i>α-TCP</i>	phosphate tricalcique α	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
<i>HA</i>	hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
<i>TetCP</i>	phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2

Les phosphates de calcium font partie des apatites de formule générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ et qui cristallisent dans le système hexagonal (groupe spatial : $\text{P}_{6/3/m}$), où :

- (Me) représente un cation généralement bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...) pouvant être remplacé par des cations monovalents (Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , K^+ ...) ; des cations trivalents (Re^{3+} (terres rares), Al^{3+} ; An^{3+} (actinides)...) et des cations tétravalents (U^{4+} , Pu^{4+} , Th^{4+} , ...).
- (XO_4) est un tétraèdre anionique souvent trivalent tel que PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} pouvant être substitué par un groupement tétravalent (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} ...) voire bivalent (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} ...)
- Y est un site occupé par un anion souvent monovalent (F^- , OH^- , Cl^- ...) et parfois bivalent (O^{2-} , CO_3^{2-} ...). Des lacunes peuvent également être localisées sur ce site Y.

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium de stoechiométrie proche de la formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Y})_2$ où ($\text{Y} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$) [1], où la

fluoroapatite est la plus stable thermodynamiquement. Les enthalpies de formation de ces apatites calciques sont regroupées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Les enthalpies de formation de trois compositions d'apatites à 25°C, sous une pression de 1bar [2].

Formule	ΔH°_f (KJ.mol ⁻¹)
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	-6,817 .10 ³
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	-13,376 .10 ³
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	-6,591 .10 ³

L'hydroxyapatite de formule ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) est un biomatériau important, utilisé dans la chirurgie des tissus durs, grâce à sa nature bioactive. Sous forme dense et agglomérée, l'hydroxyapatite est employée pour la réparation des défauts d'os dans les sites dentaires et orthopédiques, le remplacement immédiat de dent, l'augmentation des arrêtes alvéolaires, le couvrement de pulpe et la reconstruction faciale, etc...[3].

Depuis quelques années, des nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues. Les apatites sont notamment étudiées en tant qu'électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [4], comme matrice de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs [5], ou encore comme dépolluant des eaux ou des sols contaminés par les métaux lourds [6].

2. Les biomatériaux céramiques

2. 1. Pourquoi les céramiques ?

Les matériaux biocéramiques ont fait leur apparition dans la chirurgie réparatrice osseuse depuis une centaine d'années mais ce n'est que depuis environ trente ans qu'ils sont étudiés, pour améliorer les produits existants ou développer de nouveaux matériaux de substitution. Suivant leur réactivité vis-à-vis du corps humain, les matériaux biocéramiques peuvent être classés en trois grandes catégories : les biocéramiques inertes, actives en surface ou résorbables [7].

2. 2. Les biomatériaux céramiques inertes

Leur inertie par rapport aux tissus environnants leur confère une biocompatibilité empêchant le rejet (pas de risque d'infection, de réaction immunitaire ou inflammatoire). Ces céramiques ne sont pas solubles dans le milieu physiologique et par conséquent stables dans le temps. La liaison développée entre le substitut et le tissu osseux se fait par accroche mécanique via une fine capsule fibreuse située autour de l'implant. Les deux céramiques les plus utilisées dans ce domaine sont l'alumine Al_2O_3 et la zircone ZrO_2 . Leur champ d'applications principal est le remplacement articulaire, et plus particulièrement la prothèse de hanche.

2. 3. Les biomatériaux céramiques actifs en surface

Le caractère bioactif de ces matériaux est dû en partie à leur faible solubilité. En effet, cette propriété leur permet de créer une liaison intime entre leur surface et le tissu environnant. Les principaux composés de cette catégorie sont les bioverres et l'hydroxyapatite. L'un des problèmes majeurs des bioverres est leur mauvaise tenue mécanique qui empêche leur utilisation dans le cas de mise en charge importante. L'hydroxyapatite phosphocalcique ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HA) et ses domaines d'applications seront détaillés dans les paragraphes suivants.

2. 4. Les biomatériaux céramiques résorbables

Comme leur nom l'indique, la solubilité des matériaux biorésorbables est très importante. En fait, leur dégradation dans l'organisme est totale. Le phosphate tricalcique bêta ($Ca_3(PO_4)_2\beta$, TCP β) est le représentant le plus connu. Cependant, à cause de sa résorbabilité totale et rapide, il est souvent associé à un autre matériau, l'hydroxyapatite (HA). Enfin, le sulfate de calcium ($CaSO_4$) ou plâtre de Paris (forme hydratée du sulfate de calcium, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) est intégré dans cette catégorie du fait d'une analogie d'utilisation et de comportement *in vivo* avec le TCP β .

3. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite

En 1930, Naray-Szabo [8] et Mehmel [9], ont montré que l'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P_6 3/m$. Afin de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux apatitiques, plusieurs études ont été menées sur les structures de l'hydroxy et la fluoroapatite synthétiques.

Les paramètres de maille des cristaux d'hydroxyapatite sont : $a=9,432 \text{ \AA}$ et $c=6,881 \text{ \AA}$, avec $\beta =120^\circ$. La formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ représente le contenu de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite synthétique [10]. La figure 1.1 représente le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'hydroxyapatite d'après Flower B. O. [11].

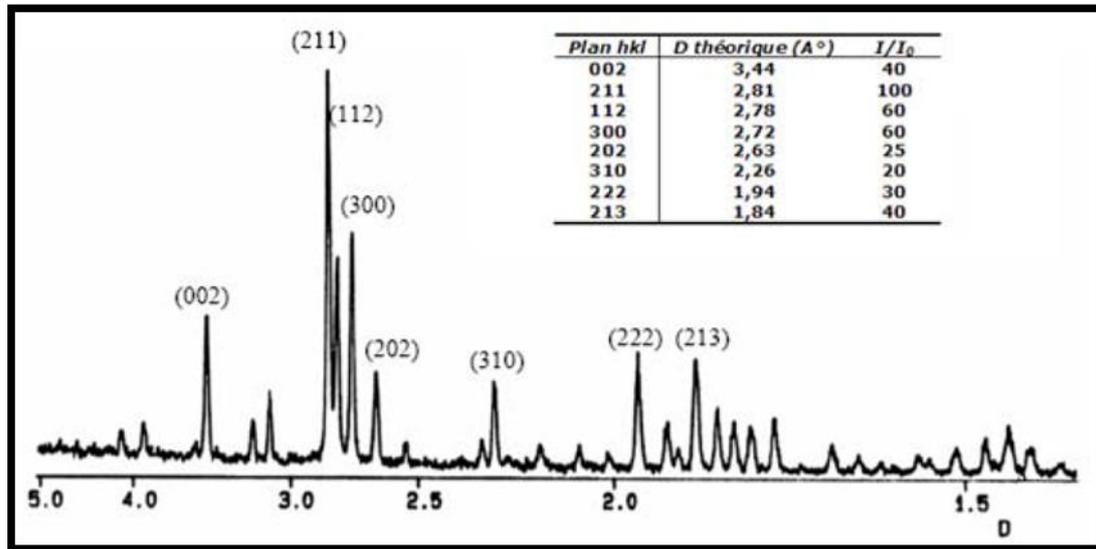


Figure 1.1. Diagramme de diffraction des rayons X d'hydroxyapatite [11].

Les analyses par diffraction des rayons X et par diffraction de neutrons ont permis de préciser les positions atomiques dans la maille [12].

La maille contient 10Ca^{2+} , 6PO_4^{3-} et 2OH^- . Le rapport atomique Ca/P de l'hydroxyapatite stoechiométrique est 1,67. Les dix Ca^{2+} sont définis par $\text{Ca}_{(I)}$ ou $\text{Ca}_{(II)}$ dépendant de leur environnement. Quatre ions calcium occupent la position de $\text{Ca}_{(I)}$ en deux couches situées en côtes z égale à 0 et $1/2$ de la maille. Les six ions restants occupent la position de $\text{Ca}_{(II)}$ en deux couches : trois situés en côte $1/4$ et trois autres en côte $3/4$. Les six ions tétraédriques PO_4^{3-} se trouvent en deux couches où ils sont situés en côtes aux niveaux $1/4$ et $3/4$ de la maille. Les deux ions OH^- se situent approximativement à la même côte que les plans contenant les atomes $\text{Ca}_{(II)}$ ($1/4$ et $3/4$) [13].

La maille élémentaire de l'hydroxyapatite est représentée sur la figure 1.2. La structure peut alors se décrire comme un arrangement d'anions $(\text{PO}_4)^{3-}$ stabilisé par des cations Ca^{2+} , parcourue par des tunnels qui contiennent des anions (OH^-) localisés sur l'axe cristallographique sénaire hélicoïdal (axe c).

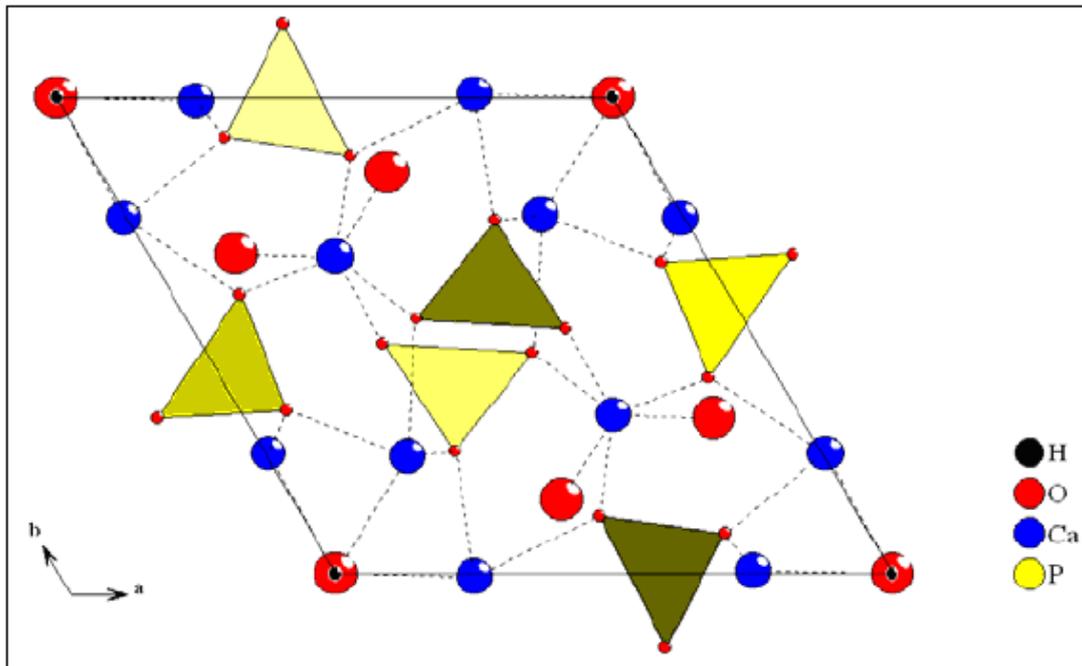


Figure 1.2 : Maille élémentaire de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ suivant l'axe c [13].

L'apatite est essentiellement constituée d'un squelette formé d'ions phosphates (PO_4)³⁻ disposés en deux couches par maille dans lesquelles ils constituent des arrangements hexagonaux [14-15].

Si nous considérons la structure parallèlement à l'axe c , les ions PO_4 ³⁻ constituent des colonnes, liées les unes aux autres. En fait un atome de phosphore est lié à trois atomes d'oxygène d'une colonne et à un atome d'oxygène d'une colonne voisine. Les assemblages d'ions PO_4 ³⁻ sont sous la forme de nid d'abeille qui constitue l'armature du réseau et fournit une grande stabilité à la structure de l'apatite. Cet assemblage est parallèle à l'axe c et contient des tunnels ouverts (figure 1.3) [13].

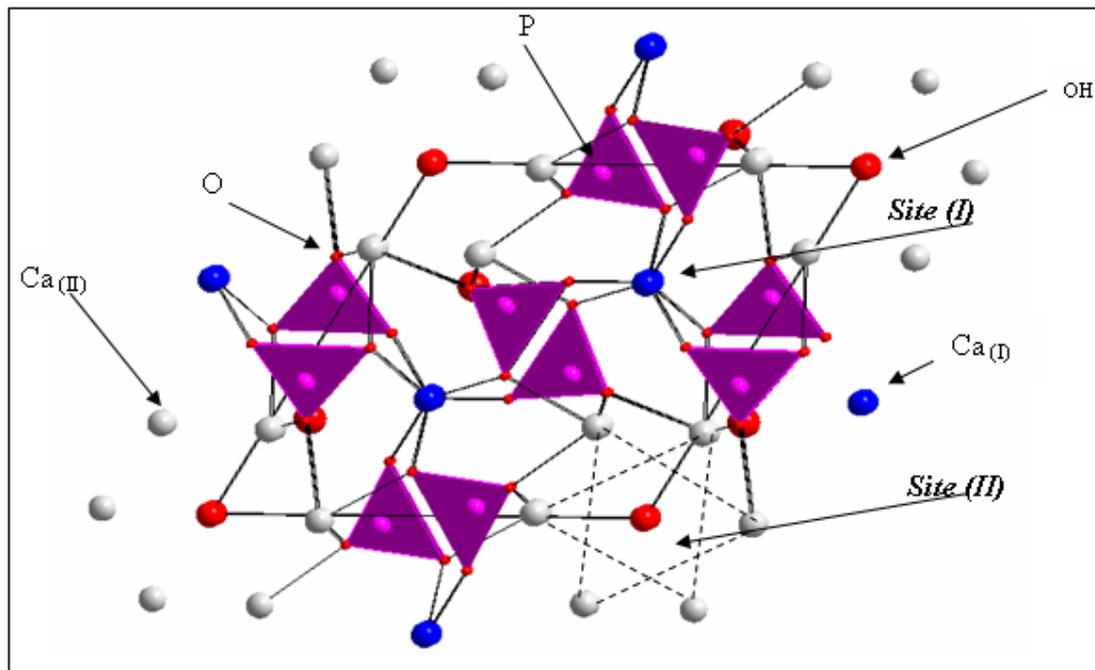


Figure 1.3 : Projection dans le plan de base de l'hydroxyapatite [13].

➤ **Position des atomes de calcium :**

Les atomes de calcium sont distribués entre les deux sites cristallographiques S(I) et S(II) (Figure 1.4) :

- Le site S (I) est occupé par quatre atomes Ca (I) dont deux sont à la position $z=0$ et les autres à $z=1/2$. Ils forment ainsi les colonnes parallèles à c , respectivement en $x=1/3, y=2/3$ et $x=2/3, y=1/3$.
- Le site S(II) est occupé par six atomes Ca(II) arrangés en triangles équilatéraux et alternés aux côtés $1/4$ et $3/4$.

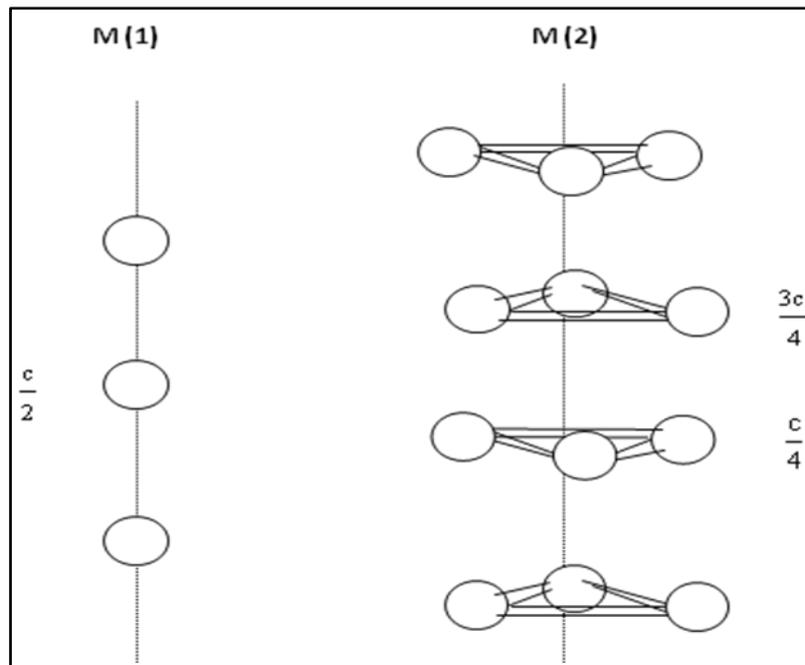


Figure 1.4 : Géométrie des sites $S(I)$ et $S(II)$ de la structure apatitique [13].

➤ **Positions des ions hydroxyle :**

Ils sont disposés selon une colonne sur l'axe parallèle à c en $z=1/4$ et $z=3/4$ (Figure 1.5).

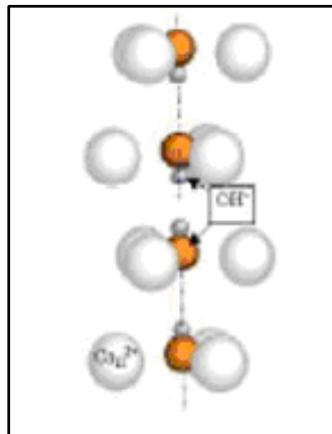


Figure 1.5: Les colonnes d' OH dans l'hydroxyapatite [13].

➤ **Positions des ions de phosphates :**

L'arrangement quasi compact de ces groupements phosphates forme le squelette tétraédrique de cette structure au niveau des côtes $z=1/4$ et $z=3/4$ (Figure 1.6).

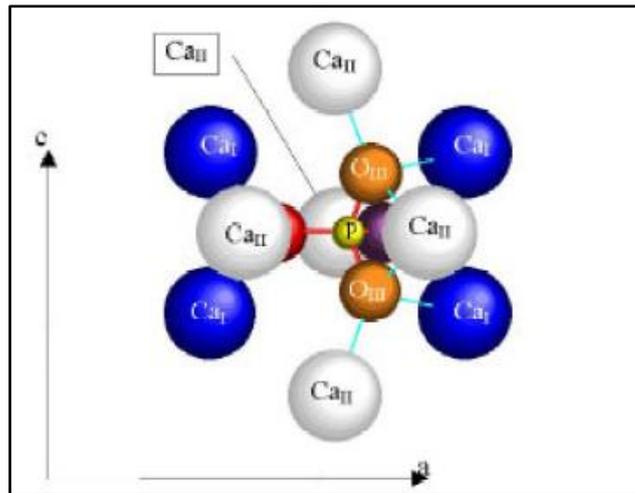


Figure 1.6 : Les ions PO_4^{3-} et leurs environnements [13].

Les tunnels jouent un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques des apatites. Du fait de l'existence des tunnels, les apatites peuvent se comporter soit comme des échangeurs d'ions, soit comme des composés dans lesquels différents ions peuvent se substituer.

La figure 1.7 montre bien les deux types de tunnels :

- ✓ Le tunnel de type I de diamètre égal à environ 2,5 Å est occupé par des cations Ca (I). Les sites de ces cations Ca, au nombre de quatre par maille, présentent une symétrie C_h . Ils sont placés sur les axes ternaires et sont entourés de neuf atomes d'oxygène (trois O(1), trois O(2) et trois O(3)).
- ✓ Le second tunnel, de diamètre compris entre 3 et 4,5 Å contient le reste des cations Me, soit six cations Ca (II) par maille. Les sites de ces derniers sont situés à la périphérie du tunnel et présentent une symétrie C_s . Groupés trois par trois aux niveaux $z = 1/4$ et $z = 3/4$ de la maille, ils forment des triangles équilatéraux décalés de 60° autour de l'axe sénaire hélicoïdal (axe c de la maille hexagonal). Leur coordinance est égale à 7 (un O(1), un O(3), quatre O(3) et un anion OH) [16].

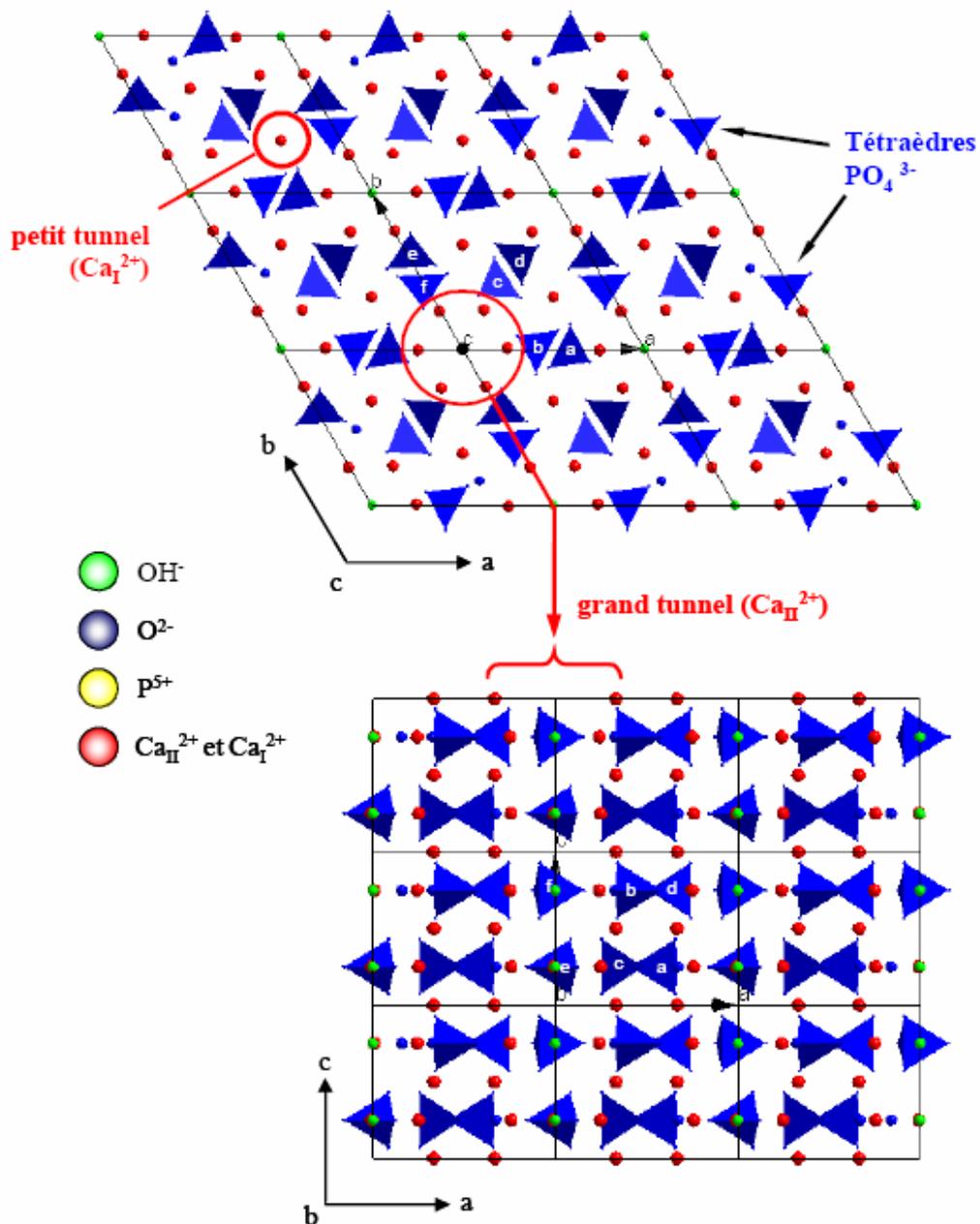


Figure 1.7 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite sur les plans (001) et (010) [16].

4. Intérêts et applications

L'hydroxyapatite est une matière bioactive largement acceptée pour la réparation et la reconstruction des défauts osseux, à cause de sa ressemblance structurale avec la partie inorganique d'os, et de son pouvoir d'accepter des liaisons biologiques à sa surface. Donc, pour les applications curatives d'os, l'hydroxyapatite a été utilisée à ces diverses formes : poreuse, dense, granule, sous forme d'un revêtement des implants métalliques et aussi comme matière composée des matrices des polymères biocompatibles [17].

La biocéramique apatitique est convenable seulement à la réparation des os non porteurs des charges à cause de sa fragilité, de sa force mécanique faible, de sa rupture facile et de sa faible endurance (résistance à la fatigue). En plus, l'hydroxyapatite ne pourrait pas être dégradée dans le corps humain. L'obtention des composés hybrides hydroxyapatite-polymère biodégradable a attiré beaucoup d'attention grâce à leurs bonnes osteoconductivité, osteoinductivité, biodégradabilité et leurs bonnes forces mécaniques [18].

L'hydroxyapatite connue comme biocéramique non résorbable et active en surface est principalement utilisée pour le recouvrement des parties métalliques des prothèses de hanche ou de genoux. Elle peut être utilisée sous forme de granules ou de pièces macroporeuse pour le comblement en chirurgie réparatrice. Il est utilisé aussi pour d'autres applications sans sollicitation mécanique importante : osselets de l'oreille, implants percutanés permettant un accès permanent pour les patients sous dialyse.

De nombreux domaines médicaux ont recours aux substituts osseux phosphocalciques d'origine synthétique. Ce paragraphe présente une liste non exhaustive de ces différents domaines, les types de reconstruction, ainsi que des phosphates de calcium employés. La composition chimique (quantité des phases secondaires) des substituts osseux commerciaux est régie par des normes telles que NF S 94-066, ASTM F 1088-04 et ASTM F1185-03 [ASTM 1; ASTM 2; AFN98]. Les matériaux biphasés (BCP) sont composés d'HA et de TCP β en proportions variables selon l'application. Ces matériaux sont mis en forme de manière très spécifique selon le site d'implantation (Figure 1.8 a). On trouve entre autres des coins (Figure 1.8 c), des cylindres (Figure 1.8 b) et des blocs de porosité contrôlée (Figure 1.8 d).

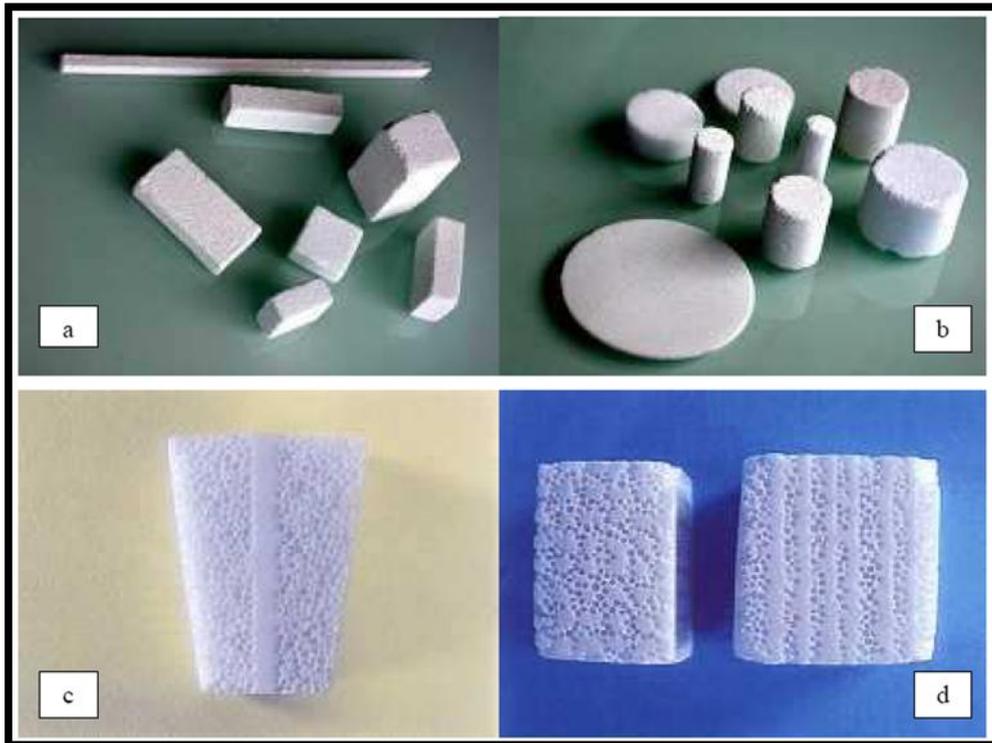


Figure 1.8 : Mise en forme des biomatériaux céramiques.

L'odontologie et l'orthopédie sont deux domaines dont les besoins en phosphates de calcium sont les plus importants. Cependant, d'autres médecines telles que la traumatologie, l'oncologie, la neurochirurgie ou l'oto-rhino-laryngologie requièrent, pour des interventions spécifiques, les propriétés de tels substituts.

Les substituts osseux utilisés actuellement en orthopédie, dits de première génération, sont généralement des céramiques poreuses composées de phosphate de calcium et/ou d'hydroxyapatite (le composant minéral du tissu osseux) ; bien qu'ils ne soient pas ostéoinducteurs mais ostéo-conducteurs, ils servent essentiellement de tuteurs à la formation osseuse et peuvent se dégrader plus ou moins rapidement. Comme l'illustrent les figures, les substituts osseux sont indiqués dans le cas d'une perte de prothèse, lorsqu'une forte perte osseuse (ostéolyse) est notée autour de l'implant original (ils servent alors directement de blocs de comblement), ou dans le cas d'ostéotomies tibiales (ils servent alors à récupérer une inclinaison correcte de l'articulation du genou). Ils peuvent enfin être indiqués lors d'une tumeur osseuse (ostéo-sarcome, figures 1.9 et 1.10), ou une partie de l'os doit être enlevée [19].



Figure 1.9 : Radiologie de la hanche d'un patient souffrant d'un fort déficit osseux dû à une ostéolyse marquée au niveau du cathyle [19].

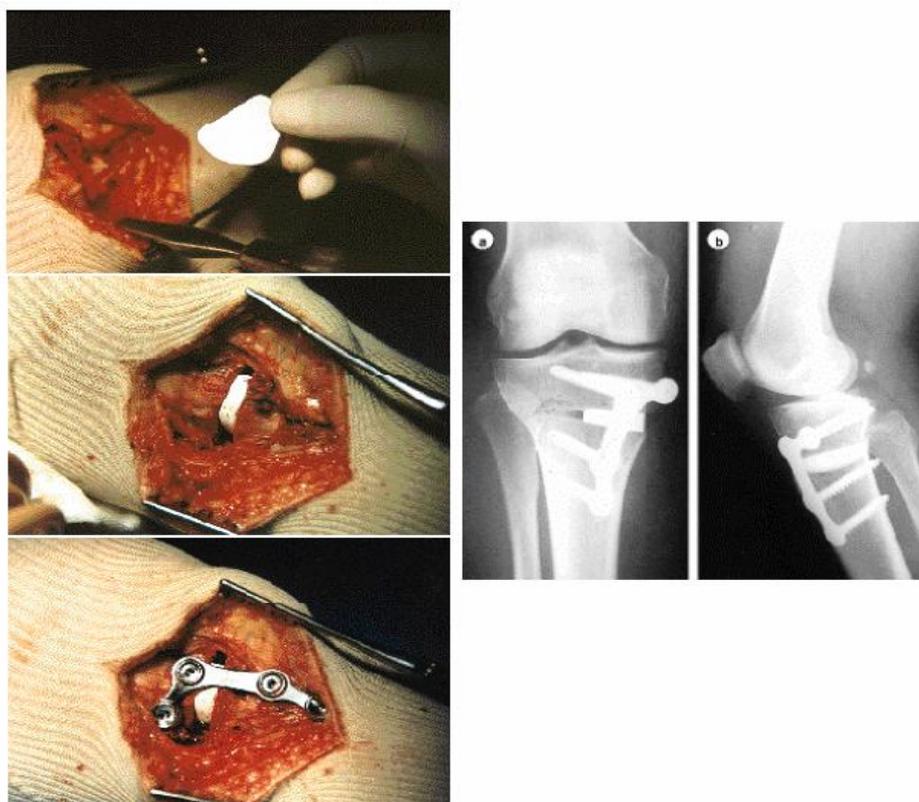


Figure 1.10 : Mise en place d'une cale en hydroxyapatite, après ostéome tibiale [19].

5. Différentes méthodes de synthèses d'hydroxyapatite

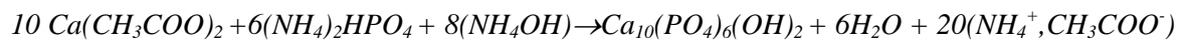
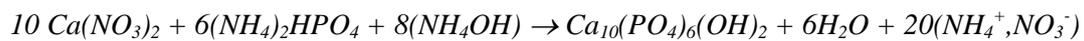
La littérature reporte différentes voies pour la synthèse des hydroxyapatites dont nous citons les plus importants :

- Synthèse en phase aqueuse
- Synthèse par voie sol-gel
- Synthèse par voie sèche
- Synthèse par voie hydrothermale
- Synthèse par hydrolyse en milieu polyol

5.1. Synthèse en phase aqueuse

Il existe deux méthodes de synthèse en phase aqueuse : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation.

- ✓ La méthode par double décomposition consiste à faire réagir de façon contrôlée une solution contenant les cations de Ca^{2+} et une solution contenant les anions PO_4^{3-} suivant les réactions :



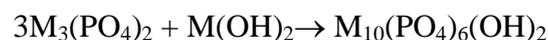
Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette méthode permet d'obtenir l'hydroxyapatite pur en contrôlant certains paramètres de synthèse tels que le pH, la température et le temps de maturation après synthèse.

Cette méthode chimique a l'avantage de produire des poudres dont le contrôle de la texture est beaucoup plus facile que dans les synthèses classiques à hautes températures. D'autres avantages se traduisent en termes de pureté, d'homogénéité et de faible taille des particules produites.

- ✓ A partir de tri-phosphates métalliques selon un procédé en deux étapes :
 - Préparation du phosphate métallique, $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ en phase aqueuse à partir du nitrate du métal bivalent $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ et d'une solution de phosphate généralement d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, suivant la réaction:



- Préparation de l'apatite en phase solide à partir du phosphate métallique, $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ ainsi obtenu et l'hydroxyde métallique selon la réaction suivante :



Ces synthèses se déroulent dans un milieu basique sous atmosphère d'azote tout en maintenant l'ébullition et l'agitation.

5.2. Synthèse par voie sol-gel

Les approches de la méthode sol-gel ont attiré beaucoup d'attention en raison des avantages inhérents de cette technique qui incluent le mélange moléculaire homogène, la basse température de synthèse, la grande pureté du produit et la capacité de produire des nanoparticules et des couches minces.

Cependant, l'hydroxyapatite dérivée de cette méthode, a montré une bioactivité très élevée suite à l'état cristallin médiocre et à la présence des ions de carbonate dans le réseau [20].

Le terme chimie douce est apparu vers les années soixante-dix pour désigner les méthodes de synthèse des matériaux inorganiques à des températures modérées par comparaison à celle utilisées dans les réactions à l'état solide. Parmi les voies de synthèse les plus souvent utilisées pour la synthèse des matériaux nanocristallins ou des matériaux à grains ultrafins (mnc/mgf), nous pouvons citer la voie sol-gel et la synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol. Dans les paragraphes ci-dessous on décrit le principe de la méthode sol gel, alors que la méthode polyol (utilisée pour la synthèse de la poudre nanométrique) est bien détaillée au chapitre 3.

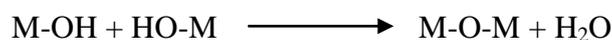
Le procédé sol-gel est une approche relativement récente de la chimie inorganique. Il est développé en 1989 par le chimiste français J. Livage [21, 22]. Cette méthode offre de nombreux avantages pour produire des matériaux de grande homogénéité et pureté, se déroule à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Les précurseurs sont des composés métallo-organiques du type alcoxyde $M(OR)_n$ dans lesquels l'atome métallique est entouré de groupements OR où R est un groupement alkyl simple : $R = C_nH_{2n+1}$

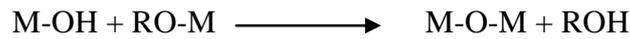
Le procédé de synthèse se décompose en deux principales étapes successives qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau covalent).

La réaction d'hydrolyse au cours de laquelle a eu lieu la formation d'un groupement réactif M-OH, selon la réaction d'initiation du procédé :



La réaction de condensation conduit à la formation de pont oxo par élimination de molécules d'eau ou d'alcool :





À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final peut prendre des formes très différentes: matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, films ou couches minces (figure 1.19) [23].

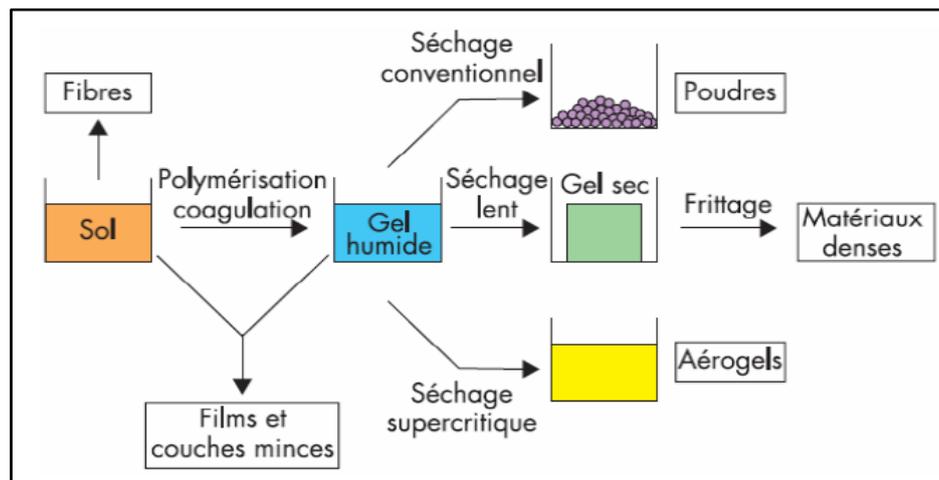


Figure 1. 19: Les différentes formes des matériaux obtenues par la méthode sol-gel [23].

Syukri et ses collaborateurs [24] ont utilisé ce procédé de synthèse pour préparer des particules métalliques de nickel et d'alliage de nickel-cobalt. Le mélange de départ est constitué d'une solution d'acétate de cobalt et de nickel dans le 2-propanol en présence de méthyle d'hydrazine est maintenue à la température ambiante pendant une journée. Le gel est obtenu lors de séchage de la solution homogène à une température de 50°C. La structure et la taille des particules obtenues changent en fonction de la température de recuit (300 à 700°C).

Plusieurs inconvénients (temps de processus longs, coût de production parfois élevé, maîtrise du procédé souvent délicat) font qu'actuellement la voie sol - gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie. Cela a ouvert la voie vers la recherche des autres méthodes de synthèse comme la synthèse par hydrolyse forcée en milieux polyol.

En revanche la méthode sol-gel est particulièrement attractive pour de nombreuses applications technologiques de revêtements et de dépôts dans les CMC (films denses et transparents, poudres ultra-fines...). Elle est basée sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de types alcoxydes M(OR)_n . Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo qui se transforme en oxyde. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères

puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité. Ces solutions conduisent à des gels. Mais, elle requiert le contrôle de beaucoup de paramètres lors de la synthèse : nature des réactifs, concentration des réactifs, température et pH de la solution, vitesse d'addition des réactifs, temps de maturation et enfin, nature du milieu (aqueux ou non).

L'organigramme de la synthèse par voie sol-gel est représenté par la figure 1.11

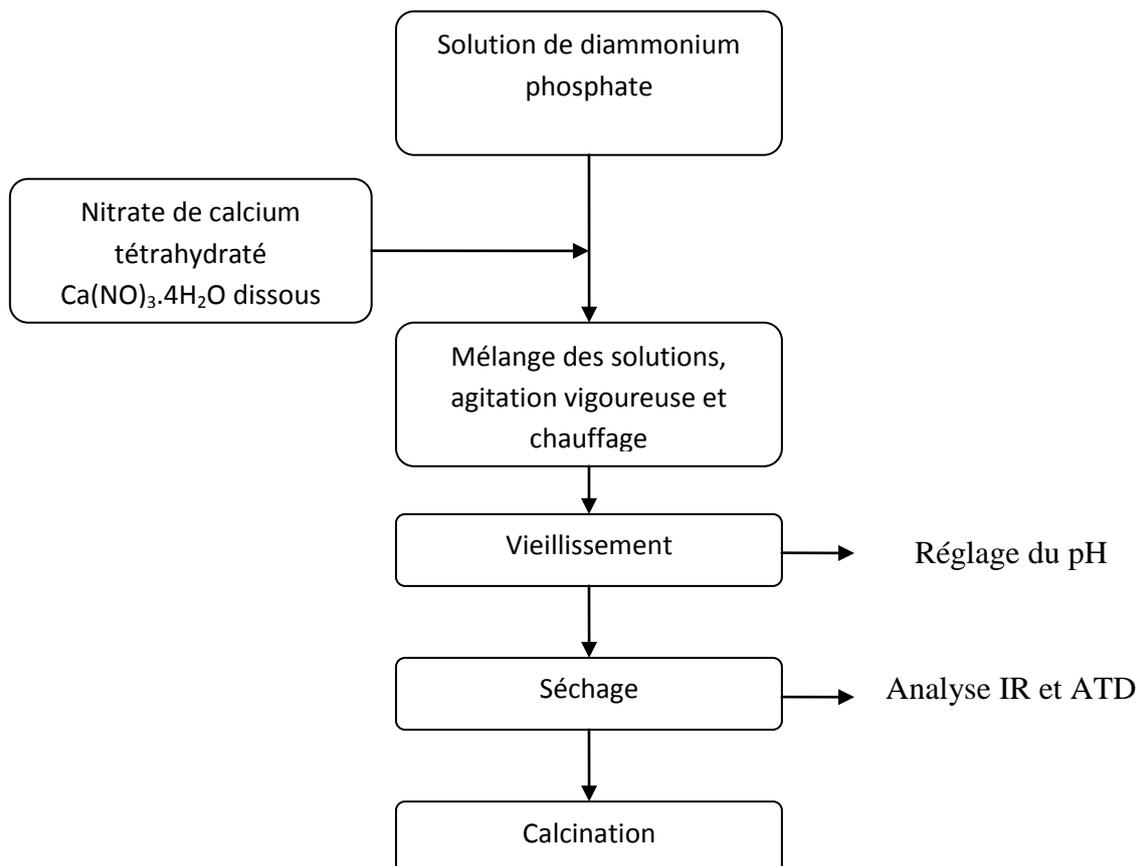


Figure 1.11 : Organigramme de préparation de l'hydroxyapatite par la méthode sol-gel.

Ces procédés peuvent être classés en deux groupes, fonction à la fois du précurseur impliqué et de la nature du solvant : dans la voie dite aqueuse, le précurseur est une solution aqueuse d'un sel ionique inorganique, alors que dans la voie dite organique, il s'agit d'un précurseur moléculaire (alcoxyde) dissout dans un solvant organique.

Quelle que soit la voie, aqueuse ou organique, le mécanisme se décompose en deux étapes :

❖ L'étape d'initiation : c'est l'hydroxylation du précurseur qui conduit à la formation d'une liaison M-OH. Dans la voie aqueuse, ces groupements sont obtenus grâce à une variation contrôlée du pH, alors que dans la voie organique, l'hydroxylation des alcoxydes est réalisée par ajout d'eau.

❖ L'étape de propagation : c'est la condensation des groupements hydroxo conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool suivant le milieu. Dans les deux cas, des ponts hydroxo ou oxo sont formés et conduisent aux espèces condensées.

De nombreux travaux ont porté sur l'étude des différentes étapes qui interviennent lors du passage du précurseur moléculaire en solution alcoolique au réseau solide; il s'agit de caractériser le système tout au long de la chaîne précurseur, oligomère, polymère, solide. En effet, il est important de connaître les étapes de polymérisation inorganique si l'on veut pouvoir moduler la réactivité des précurseurs et, ainsi orienter les réactions de polymérisation pour obtenir des matériaux adaptés à des applications bien précises. Jusqu'ici, la plupart des études a concerné les éléments suivants: Si, Ti, V, Al, Nb, Cr, Y, W (degré d'oxydation élevé).

Le degré d'oligomérisation dépend de deux facteurs essentiels :

✓ Le premier facteur est la tendance des éléments de transition à augmenter leur coordinence par la participation de leurs orbitales d vacantes. Cette augmentation est obtenue par des réactions d'alcolation qui permettent la formation de ponts alcoxo OR (figure 1.12). L'alcolation est généralement favorisée dans les milieux moins polaires [25].

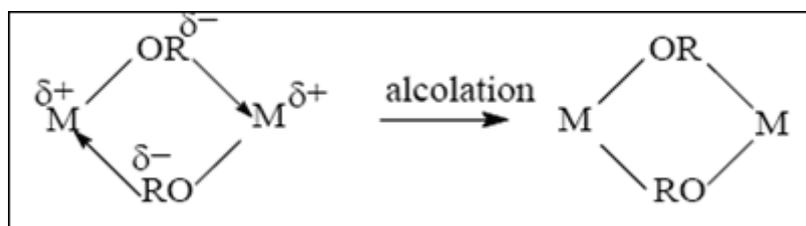


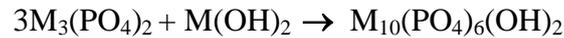
Figure 1.12 : Formation de ponts alcoxo [25].

✓ Le second facteur est relatif à l'encombrement stérique des groupements OR : en général, le degré d'oligomérisation d'un alcoxyde diminue à mesure qu'augmente la ramification des groupes alcoxo. C'est pourquoi les groupes OR tertiaires ne donnent le plus souvent que des alcoxydes sous forme de monomères.

D'autre part, la coordinence usuelle du cation peut également être satisfaite par solvataion. Dans ce cas, la molécule polaire du solvant se comporte comme un réactif nucléophile. La solvataion entraîne une réduction du degré d'oligomérisation [26].

5.3. Synthèse par voie sèche

Les hydroxyapatites de cations bivalents, de formule générale : $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ sont obtenues à des températures relativement élevées (900-1200°C) par chauffage d'un mélange stœchiométrique de phosphate tri-métallique $M_3(PO_4)_2$ et l'hydroxyde métallique $M(OH)_2$ [27] selon la réaction :



5.4. Synthèse par voie hydrothermale

L'hydroxyapatite a été synthétisée à partir d'une solution de dihydrogénophosphate d'ammonium et une solution de nitrate de calcium, dans un flacon contenant une solution diluée d'hydroxyde d'ammonium pour conserver le pH basique au cours de la précipitation. Les réactions ont été réalisées à la température ambiante, sous agitation et sous barbotage d'azote. Les produits obtenus ont été traités dans un autoclave dans des conditions de température et de pression bien déterminées. Enfin, le résidu a été lavé par l'eau distillée, filtré puis séché à l'étuve [28].

6. La métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres nécessite quant à elle deux étapes, la première étant la synthèse de particules nanométriques et la seconde étant l'étape de frittage souvent associée à l'application d'une forte pression. Ces particules peuvent être élaborées de différentes manières. Dans les paragraphes qui suivent, nous commençons par rappeler les principales méthodes d'élaboration des matériaux se présentant initialement sous forme granulaire, Les différents procédés de mise en forme des poudres sont ensuite exposés :

6.1. L'élaboration de particules nanométriques

6.1.1. L'Electro-Explosion de fibres (Electro-Explosion of Wires (EEW))

L'EEW [29, 30] est une technique qui permet d'obtenir des particules fines à partir d'une fibre métallique de quelques microns de diamètre (200 - 500µm) pour une longueur de quelques centimètres (5 -15 cm). Elle consiste à envoyer une forte impulsion électrique (100 – 1000 joules) pendant quelques microsecondes dans des fibres métalliques situées dans une enceinte contenant soit un gaz inerte (Argon, Azote) soit une atmosphère réactive. Sous l'effet de l'impulsion électrique, le faisceau de fibres se transforme progressivement en un plasma

contenu à l'aide d'un champ magnétique qui le maintient à une température de l'ordre de 20000 à 30000 K. A la rupture du champ magnétique, le plasma se refroidit très rapidement (10^6 à 10^8 K.s⁻¹) pour former des fines particules solides. Ainsi en répétant l'opération sans ouvrir l'enceinte, il est possible de produire quelques centaines de grammes de poudre par heure.

L'électro-explosion de fibres permet d'obtenir des particules de morphologie sphérique et d'une taille moyenne comprise entre 70 et 100 nm selon la nature de matériau. Cependant cette technique ne permet pas de maîtriser la granulométrie et la distribution de taille des particules est assez large. En effet les particules nanométriques restent majoritaires en volume, mais le volume occupé par les particules de taille micrométrique n'est pas négligeable. La figure 1. 13 représente un exemple de nanoparticules de fer synthétisées par EEW [31], la taille moyenne de ces particules est environ égale à 17 nm.

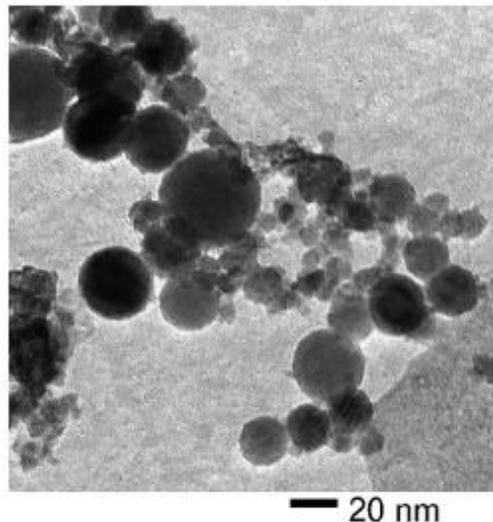


Figure 1.13 : image MET de nanoparticule de fer élaboré par EEW [31].

6.1.2. La technique de condensation en gaz inerte (IGC)

La technique de condensation en gaz inerte ou IGC (Inert Gas Condensation) est utilisée dans les premiers travaux de H. Gleiter en 1989 [32]. La méthode consiste à évaporer un matériau dans une enceinte baignée d'un gaz inerte sous pression réduite. Les atomes du matériau évaporé perdent rapidement leurs énergies cinétiques et se refroidissent, par les multiples collisions avec les atomes de gaz. Les particules ainsi formées sont collectées rapidement sur une paroi froide située dans l'enceinte. Le dépôt est ensuite collecté par grattage sous vide poussé pour éviter toute contamination. Un schéma du dispositif est donné à la figure 1. 14 [33]. Les inconvénients de cette technique sont : une grande partie de la

poudre ne se fixe pas sur la zone refroidie, mais sur les parois de la chambre d'élaboration, ce qui permet de produire que de faibles quantités de poudre. La taille des particules est difficile à contrôler, et la production de nano poudre est discontinue.

Afin de remédier à ces défauts, le procédé de condensation par flux d'aérosol ou AFC (Aerosol Flow Condenser) a été développé [34, 35]. Le principe reste le même que pour l'IGC sauf que le transport des particules ainsi formées est assisté par un jet supersonique de gaz inerte (figure 1. 15). Cette technique s'avère plus efficace que l'IGC puisque les particules de poudre ne se fixent pas sur les parois de l'enceinte, et la taille moyenne des particules obtenues est réduite, et la distribution de taille est plus étroite.

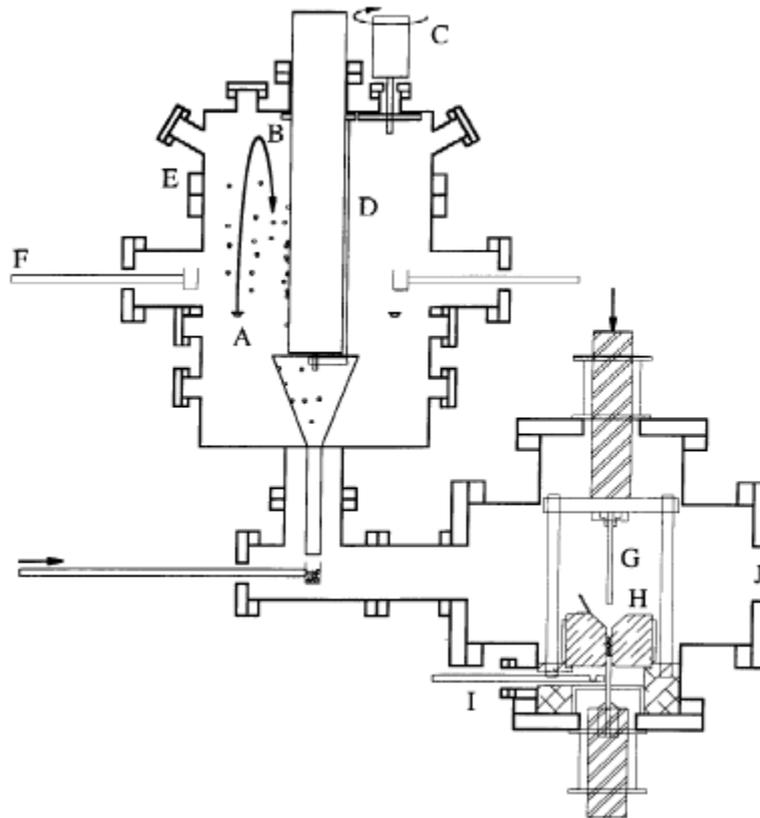


Figure 1.14 : Schéma de dispositif d'IGC [33].

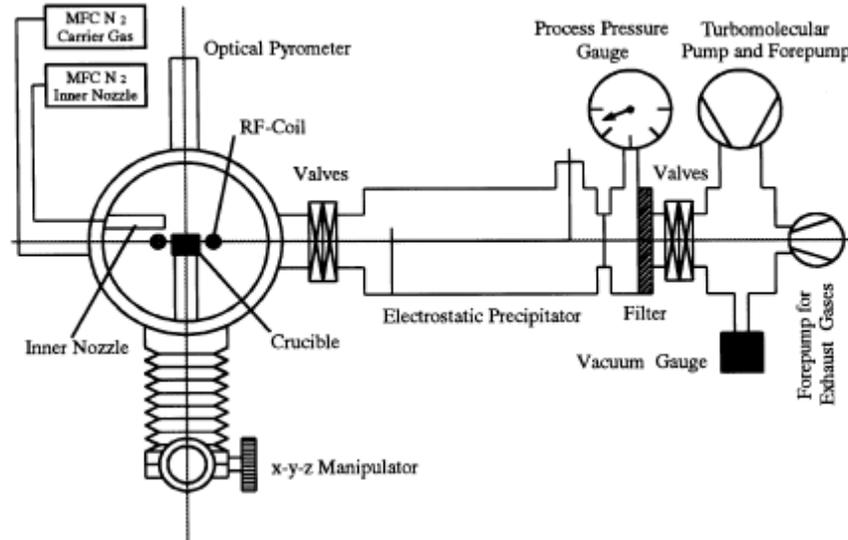


Figure 1.15 : Schéma de dispositif d'AFC [34].

6.1.3. La Mécanosynthèse (MA)

La mécanosynthèse (ou MA : Mechanical Alloying) désigne un ensemble de techniques qui consistent à broyer des poudres micrométriques d'un ou de plusieurs composés, afin d'obtenir des matériaux nanocristallins (mnc). Cette méthode permet d'obtenir aussi des alliages métalliques en solutions solides à l'état cristallin. Ce procédé a été développé dans les années 60 par J. Benjamin de l'international Nickel Company (INCO) pour obtenir des alliages de nickel. Le principe de la méthode consiste à broyer l'échantillon par un mécanisme de forte déformation à grande vitesse (10^3 à 10^4 s⁻¹) [36]. C'est la succession de l'hyper déformation, de la fragmentation et de la soudure des fragments obtenus qui contribue à la formation de la nanostructure. Le schéma de la figure 1. 16 résume les différentes étapes de la formation de la microstructure [37]. Plus le temps de broyage est long et plus la fraction volumique des joints de grains du matériau est importante. Au bout d'un certain temps, la taille des particules n'évolue plus. En général, la taille limite des particules est de l'ordre de 20 nm comme la représente la figure 1. 17 [38]. Il existe différentes sortes de broyeurs utilisés pour la mécanosynthèse : broyeurs à boulets, broyeurs attriteurs ou encore les broyeurs à mouvements planétaires (figure 1.18) [39].

Malgré la simplicité de cette technique, la principale difficulté de ce procédé réside dans le grand nombre de paramètres qui influencent la formation de la microstructure finale des poudres à savoir la température, le temps, la vitesse de broyage et la nature des billes. Il faut noter que la mécanosynthèse permet d'élaborer une importante masse de poudre. Mais elle

présente aussi quelques inconvénients : les particules obtenues peuvent être contaminées par les billes utilisées et la forme des particules est souvent irrégulière.

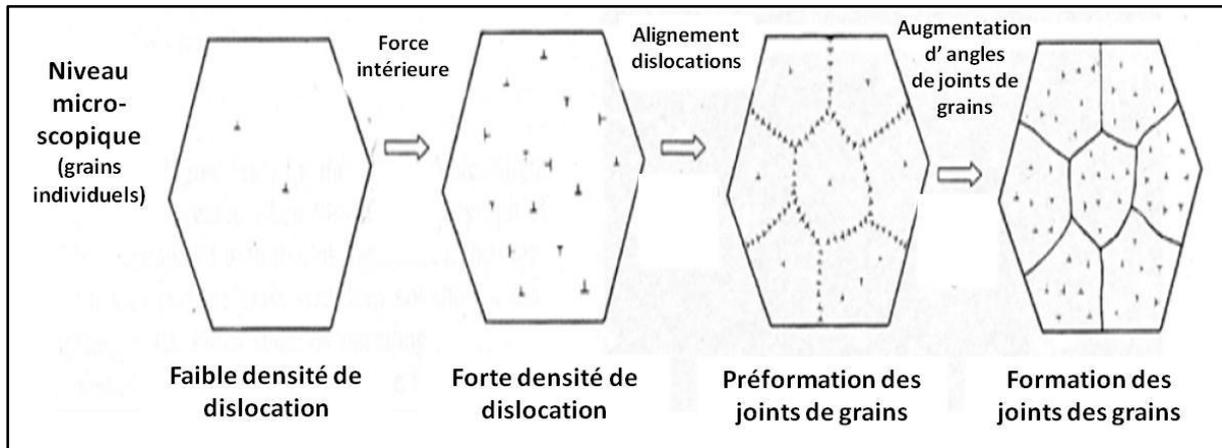


Figure 1.16: Les différentes étapes de la formation de la microstructure par Mécanosynthèse [37].

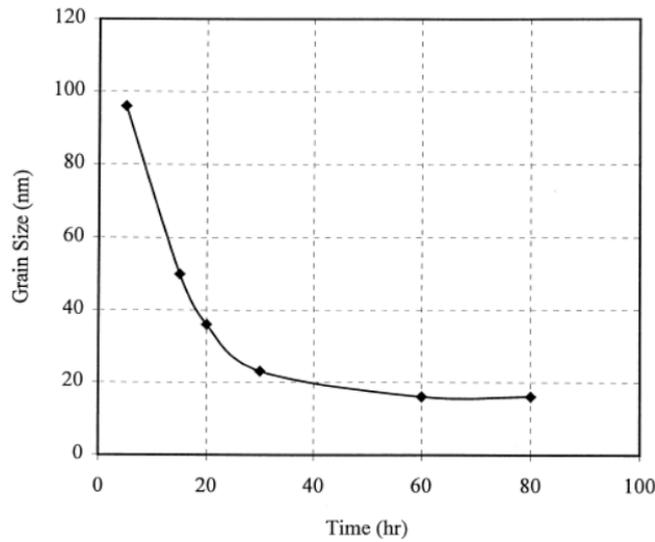


Figure 1.17 : Evolution de la taille des grains avec le temps de broyage [38].

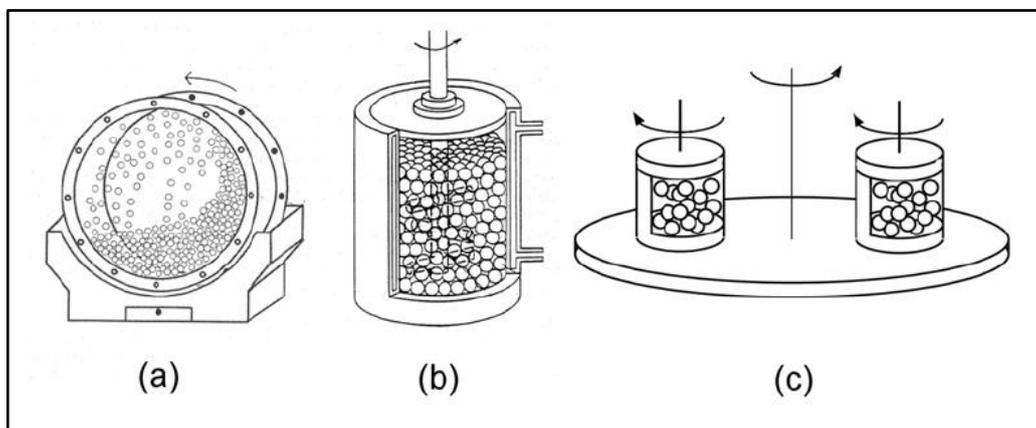


Figure 1.18 : Broyeur à boulets (a), broyeur attriteur (b), broyeur planétaire (c) [39].

6.2. Technique de consolidation et de densification des poudres

La deuxième étape d'élaboration des matériaux mnc/mgf par métallurgie des poudres est la compaction des poudres obtenues. Parmi les procédés de compaction des poudres nanométriques les plus rencontrés sont : la compression à froid, le frittage, la compaction isostatique à chaud (CIC) ou HIP (Hot Isostatic Pressure) et le frittage par courant pulsé ou frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering). Cette méthode sera détaillée au chapitre 4.

6.2.1. La compression à froid

La compression à froid englobe un ensemble de technique qui vise à densifier ou compacter des poudres. Dans de nombreux cas, la compression à froid est une étape préliminaire au frittage ou à une seconde étape de compaction à chaud, notamment pour la compaction des poudres nanométriques ou nanostructurés [40, 41].

La densification d'une poudre par compression à froid se fait sous l'action de deux phénomènes, le réarrangement des grains accompagné d'éventuelles fracturations ou fragmentation et leurs déformations plastiques. Le réarrangement intervient dans les premiers stades de la compression, sous l'effet de faibles contraintes (inférieures à quelques dizaines de MPa). Cette phase de densification est plus ou moins importante suivant la morphologie des grains de poudre. Le réarrangement est plus facile pour des grains de morphologie sphérique, du fait de leur meilleur potentiel de mobilité. L'emploi d'un lubrifiant peut améliorer le réarrangement, par la réduction des forces de frottement entre grains. En effet les forces de frottement générées par les particules en contact, entraînent une augmentation locale de la température, qui permet de conduire à la fusion ponctuelle de matériaux, et donc l'agglomération des particules. Une fois la poudre est compactée à froid, un traitement thermique est indispensable, afin d'éliminer la porosité [42].

6.2.2. Frittage

Le frittage à l'état solide est un traitement thermique de poudre compact. Durant le processus de frittage, la matière prend le chemin suivant: elle circule des régions dans lesquelles le potentiel chimique est élevé vers les régions dans lesquelles le potentiel chimique est faible (thermodynamique). Les flux de matière sont régis par les mécanismes de transport (cinétique). Il existe deux forces motrices qui régissent le transport de matière. La première est le gradient de potentiel chimique, la deuxième est la contrainte générée aux contacts entre les grains.

Au cours de processus de frittage on peut distinguer 3 étapes (figure 1.20). La première étape correspond à la formation et à la croissance des ponts entre particules, elle se produit par réarrangement des grains qui se collent entre eux. La seconde étape consiste à l'élimination de la porosité ouverte. Enfin, la dernière étape, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières étapes de frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints des grains.

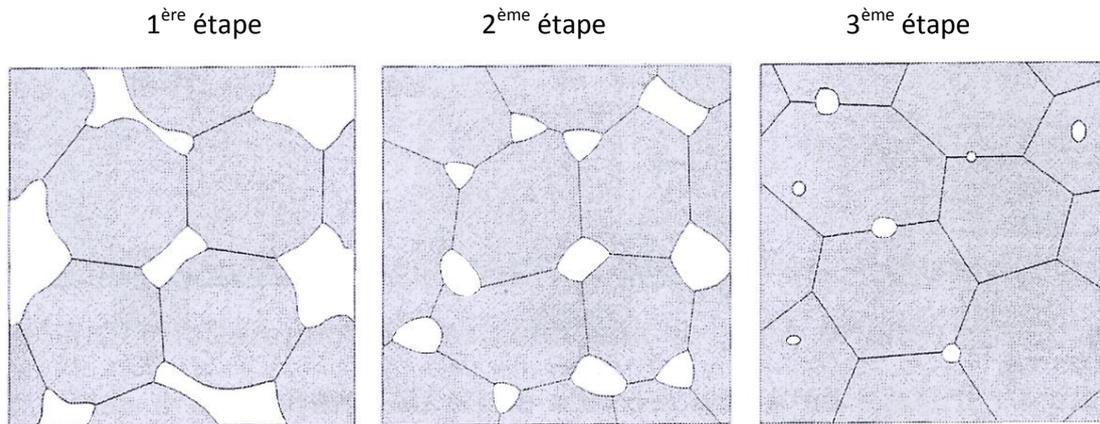


Figure 1.20 : Représentation schématique des trois étapes de frittage [43]

Lorsqu'une poudre est frittée, des ponts se forment entre les grains grâce au transport de matière, un phénomène qui permet aussi de densifier le matériau. Cependant, lors du processus, il existe un phénomène qui ne permet pas la densification du matériau : la croissance de grains. En d'autres termes, le transport de matière ne provoque pas obligatoirement la densification du matériau. La densification n'est pas seulement déterminée par la meilleure manière d'optimiser le transport de matière, mais elle est aussi déterminée par la nature des mécanismes de transport de matière. Il existe quatre mécanismes distincts de transport de matière contribuant à la formation des ponts et à la densification : évaporation-condensation, diffusion de surface, diffusion en volume et diffusion aux joints de grains. La Figure 1. 21 montre ces différents mécanismes composés de trois sources atomiques différentes [44]:

- Les atomes situés à la surface des grains diffusent à la surface des joints de grains pour la formation des ponts. Trois types de transport existent. La matière peut passer à la surface des grains, c'est la diffusion superficielle. La diffusion peut se réaliser à l'extérieur des grains par un processus d'évaporation-condensation. Enfin, la matière peut diffuser à l'intérieur des grains, c'est la diffusion volumique. Lors de ce transport,

le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains restent immobiles). La densité reste constante.

- Les atomes situés au centre du joint de grains diffusent à la surface des joints de grains. Il existe deux types de diffusion dans ce cas-ci. La matière passe dans le joint de grains, c'est une diffusion de type Coble. Les atomes peuvent diffuser à l'intérieur des grains : c'est une diffusion de type Nabarro-Herring. Avec ce type de transport, le matériau se consolide mais pour assurer la cohésion du système, les centres des grains se rapprochent, il y a donc densification.
- Le troisième type de transport provient des dislocations. La matière diffuse depuis les dislocations contenues dans les grains jusqu'à la surface du joint de grains, mettant en jeu les déformations plastiques du matériau. Ce phénomène permet la densification du matériau.

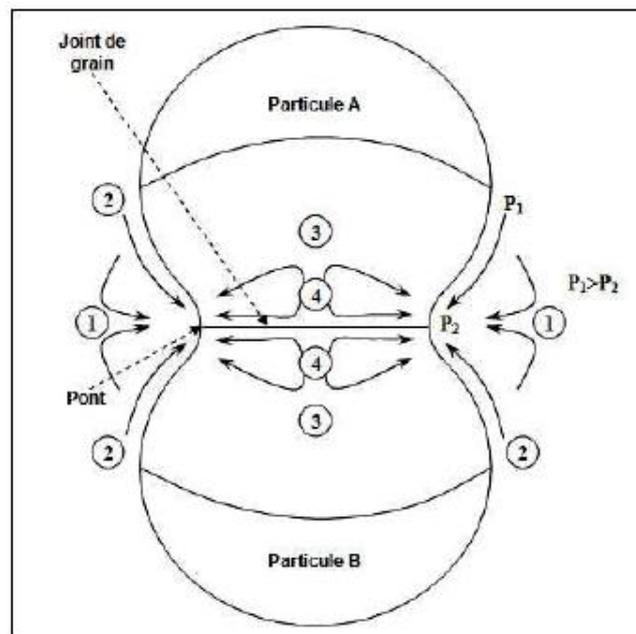


Figure 1. 21: Schématisation des mécanismes responsables du frittage des poudres : modèle des deux sphères [44].

Une des caractéristiques essentielle qui rend le frittage possible est le comportement de la tension de vapeur au voisinage d'une surface courbe. En effet, la tension de vapeur d'une surface convexe est plus élevée que celle d'une surface concave. Ainsi, la diffusion de surface permet le transport de matière qui s'évapore et qui vient se condenser dans les ponts [45].

Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains, et l'homogénéité en composition de matériau.

6.2.3. La compaction isostatique à chaud (CIC ou HIP)

La CIC ou HIP est une méthode utilisée au LSPM depuis quelques décennies, elle est utilisée pour élaborer les matériaux massifs à partir de poudres.

La CIC permet d'obtenir des pièces métalliques ayant une microstructure uniforme et dense.

Le protocole est le suivant : une capsule en acier est remplie de poudres que l'on souhaite compacter. Au cours du remplissage, la poudre est tassée à l'aide d'une presse. Cette étape peut être effectuée dans une boîte à gant sous une atmosphère neutre (par exemple l'argon). La capsule est ensuite soumise à un pompage afin d'expulser le gaz contenu à l'intérieur et minimiser la porosité dans le matériau final. Le pompage peut durer de trois jours pour des poudres micrométriques voire deux semaines pour les poudres nanométriques. Une fois un vide secondaire de 5.10^{-4} Pa obtenu, la capsule est scellée et mise dans le container de l'appareil de CIC pour la compaction. On applique alors une pression, pouvant atteindre jusqu'à 300 MPa, et une température jusqu'à 1500 °C. La figure 1.22 regroupe le matériel utilisé pour la technique de CIC ainsi qu'un schéma type de cycle de compaction. A la fin du cycle CIC, la capsule est retirée pour en extraire le matériau massif. La caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques sont nécessaires pour contrôler et valider le cycle CIC.



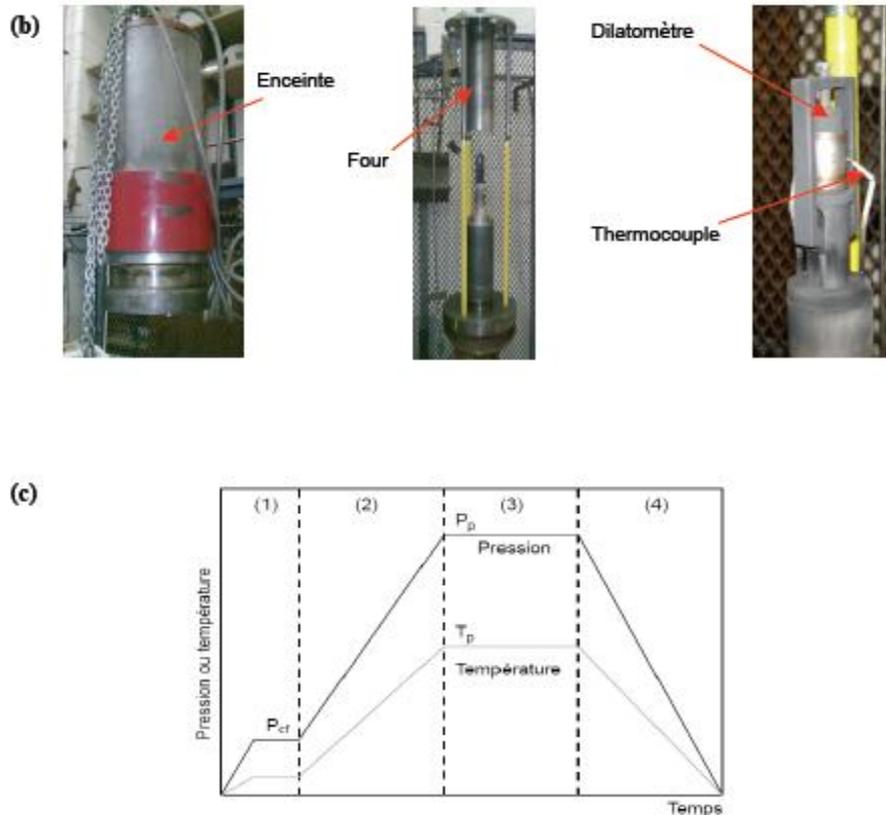


Figure 1.22 : Présentation des éléments constituant la technique de CIC :

(a) capsule utilisée au laboratoire LSPM: état avant et après compaction,
 (b) appareil de CIC. (c) schéma du cycle de compaction.

7. L'indentation pour la mesure de la dureté

La dureté d'un matériau est définie comme la résistance mécanique qu'un matériau oppose à la pénétration, d'un autre corps plus dur que lui, sous l'action d'une charge donnée. Le choix de l'indenteur, est fait de manière à pouvoir négliger sa déformation par rapport à celle du matériau à tester. Le contact des deux corps résulte une modification superficielle du matériau indenté qui dépend, non seulement des caractéristiques intrinsèques du matériau, mais aussi du mode et des conditions d'applications de l'indenteur. De ce fait, la dureté est en réalité une propriété complexe qu'on ne peut relier directement aux autres propriétés mécaniques du matériau. Toutefois, le nombre de dureté obtenu par l'essai d'indentation donne à l'utilisateur une information quantifiée par des normes précises. Ainsi, appliquer la norme permet de comparer des matériaux ou de caractériser l'effet d'un traitement thermique ou mécanique. L'essai d'indentation est d'autant plus intéressant qu'il est simple et rapide à

mettre en œuvre. De plus, en n'affectant qu'une zone superficielle du matériau, il peut être considéré comme non destructif.

Si l'obtention d'un nombre de dureté ne pose pas de problème, il n'en va pas de même de l'interprétation physique de la valeur obtenue qui varie suivant la méthode d'indentation. Nous verrons dans la suite que cet aspect de la dureté conduit de plus en plus les chercheurs à réfléchir à la notion même de dureté. On peut citer Petik [46] qui évoque les problèmes de mesure ou plus récemment Malzbender [47] qui discute sur « les définitions » de la dureté.

Généralement, les techniques de mesure peuvent être classées en quatre catégories selon le mode d'application de l'indenteur. Parmi elles, on trouve :

a) La dureté par rayure : C'est la résistance qu'oppose un matériau à être rayé. Ce type d'essai a donné lieu à la première échelle de dureté proposée par Mohs [48] en 1820.

Dans ce groupe, on peut mentionner :

- Dureté Mohs (minéralogie).
- Dureté à la lime.
- Dureté Martens.
- Dureté Turner.

L'essai à la rayure ou « scratch test », utilise une pointe en diamant mise en contact avec le matériau puis déplacée sur sa surface, soit à chargement constant soit à chargement variable, généralement de manière continue. Dans ce type d'essai, la résistance à la rayure est quantifiée par la géométrie de la rayure générée par le contact ou par les singularités de la courbe charge – déplacement. L'essai à la rayure est également utilisé pour caractériser l'adhérence des films minces [49, 50].

b) Dureté par rebondissement ou Shore : Cette mesure est caractérisée par la capacité du matériau à restituer l'énergie reçue au cours du choc avec une bille tombante. Ces essais sont essentiellement utilisés pour les matériaux polymères.

c) Dureté par pénétration : C'est la résistance qu'oppose un matériau à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui. Ce sont les plus nombreux et les plus répandus. Ils se distinguent par la forme géométrique de l'indenteur. La dureté est calculée par le rapport de la force appliquée sur une surface représentative de la zone indentée.

- Dureté Brinell.
- Dureté Rockwell.
- Dureté Vickers.
- Dureté Knoop.
- Dureté Berkovich.

Dans cette étude, nous nous intéresserons particulièrement aux essais par pénétration, plus souvent appelés « essais d'indentation ». Ces essais, outre la dureté, permettent d'obtenir d'autres informations sur les propriétés mécaniques des matériaux comme la ténacité par exemple.

Dans la suite, un effort particulier sera porté sur les essais utilisant un indenteur de forme pyramidale. Il s'agit des essais Vickers et Knoop dont nous détaillerons le principe et les caractéristiques dans la suite.

L'application de la charge d'indentation peut être discrète ou continue. Dans le premier cas, l'empreinte résiduelle est observée après le retrait de l'indenteur à l'aide d'un microscope optique. Une règle graduée permet de mesurer les différentes longueurs caractéristiques de l'empreinte. Pour l'indentation en continu, la charge est appliquée progressivement et on mesure en temps réel, le déplacement de la pointe de l'indenteur en fonction de la charge. Un exemple de courbe représentative est montré sur la figure 1. 23. Le calcul de la dureté se déduit du rapport de la charge maximale atteinte avec la profondeur correspondante à cette charge.

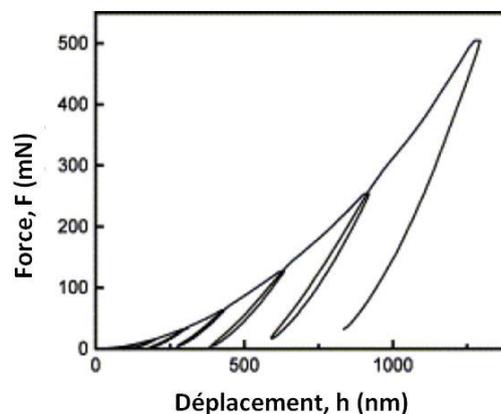


Figure 1. 23 : Courbe charge-déplacement obtenue par Gong [51] sur des nitrures de silicium.

8. Les indenteurs

8. 1. Indenteur bille (Essai Brinell)

Le pénétrateur est une bille, en acier trempé en carbure de tungstène ou en diamant, de diamètre D . L'essai consiste à imprimer la bille sous l'action d'une charge P à la surface d'un matériau (figure 1. 24). La charge est appliquée pendant une durée normalisée de quelques secondes. Après le retrait de l'indenteur, on mesure le diamètre d de l'empreinte à l'aide d'un microscope.

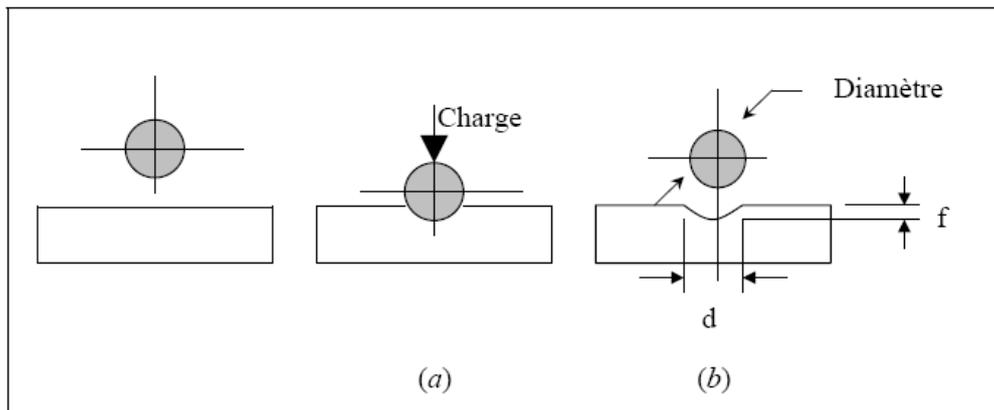


Figure 1. 24 : Schéma de l'indentation Brinell. (a) Etape de chargement, (b) Empreinte résiduelle.

L'aire superficielle de la calotte sphérique S laissée par la pénétration de l'indenteur bille est fonction du diamètre initial de la bille D et du diamètre de l'empreinte résiduelle d . La surface est calculée par la relation suivante :

$$S = \pi Df \text{ et } f = \frac{1}{2} \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right) \quad (2)$$

Dans le cas de l'essai Rockwell, on peut aussi utiliser une bille en acier trempé de 1/16 de pouce. Le principe d'application est le même que celui décrit dans le paragraphe suivant.

8. 2. Indenteur cône (Essai Rockwell)

Le pénétrateur est ici un cône en diamant d'angle 120° au sommet. La profondeur de l'empreinte résultante est déterminée comme étant la différence entre les positions atteintes en précharge et à pleine charge. La figure 1. 25 schématise le principe de cet essai.

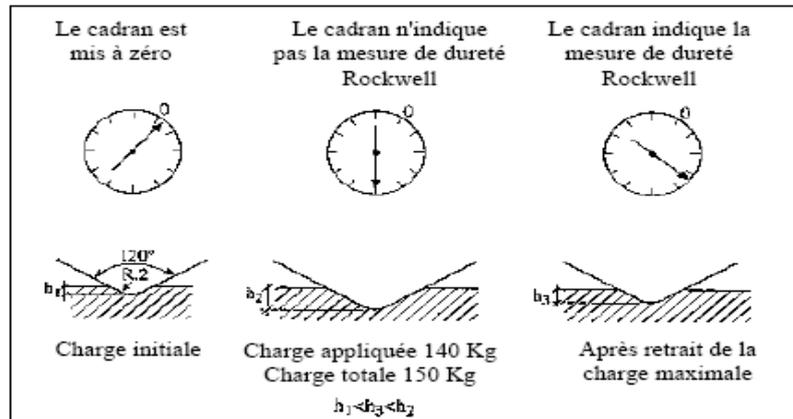


Figure 1.25 : Schéma de l'indentation Rockwell C.

L'essai Rockwell C, consiste à appliquer d'abord une force de 100 N . Le cône s'enfonce d'une profondeur h_1 . On applique ensuite une force de $100\text{ N}+P$, avec $P=1400\text{ N}$, pendant une durée de 3 à 8 seconde. Le cône s'enfonce d'une profondeur h_2 , on retire la force F , le cône reste enfoncé d'une profondeur h_3 , la profondeur rémanente ($h_3 - h_1$) permet le calcul de *HRC* selon la formule suivante :

$$HRC = (100 - (h_3 - h_1)) * 500(3)$$

Un des avantages de l'essai Rockwell est que le nombre de dureté peut se lire directement sur un cadran gradué.

8.3. Indenteurs Pyramides

8.3.1. Indenteurs Vickers

Dans l'essai Vickers, le pénétrateur est une pyramide en diamant à base carrée. L'angle entre les deux faces triangulaires opposées est de 136° et entre les deux arêtes opposées de 148° (figure 1.26).

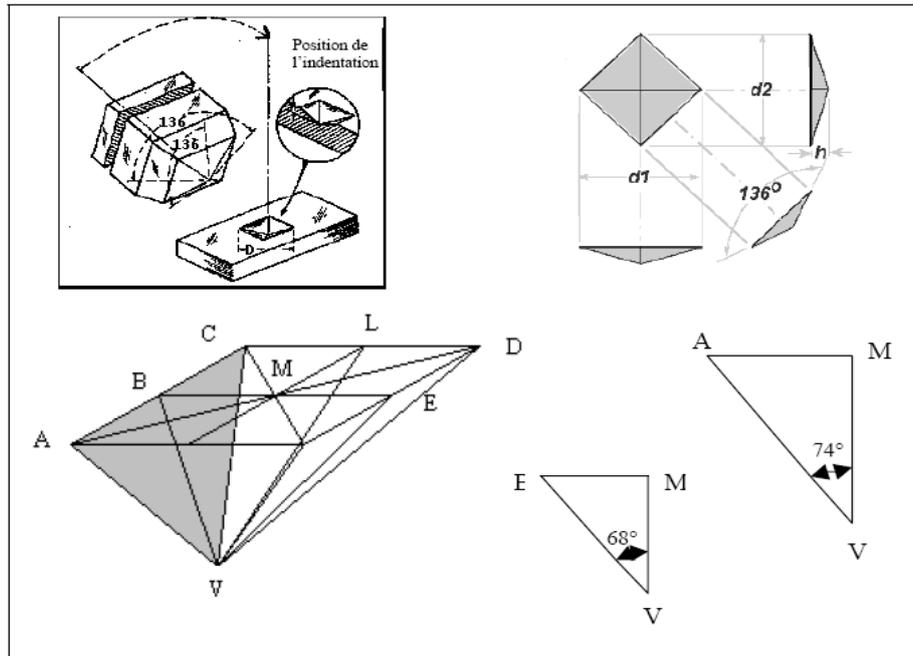


Figure 1.26 : Schéma de l'indenteur Vickers.

L'expression générale de la dureté Vickers est la suivante :

$$HV = \frac{1854,4 \times P}{d^2} \quad (4)$$

Où HV est exprimée en Kgf/mm^2 si la charge P est donnée en gf et la diagonale de l'empreinte d en μm . De plus en plus, le nombre de dureté est exprimé en GPa . Dans ce cas, il suffit d'exprimer P en N dans la relation (4).

D'un point de vue pratique, la valeur de la diagonale s'obtient par la moyenne des deux diagonales. Un paramètre important que l'on voit souvent dans l'étude de l'indentation Vickers est le rapport entre la diagonale et la profondeur de l'empreinte ou de pénétration h (distance (MV) sur la figure 1.26).

8.3.2. Indenteurs Knoop

L'indenteur Knoop est une pyramide en diamant à base losange. Le plus petit angle entre les deux arêtes opposées est égal à 130° et le plus grand angle entre les deux arêtes opposées est de $172^\circ 30'$ (figure 1.27).

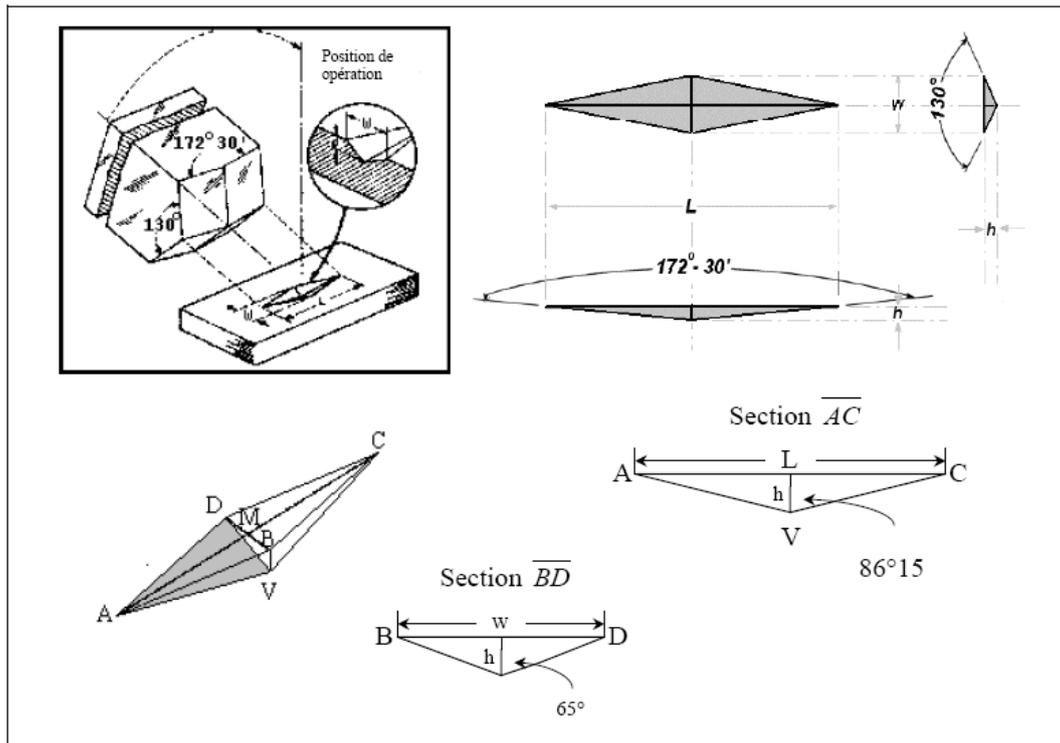


Figure 1. 27 : Schéma de l'indenteur Knoop.

L'empreinte laissée après la pénétration est de forme losange allongée, Le nombre de dureté est calculé par le rapport de la charge à la surface projetée du contact. La dureté Knoop est obtenue par la relation suivante [52]:

$$HK = \frac{14,229 \times P}{L^2} \quad (5)$$

D'un point de vue pratique, il suffit de mesurer la longueur de la grande diagonale (L) de l'empreinte laissée par la pénétration pour obtenir le nombre de dureté.

8. 3.3. Indenteurs Berkovich

L'indenteur Berkovich est une pyramide en diamant à base triangulaire. A titre d'exemple, la figure 1. 28 montre une empreinte Berkovich et des déformations rémanentes après l'essai.

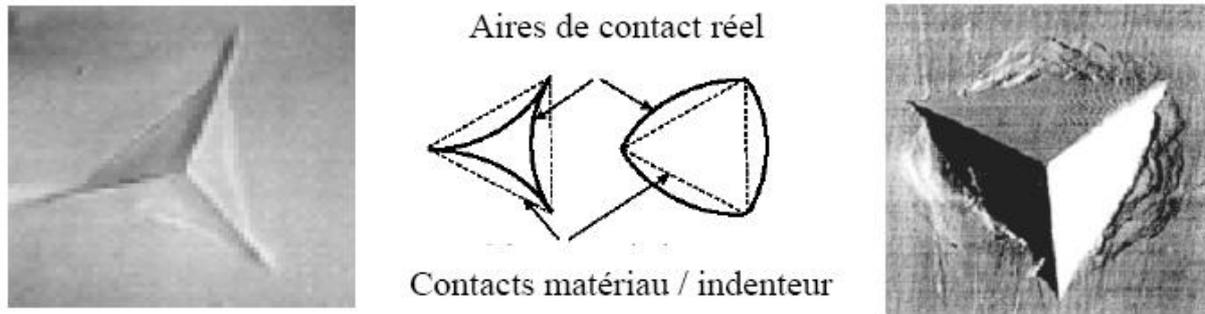


Figure 1. 28 : Empreintes Berkovich pyramidales à base triangulaire.

L'angle mesuré entre une arête et la face opposée est de $63,3^\circ$. Le nombre de dureté s'obtient par le rapport de la charge à la profondeur d'empreinte par la relation suivante :

$$H = \frac{P}{(4,95 \times d)^2} \quad (6)$$

9. Domaine de dureté

En pratique, nous pouvons constater que la dureté mesurée varie en fonction de la charge appliquée. On distingue généralement quatre domaines de mesure de dureté : nanodureté, microdureté, dureté sous charge réduite et macrodureté. Les limites de ces domaines sont déterminées suivant l'allure de la courbe de dureté en fonction de la charge d'indentation. Elles ne sont pas définies de manière très précise. Cependant, on peut en donner un ordre de grandeur, comme on peut le voir sur la figure 1. 29, qui représente la variation de la dureté en fonction de la gamme de chargement.

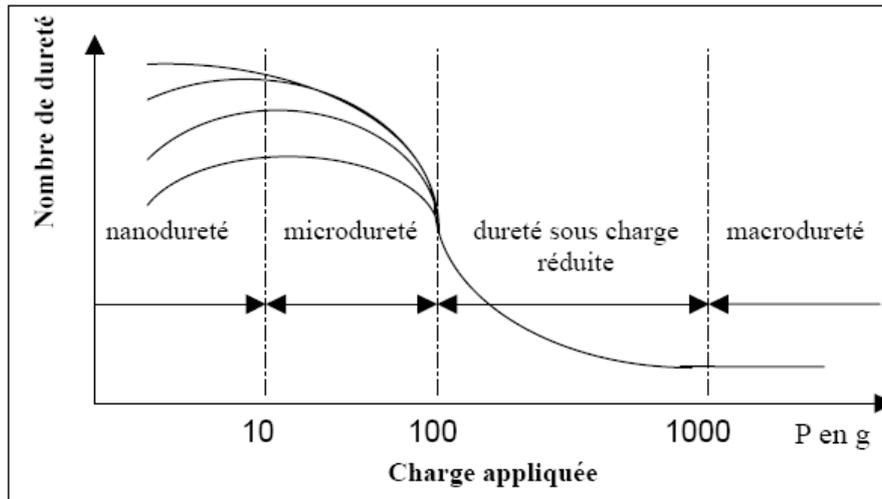


Figure 1. 29 : Variation du nombre de dureté en fonction de la charge appliquée.

On remarque sur cette figure que, selon le domaine de charge, la dureté dépend ou non de la charge d'indentation. Ceci permet de proposer trois grandes régions :

- La macrodureté pour laquelle le nombre de dureté ne varie pas avec la charge.
- La microdureté sous charge réduite où le nombre de dureté augmente généralement quand la charge diminue.
- La nanodureté, correspondant aux plus petites charges d'indentation, est une région où le nombre de dureté peut croître ou décroître selon les cas.

La variation de la dureté, qui correspond le plus souvent à une augmentation de la valeur pour les faibles charges, est un phénomène largement décrit dans la littérature. Ce phénomène est appelé en anglais '*Indentation Size Effect (ISE)*' ou Effet de Tailles d'Empreinte. Du fait de son existence, le seul nombre de dureté ne suffit pas pour caractériser un matériau. Le problème se pose surtout lorsqu'on veut comparer des valeurs de dureté entre elles. Il est recommandé alors d'indiquer la charge avec laquelle la dureté est mesurée ou mieux, d'exprimer la variation de la dureté avec la charge appliquée.

La variation de la taille d'empreinte est très difficile à prendre en compte pour des faibles charges. Différents mécanismes ont été avancés pour l'expliquer. Ceux-ci comprennent le durcissement par écrouissage [53], la récupération élastique après l'indentation [54], la charge requise pour amorcer la déformation plastique [55], l'énergie nécessaire pour déplacer une dislocation [56], les erreurs statistiques de la mesure [57], le frottement entre le matériau et les faces de l'indenteur [58], et la théorie du gradient de

plasticité [59]. Une grande partie des hypothèses concernant la variation de la dureté en fonction de la charge peut être trouvée dans les articles récents de Gong et al [60-62].

10. Propriétés mécaniques des matériaux

10. 1. Elasticité

Les premières études sur les propriétés mécaniques des nanomatériaux, se sont concentrées sur les propriétés d'élasticité. Les premiers résultats obtenus sur des matériaux préparés par compaction de poudres obtenues par IGC, ont montré que le module de Young (E) était significativement inférieur à celui d'un matériau ayant une taille de grains conventionnelle [63]. Des études plus récentes menées par V. Krstic et al [64] et P.G. Sanders et al [65], ont établi une relation directe entre la porosité des matériaux et la diminution de son module de Young. En prenant en considération l'effet de la porosité P.G. Sanders et al ont obtenu, une valeur de E de 130 ± 1 GPa pour le Palladium alors que la valeur théorique est de 133 GPa. Cependant, l'interception de nanocristalline Cu est de 121 ± 2 GPa, ce qui est inférieur de 5% de la valeur de référence de 128 GPa. Cette différence peut être due à l'incertitude sur le module de Cu. L'anisotropie élastique de Cu peut être responsable de certaines variations de module, car il est difficile d'obtenir du Cu sans une texture. Des modules de Young de nanocristallin complètement dense (17-26 nm) de Fe, Cu, Ni et des alliages de Cu-Ni préparés par broyage mécanique ont également été trouvés pour être similaires à ceux des polycristaux correspondants [66].

Généralement, les valeurs de module d'Young de métaux nanocristallins sont inférieures à la valeur de référence du matériau à grains conventionnels. Les matières qui ne sont pas entièrement dense présentent des modules inférieurs. Des nombreuses relations empiriques ont été proposées pour s'adapter à cette diminution [67]. Une relation de base proposée par Spriggs pour une utilisation avec les matériaux fragiles et poreux est représentée par l'équation suivante [68]:

$$E = E_0 \exp(-\beta P)$$

Où P est la fraction volumique des pores et β est une constante. Le module de Young apparent (E) est diminué de la valeur de référence (E_0) par un facteur exponentiel lié à la porosité (P). Les valeurs de β varient entre 2,4 et 4,0 selon les conditions de pression et de température [68].

10. 2. Résistance mécanique et dureté.

La plupart des résultats des matériaux métalliques présents dans la littérature montrent d'une façon unanime que la limite élastique augmente avec la réduction de la taille des grains selon la loi de Hall-Petch (LHP). Elle est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-0.5}$$

Où σ_y la contrainte d'écoulement du matériau, σ_0 la contrainte de friction et k la résistance des joints de grains (pente de Hall-Petch) et d est le diamètre moyen des grains. σ_y , σ_0 et k sont des paramètres intrinsèques au matériau. La contrainte d'écoulement correspond pour les matériaux mgc à une déformation de 0,2%. La figure 1. 30 montre l'évolution schématique de la loi de Hall-Petch pour des grains mgc, mgf et mnc [69].

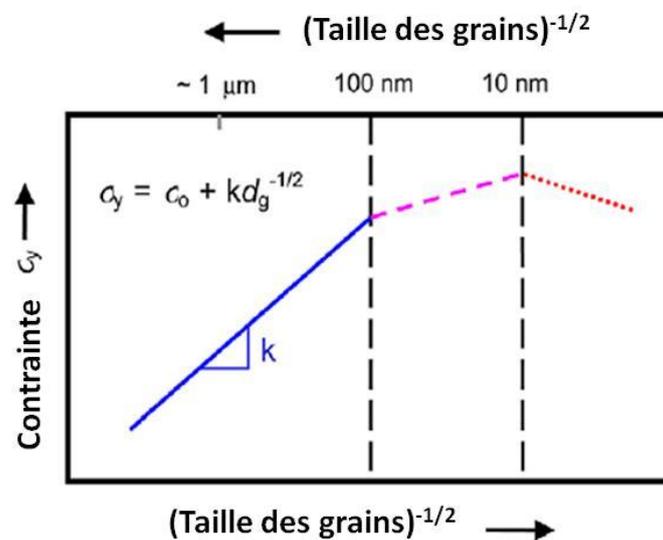


Figure 1. 30 : Evolution de la contrainte d'écoulement à 0.2% en fonction de la taille moyenne des grains [69]

La figure 1. 31 issue de l'étude de K. S. Kumar et al synthétise des résultats obtenus sur de nombreux matériaux. Ils distinguent trois domaines en fonction de la taille moyenne d des grains : le premier domaine est celui des matériaux mgc ($d > 100 \text{ nm}$) dans lequel la LHP est appliquée. Dans le second domaine des matériaux mgf ($10 \text{ nm} \leq d \leq 100 \text{ nm}$), la contrainte d'écoulement continue d'augmenter quand la taille des grains diminue, mais avec une pente beaucoup plus faible que dans le premier domaine. Enfin le dernier domaine attribué aux mnc ($d < 10 \text{ nm}$) fait l'objet d'une forte controverse, ce domaine est caractérisé par une diminution de la contrainte d'écoulement (pente nulle ou négative). Ce phénomène est aussi nommé effet de Hall-Petch inverse.

Dans la plupart des matériaux mnc et mgf, la relation linéaire entre la limite d'élasticité et l'inverse de la racine carrée de la taille des grains est respectée. L'effet de la réduction de la taille de grains est une très forte augmentation de la limite d'élasticité des matériaux nc/mgf par rapport aux matériaux dont la taille de grains est plus conventionnelle. Toutefois, les résultats présents dans la littérature mettent l'accent sur le rôle important des joints de grains dans les mécanismes de déformation des matériaux nc/mgf.

Cependant, les résultats expérimentaux sur les matériaux révèlent que la relation de Hall-Petch enregistrée à des tailles de grains volumineux ne peuvent pas être extrapolés à des tailles de grains inférieures à $1 \mu\text{m}$ [70]. La figure 1. 31 montre le tracé de Hall-Petch pour le Cu provenant de sources différentes. Comme on peut le voir clairement, il ya une ambiguïté dans la tendance de la courbe quand la taille de grain diminue à une valeur inférieure à 25 nm ($d^{-1/2} = 0,2 \text{ nm}^{-1/2}$). Bien que certains résultats prédisent un plateau, d'autres montrent une diminution.

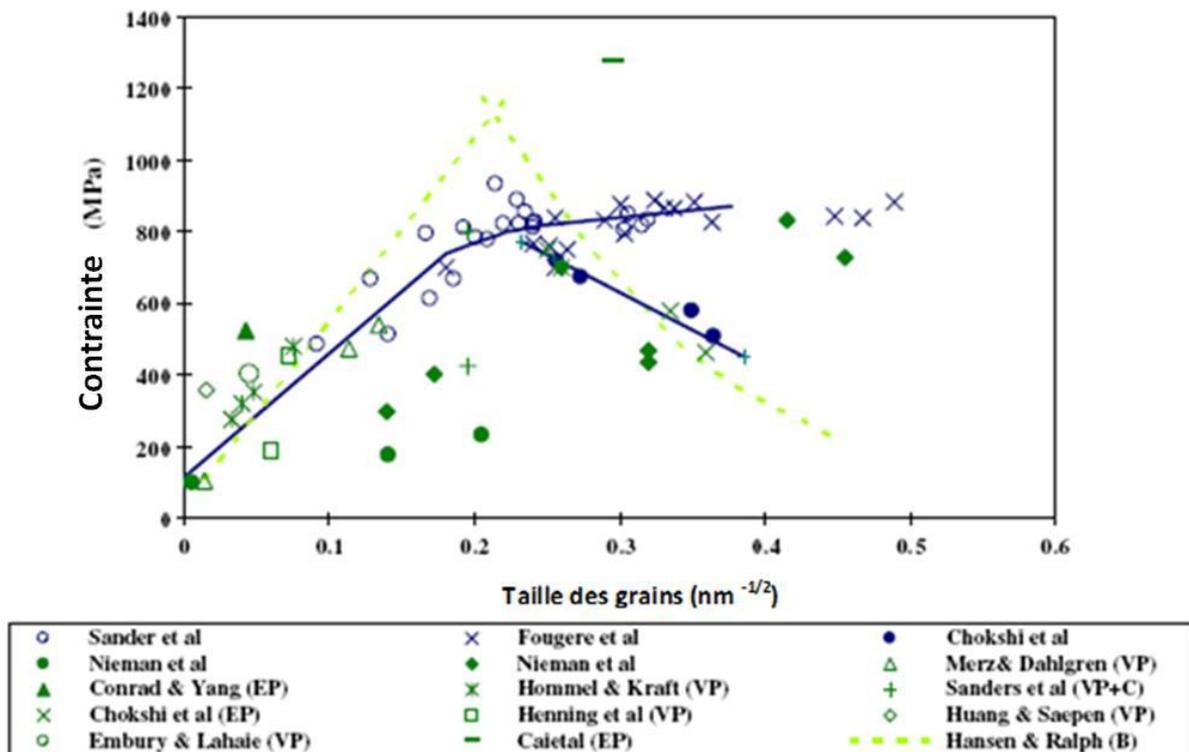


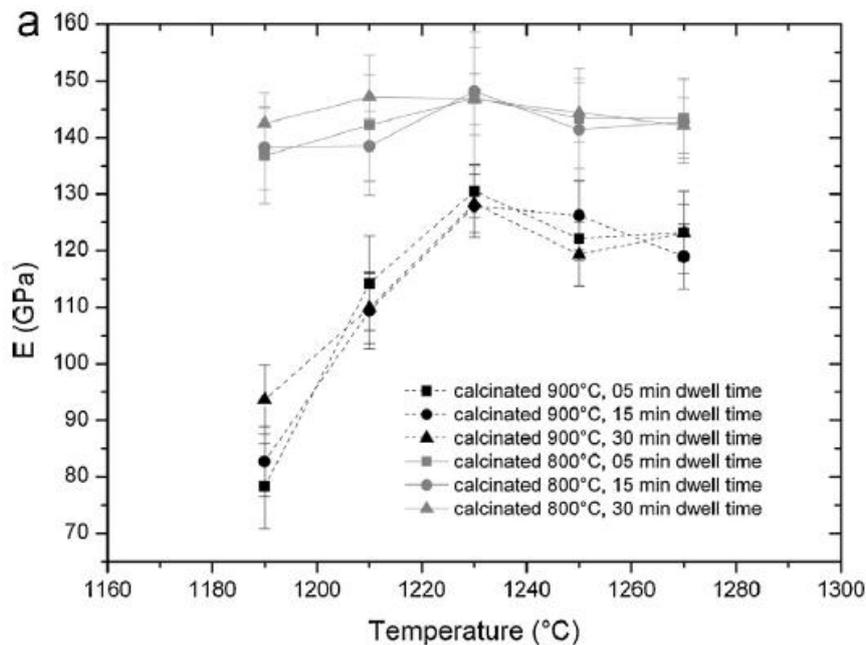
Figure 1. 31 : Courbe de la limite d'élasticité en fonction de la taille des grains du Cu provenant de différentes sources.

Les courbes montrent les différentes tendances de la limite élastique si la taille des grains est inférieure à une taille critique [70].

Les propriétés mécaniques d'un substitut osseux en phosphate de calcium doivent être adaptées au site osseux destinataire. Elles sont principalement liées au taux de porosité, mais

dépendent aussi du protocole de fabrication : synthèse, introduction de porogène, frittage et évacuation des porogènes [71]. La présence de la porosité dans les matériaux en phosphates de calcium conduit à la diminution des propriétés mécaniques [72]. Des études ont montré que les propriétés mécaniques des céramiques d'hydroxyapatites poreuses dépendent de la dimension des pores et du degré de porosité. En effet, lorsque la dimension des pores augmente et la quantité de pores est identique, on assiste à une détérioration des propriétés mécaniques. La même tendance est observée lorsque la porosité augmente pour une taille des pores identique [73, 74].

A. Thuault et al [75] ont essayé d'améliorer les propriétés mécaniques des massifs d'hydroxyapatites synthétisés par un procédé de coprécipitation à partir de diammonium de phosphate et des solutions de nitrate de calcium et façonnés par un système de moulage poreux. Puis, ils ont utilisé le frittage direct de la nanopoudre par four à micro-onde dans une cavité à mode unique. La figure 1. 32, présente des données sur la dureté et le module de Young des pastilles d'hydroxyapatites. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles trouvées par frittage conventionnel.



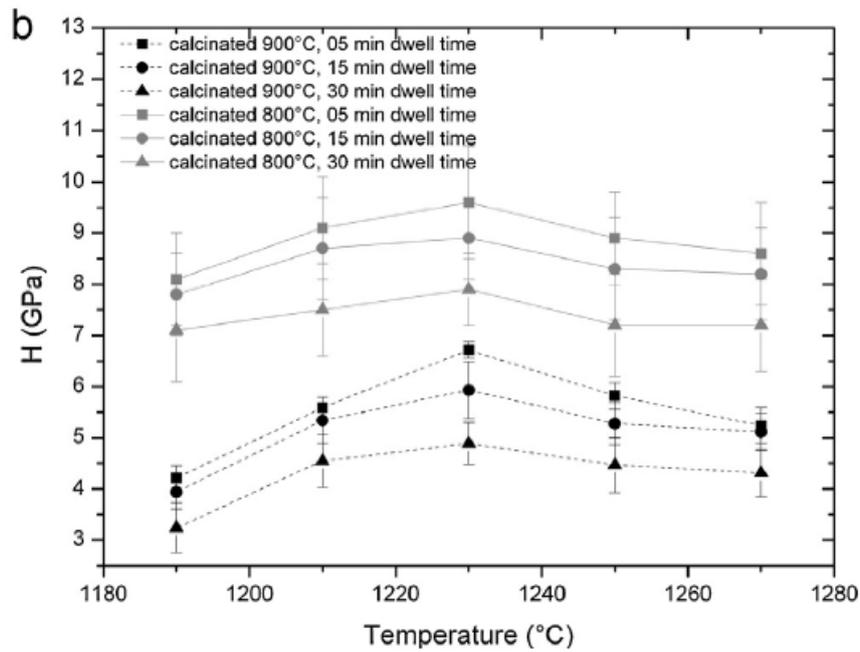


Figure 1.32 : Représentation de l'évolution des micro-ondes sur les échantillons frittés en fonction la température de frittage (a) le module de Young; (b) dureté [75]

10.3. Ductilité

On peut définir la ductilité d'un matériau comme l'aptitude à changer de forme sans se rompre. Dans le régime de granulométrie classique, généralement une réduction de la taille des grains entraîne une augmentation de la ductilité. Ainsi, il faut s'attendre à une augmentation de la ductilité quand la taille des grains est réduite à l'échelle nanométrique. Cependant, la ductilité est faible pour la plupart des grains avec une taille <25 nm alors que les métaux de taille de grains conventionnelle possèdent des ductilités élevées avec 40-60% d'allongement [76].

Koch [77] a identifié trois principales sources de ductilité limitée dans les matériaux nanocristallins, à savoir:

- des artefacts de traitement (par exemple, les pores).
- l'instabilité de traction.
- l'instabilité de cisaillement.

Il est difficile de traiter les matériaux nanostructurés libres à partir des artefacts qui masquent les propriétés mécaniques. En conséquence, la simulation de dynamique

moléculaire a été considérée comme un outil précieux pour aider notre compréhension de leur mécanisme de déformation [78-82].

Les résultats des simulations atomistiques ont permis de suggérer différents mécanismes de déformation plastique en fonction de la taille des grains [83, 84]. Il semble y avoir un accord sur l'existence de trois régimes : la taille des grains (a) $d > 1 \mu\text{m}$, régime dans lequel les dislocations et l'écroutissage contrôlent la plasticité; (b) le régime de taille des grains plus petite $d < 10 \text{ nm}$, où l'activité limitée aux dislocations intragranulaires se produit, et le cisaillement des joints de grains est censé être le mécanisme de déformation. Le régime des grains de taille intermédiaire (c) (10nm - 1 μm) est moins bien compris. Ces mécanismes semblent influencer sur la ductilité de manière significative.

La figure 1. 33-a présente des données sur la limite d'élasticité normalisée (résistance / résistance de polycristallin conventionnel) par rapport au pourcentage d'allongement en traction de métaux avec une granulométrie dans la gamme nanocristallin. Il ya une diminution nette de la ductilité lorsque l'élasticité est augmentée. Par comparaison, les matériaux à grains ultrafins (100-500 nm), figure 1. 33-b, présente une augmentation de la limite d'élasticité avec une bonne ductilité par rapport aux matériaux nanocristallin.

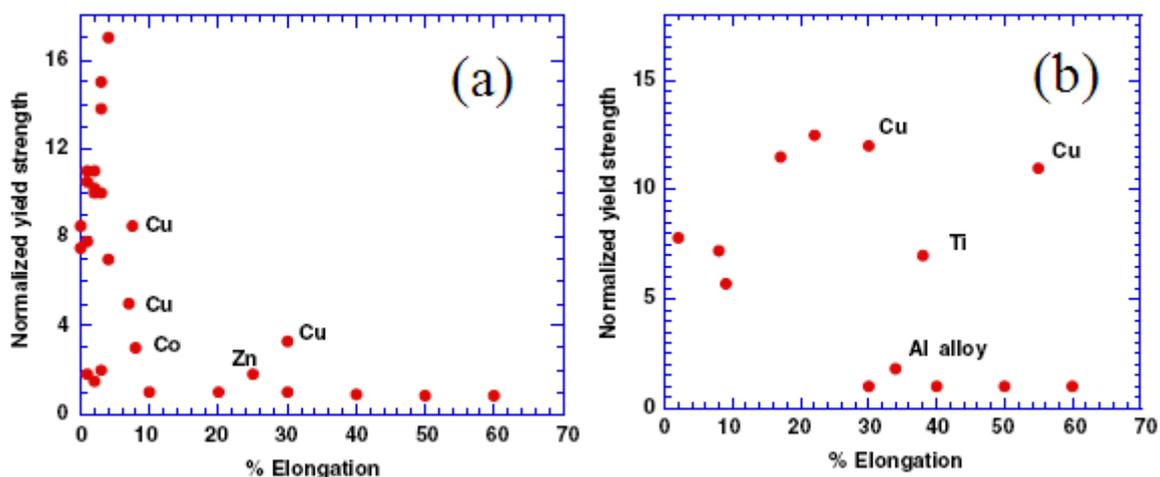


Figure 1. 33 : Compilation de la limite d'élasticité par rapport au % d'allongement de métaux nanocristallins (a) et de métaux à grains ultrafin (b) [77].

Zhang et al [85-87] ont modifié la microstructure de la taille des grains nanostructurés/ ultrafins de Zn en changeant les temps de broyage. Une variation cyclique très dramatique de la dureté a été observée en fonction du temps de broyage à la température d'azote liquide.

L'échantillon broyé pendant 4 heures présente une combinaison optimale de résistance et de ductilité. La distribution de la taille des grains dans cet échantillon contenait la fraction volumique de 30% de grains de taille supérieure à 50 nm ainsi que des grains de taille plus petite à l'échelle nano.

Cette microstructure optimale, qui présente plus d'écrouissage que les échantillons broyés plus ou moins longtemps, combine le renforcement de la réduction de la taille des grains et l'écrouissage fourni par l'activité de dislocation dans les grains plus gros. Ainsi, une distribution bimodale de la taille des grains est un moyen d'augmenter la ductilité.

Les joints de grains hors équilibre ont également été proposés comme un mécanisme pour améliorer la ductilité [88] car ils fournissent un grand nombre de dislocations et de glissement [89] et peut même permettre aux grains de glisser ou de tourner à la température ambiante, ce qui conduit à une augmentation significative du coefficient d'écrouissage. Une autre façon d'augmenter la ductilité est de diminuer la vitesse de déformation pour que l'échantillon reste plus plastique avant rupture [90].

Des résultats antérieurs ont montré que les propriétés mécaniques des matériaux nanocristallins peuvent être mal interprétées à cause du manque d'attention aux détails de la structure interne [91]. Donc, comme mentionné précédemment, la contamination et la porosité se sont révélées extrêmement préjudiciable à la ductilité.

11. Conclusion

Les nanoparticules représentent un réel espoir pour la médecine. Elles peuvent en effet favoriser la délivrance d'agents thérapeutiques au sein même de la zone à traiter en limitant leur capture par d'autres tissus.

L'ensemble de l'étude bibliographique permet de comprendre les propriétés physicochimiques du biomatériau apatitique (hydroxyapatite) ainsi que des différentes techniques de synthèses. De plus, les intérêts et les applications de ce dernier sont détaillés. En outre, nous avons décrit en particulier la méthode sol-gel tant qu'elle est proche et semblable à la méthode de synthèse utilisée dans ce travail. La microstructure et les propriétés des biomatériaux nanocristallins sont fortement dépendantes des méthodes d'élaboration. L'amélioration des propriétés mécaniques peuvent être atteinte grâce à l'affinement de la taille des grains de l'échelle micrométrique au domaine du nanomètre. Nous nous sommes intéressés ensuite à la notion des nanomatériaux et leurs propriétés. Le

frittage souvent associé à l'application des techniques de compaction des poudres nanométriques par différentes méthodes a été aussi présentée.

L'objectif de ce travail a donc été de consolider un biomatériau apatitique présentant de fortes similitudes avec la phase minérale de l'os, composé de cristaux de taille nanométrique, et de la composition physico-chimique ; dans le but de conférer, à terme, une réponse biologique qui mime le comportement du minéral osseux.

Références bibliographiques :

- [1] R. Tisserand, *Thèse de Doctorat*, (2004).
- [2] C. Zhu, D. A.Sverjensky, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (1991), 55, 1837.
- [3] T.A. Kuriakose et al. *Journal of Crystal Growth* (2004) 263, 517–523
- [4] P.J.Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant and P.Ab.Lard. *Materials chemistry and Physics*(2005).
- [5] L.Campayo, *Thèse doctorat*, Universit.de Limoges (2003).
- [6] S.Bailliez, *Thèse doctorat*, Chimie Lyon (2003).
- [7] L. L. Hench, *Journal of the American Ceramic Society*, (1991), 74, 1487-1510.
- [8] N. Szabo, *Z. Kristallogr*, (1930), 75, 38.
- [9] Mehmel, *Z. Kristallogr*, (1930), 75, 323.
- [10] A. S. Posner, A. Perloff, A. F. Diorio, *Acta Crystal*, (1958), 11, 308.
- [11] Flower B.O., *Journal of Inorganic chemistry*, (1974), 13, 194-207.
- [12] M. I. Kay, R. A.Young, A. S. Posner, *Nature*, (1964), 204, 1050.
- [13] Montel G., *Bull Soc Fr Minéral Cristallogr* (1971), 94, 300-313.
- [14] J. C. Heughebaert, *Thèse de Doctorat*, Toulouse, 1977.
- [15] D. Marchat, *Thèse de Doctorat*, France, 2005.
- [16] J.C.Elliott,*Elsevier*, (1994), 389.
- [17] G. S. Sailaja, P. Ramesh, T. V. Kumary, H. K. Varma,*ActaBiomaterialia*, (2006), 2, 651.
- [18] X. Qiu, Z. Hong, J. Hu, L. Chen, X. Chen, Xiabin, Jing,*Biomacromolecules*, (2005), 6,1193.
- [19] P. Guigui, P. Plais. B. Flautre, (1994), 2798-2803.
- [20] H. Eshtiagh-Hosseini et al. *Materials Chemistry and Physics* (2007), 106, 310–316
- [21] J.Livage et al., *Solid State Ionics*, (1989), 32-3, 633-638.
- [22] J.Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress In Solid State Chemistry*, (1988), 18, 259-341.
- [23] C.J. Brinker, G.W. Sherer, *Academic Press New York*, (1990).
- [24] Syukri et al., *Materials Chemistry and Physics*, (2003), 78, 645.
- [25] D.C.Bradley, R.C.Mehrote, D.P.Gaur. *Metal alkoxides; Academic Press: London*, (1978).
- [26] J.P.Jolivert, *Interédition /CNRS édition ed:Paris*,(1994).
- [27] A. Bigi, M. Gandolfi, M. Gazzano, A. Ripamenti, N. Roveri, S. A. Thomas, *Materials Scienes Forum*, (1991), 815, 79

- [28] A. Bigi, G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri, *Journal of Inorganic Biochemistry*, (1993), 49, 69.
- [29] O.P. Siwach, P. Sen, *Solid State Sciences*, (2010), 12, 1107.
- [30] Y. Fu, C. Shearwood, *Scripta Materialia*, (2004), 50, 319.
- [31] O.P. Siwach, P. Sen, *Materials Science and Engineering: B*, (2008), 149, 99.
- [32] H. Gleiter, *Nanocrystalline Materials. Progress In Materials Science*, (1989), 33, 223-315.
- [33] P.G. Sanders et al., *Nanostructured Materials*, (1997), 8, 243.
- [34] V. Haas, R. Birringer, H. Gleiter, *Materials Science and Engineering: A*, (1998), 246, 86.
- [35] V. Haas, H. Gleiter, R. Birringer, *Scripta Metallurgica et Materialia*, (1993), 28, 721.
- [36] H.J. Fecht, *Nanostructured Materials*, (1995) 6, 33.
- [37] Y.W. Xun, E.J. Lavernia, F.A. Mohamed, *Metallurgical And Materials Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science*, (2004) 35, 573-581.
- [38] A.S. Khan, H. Zhang, L. Takacs, *International Journal of Plasticity*, (2000), 16, 1459.
- [39] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science*, (2001), 46, 1.
- [40] X.K. Sun et al., *Metallurgical And Materials Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science*, (2000), 31, 1017-1024.
- [41] D. Jia, K.T. Ramesh, E. Ma, *Acta Materialia*, (2003), 51, 3495.
- [42] H.V. Atkinson, S. Davies, *Metallurgical And Materials Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science*, (2000), 31, 2981-3000.
- [43] D. Bouvard, *Métallurgie des poudres : Hermès Science Publications*, (2002).
- [44] Z. Zhang, *Processing and characterization of micro-scale and nanoscale silver paste for power semiconductor devices attachment*, (2005).
- [45] G. Aliprandi, *Editions Septima Paris*, (1979), 382.
- [46] F. Petik, *Measurement*, (1983), 1, 24.
- [47] J. Malzbender, *Journal of the European Ceramic Society*, (2003), 23, 1355.
- [48] F. Mosh, *English translation by haidinger, W.*, (1825), *Treatise on Mineralogie*, (1824).
- [49] M. T. Laugier, *Thin Solid Films*, (1984), 117, 243.
- [50] A. J. Perry, *Thin Solid Films*, (1983), 107, 167.
- [51] J. Gong, H. Miao, Z. Peng, L. Qi, *Materials Science and Engineering A*, (2003), 354, 140.
- [52] D. Tabor, *Review of Physics in Technology*, (1970), 1, 145.

- [53] D.R. Tate, *Transactions of ASM*, (1945), 35, 374.
- [54] H. O'Neill H., *Sherwood, Cleveland, OH*, (1934).
- [55] C. Hays, E. G. Kendall, *Metallurgy*, (1973), 6, 275.
- [56] N. Gane, J. M. Cox, *Philosophical Magazine*, (1970), 22, 881.
- [57] F. G. Yost, *Metallurgical Transactions A*, (1983), 14 A, 947.
- [58] H. Li, A. Ghosh, Y. H. Han, R. C. Bradt, *Journal of Materials Research*, (1993), 8, 1028.
- [59] W. D. Nix, H. Gao, *Journal of the Materials and Physics of Solids*, (1998), 46, 411.
- [60] J. Gong, J. Wang, Z. Guan, *Materials Letters*, (2002), 56, 941.
- [61] J. Gong, *Journal of the European Society*, (2003), 23, 1769.
- [62] J. Gong, Z. Guan, *Materials Letters*, (2001), 47, 140.
- [63] G.W Nieman, J.R. Weertman, R.W. Siegel, *ScriptaMetallurgicaetMaterialia*, (1990), 24, 145.
- [64] V. Krstic, U. Erb, G. Palumbo, *ScriptaMetallurgicaetMaterialia*, (1993), 29, 1501.
- [65] P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman, *ActaMaterialia*, (1997), 45, 4019.
- [66] T.D. Shen et al., *Journal of Materials Research*, (1995), 10, 2892-2896.
- [67] G.E. Fougere et al., *Materials Science and Engineering: A*, (1995), 204, 1.
- [68] R.M. Spriggs, *Journal of the American Ceramic Society*, (1961), 44, 628-629.
- [69] K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh, *ActaMaterialia*, (2003), 51, 5743.
- [70] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Progress in Materials Science*, (2006), 51, 427.
- [71] L. Obadia, F. Triaud, C. Dupas, P. Pilet, B. Lamy, J. M. Bouler, G. Grimandi, *Revue générale, ITBM-RBM* (2005) 312-318.
- [72] F. Tancret, J. M. Bouler, J. Chamousset, L. M. Minois, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 3647-3656.
- [73] X. Miao, Y. Hu, J. Liu, X. Huang, *Materials Science and Engineering C* 27 (2007) 257-261.
- [74] S. Jinawath, P. Sujaridworakun, *Materials Science and Engineering C* 22 (2002) 41-45.
- [75] A. Thuault, E. Savary, J.-C. Hornez, G. Moreau, M. Descamps, S. Marinel, A. Leriche, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 1865-1871.
- [76] C.C. Koch, et al., *Ductility of nanostructured materials. Mrs Bulletin*, (1999), 24, 54-58.
- [77] C.C. Koch, *ScriptaMaterialia*, (2003), 49, 657.
- [78] J. Schiotz, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, *Nature*, (1998), 391, 561-563.
- [79] V. Bulatov, et al., *Nature*, (1998), 391, 669-672.
- [80] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, *ActaMaterialia*, (1999), 47, 3117.

- [81] V. Yamakov, et al., *ActaMaterialia*, (2001), 49, 2713.
- [82] V. Yamakov, et al., *NatureMaterials*, (2002), 1, 45-48.
- [83] H. Conrad, *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, (2004), 35A, 2681-2695.
- [84] H. Conrad, J. Narayan, *ActaMaterialia*, (2002), 50, 5067.
- [85] X. Zhang, et al., *ActaMaterialia*, (2002), 50, 4823.
- [86] X. Zhang, et al., *ActaMaterialia*, (2002), 50, 3995.
- [87] X. Zhang, et al., *ActaMaterialia*, (2002), 50, 3527.
- [88] R. Z. Valiev, et al., *Journal of Materials Research*, (2002), 17, 5-8.
- [89] A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, *ActaMaterialia*, (2002), 50, 3927.
- [90] M.W. Chen, et al., *Science*, (2003), 300, 1275-1277.
- [91] P.G. Sanders, C.J. Youngdahl, J.R. Weertman, *Materials Science and Engineering: A*, (1997), 234-236, 77.

Chapitre II :
Techniques expérimentales

Pour caractériser le biomatériau synthétisé par hydrolyse forcée en milieu polyol, une série d'outils d'analyse et de caractérisation a été utilisée. Ces outils sont brièvement décrits dans ce chapitre.

1. Analyse par diffraction des rayons X

1.1. Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X tombe, sous une incidence θ , sur une famille de plans réticulaires d'une substance cristallisée, il résulte un phénomène de diffraction si la loi de Bragg est vérifiée (Figure 2.1):

$$2 d_{hkl} \sin\theta = k \lambda$$

($k \in \mathbb{Z}^*$; \mathbb{Z} : ensemble des entiers relatifs)

d_{hkl} : distance séparant deux plans réticulaires successifs d'une même famille (hkl).

θ : angle d'incidence.

λ : longueur d'onde utilisée.

k : ordre du plan.

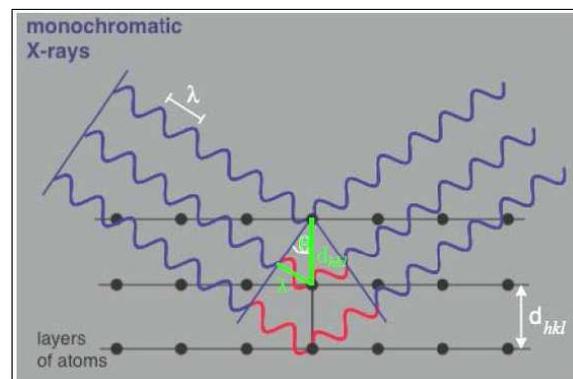


Figure 2.1: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires

1. 2. Appareillage

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est installé au laboratoire des sciences de procédés et des matériaux (LSPM) de l'Université Paris 13 (Figure 2.2). Il comporte d'une part un tube à anticathode de cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) et d'autre part un compteur courbe INEL CPS 120, centré sur une platine goniométrique, qui permet de détecter et de collecter simultanément, sur une plage de 120° , les photons diffractés par l'échantillon situé au centre du montage.



Figure 2.2 : Le diffractomètre, utilisé dans notre étude, installée au laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) de l'Université Paris 13.

1. 3. Préparation des échantillons

Expérimentalement, l'échantillon à analyser est étalé sur une plaque en verre, ensuite placé au centre d'un goniomètre vertical en géométrie Bragg-Brentano. Le diffractomètre fonctionne en réflexion sans monochromateur avant ni arrière. La figure ci-dessous (Figure 2.3) décrit le mode de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X.

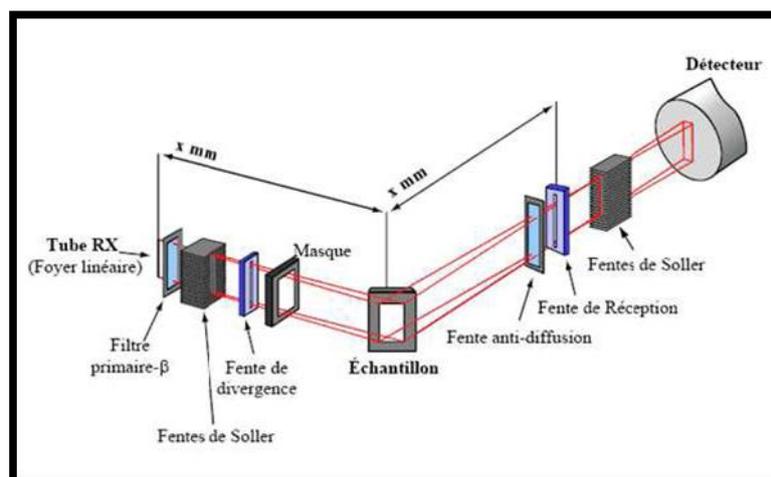


Figure 2.3 : Géométrie de base d'un diffractomètre de rayons X.

1.4. Affinement des paramètres de maille

Le diagramme de diffraction obtenu est traité par le programme FULLPROF [1] qui effectue un affinement de profil par moindres carrés selon la méthode de Rietveld. Cette méthode permet, à partir d'un modèle structural connu (groupe d'espace, forme des raies, valeur des paramètres de réseau approchée, etc...) et d'hypothèses plausibles sur les paramètres instrumentaux contribuant au diagramme de diffraction, de calculer un diagramme théorique qui est ajusté au diagramme expérimental. Il est possible de traiter un diagramme correspondant à plusieurs phases cristallographiques (phase principale + phases parasites). Lorsque la phase est connue, la détermination des paramètres de maille, passe par une procédure d'affinement standard. Il s'agit au préalable de choisir une fonction de profil de raie chargée de répartir l'intensité intégrée d'une réflexion donnée en fonction de 2θ puis d'affiner les paramètres instrumentaux et structuraux de base pour reproduire au mieux le diagramme de diffraction expérimental. Les paramètres que nous avons donc libérés dans la procédure d'affinement générale sont : (i) le facteur d'échelle qui permet de tenir compte du rapport d'intensité entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé pour chaque phase (c'est une façon de considérer les conditions expérimentales telles que le temps de comptage, le générateur ou la quantité de matière dans le calcul du diagramme théorique de diffraction des rayons X) (ii) le décalage de zéro du diffractomètre, (iii) les monômes du polynôme de degré inférieur ou égal à 5 choisi pour reproduire l'intensité du bruit de fond (Y_{bruit}) (iv) le paramètre de maille et enfin les paramètres définissant la fonction de profil des raies.

1.5. Analyse microstructurale par diffraction X

Plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. Lorsque l'on est en condition de Bragg pour un plan de famille (hkl) ($2\theta = 2\theta_{\text{hkl}}$), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Si nous nous écartons légèrement des conditions de Bragg ($2\theta = 2\theta_{\text{hkl}} + \varepsilon$), il n'y a alors qu'un léger déphasage α entre les rayons diffractés par deux plans successifs mais les intensités s'additionnent également. En fait, le rayon diffracté par le premier plan atomique sera annulé par le premier rayon en opposition de phase, donc le rayon diffracté par le plan d'équation $kx + ky + kz = m$ avec $m = \pi/\alpha$. S'il y a moins de m plans dans la cristallite, l'intensité ne sera pas nulle pour cet angle de diffraction ($2\theta_{\text{hkl}} = \varepsilon$), ce sera le cas si la cristallite est plus petite que $m \cdot d$, d étant la distance inter-réticulaire des plans (hkl). Par rapport à un pic mesuré sur un échantillon présentant des cristallites de taille $\gg m \cdot d$ on observe un élargissement du pic B_{taille} , ou la largeur à mi hauteur, qui est donnée par la formule de Scherrer:

$$B_{\text{taille}} = \frac{f \cdot \lambda}{\tau \cdot \cos \theta}$$

Où f le facteur de forme qui vaut 1 ou 0,9 (selon la forme supposée de la cristallite), τ désigne la moyenne volumique de taille de la cristallite qui est parfois notée $\langle L \rangle_{\text{Vol}}$ et λ la longueur d'onde des rayons X.

Les effets de déplacement et élargissement des raies, sont schématisés dans la figure ci-dessous (Figure 2.4) :

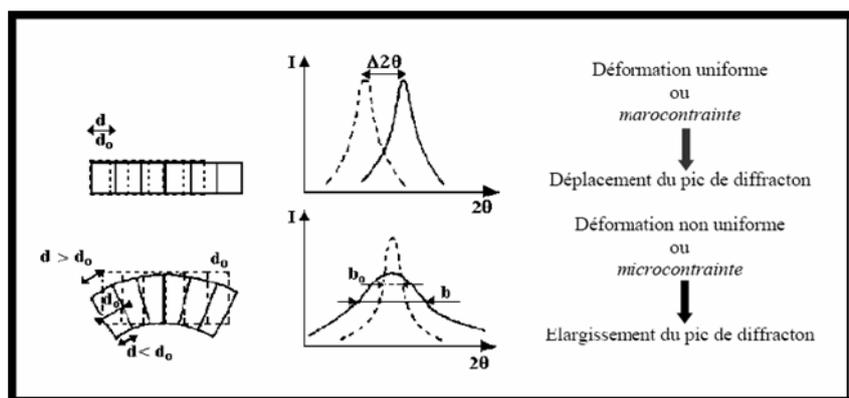


Figure 2.4 : Déplacement et élargissement d'un pic de diffraction.

2. Spectroscopie infrarouge IR

2.1. Généralités

L'absorption Infrarouge est un cas particulier de l'interaction onde électromagnétique-matière. Elle permet de prospecter des niveaux énergétiques de vibration et de rotation au sein d'un édifice moléculaire ou ionique.

Cette technique peut être utilisée pour analyser quantitativement aussi bien que qualitativement une substance donnée. Elle peut également apporter des informations sur la symétrie moléculaire et les positions relatives des groupements actifs, comme elle permet de déterminer certaines grandeurs caractéristiques telles que la constante de force et la longueur des liaisons atomiques etc....

Dans un spectre IR on peut distinguer deux régions :

- La première, du côté des fréquences élevées, comporte les bandes de vibration de valence. Dans cette région, deux composés différents mais possédant les mêmes groupements fonctionnels auront à peu près le même spectre.

- La seconde, vers les faibles fréquences, comporte les bandes de vibration de déformation qui sont plus nombreuses que celles de valence. Dans cette région, les vibrations de déformation des groupements fonctionnels et de la molécule donnent un spectre différent d'un composé à un autre, c'est pour cela qu'elle est appelée " empreinte digitale ".

Expérimentalement, sur le chemin des deux faisceaux sont mises deux pastilles, la pastille échantillon contient environ 1% en échantillon et 99% en KBr, utilisé comme dispersant solide car il n'absorbe pas de radiation entre 200 et 4000 cm^{-1} et la pastille référence formée de 100% en KBr.

Les radiations transmises après le passage à travers le monochromateur, se transforment en un signal électrique au niveau du détecteur et génèrent un spectre d'IR.

2.2. Principe de l'infrarouge

Le principe de cette technique est basé sur le fait que lorsqu'une onde électromagnétique traverse un milieu, elle polarise les molécules car celles-ci sont formées de charges positives et négatives et donne naissance à un moment dipolaire induit Δp de composantes Δp_i ($i = 1, 2, 3$) qui sont modulées par les vibrations moléculaires définies par les coordonnées normales Q_j

($j = 1, 2, \dots, n$).

$$\Delta p_i = [\Delta p]_0 + \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial \Delta p_i}{\partial Q_j} \right] Q_j + \sum_{j-k}^n 1/2 \left[\frac{\partial^2 \Delta p_i}{\partial Q_j \partial Q_k} \right] + \dots$$

Si on ne tient compte que des deux premiers termes :

$$\Delta p_i = [\Delta p_i]_0 + \left[\frac{\partial \Delta p_i}{\partial Q_j} \right]_0 Q_j$$

Chaque fois que $\partial \Delta p_i / \partial Q_j \neq 0$, on obtient une absorption IR à la fréquence ν_j de la vibration moléculaire associée à la coordonnée Q_j . Cette condition constitue une règle de sélection pour l'absorption Infra - rouge.

Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer BX dans la gamme de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} (figure 2.5).

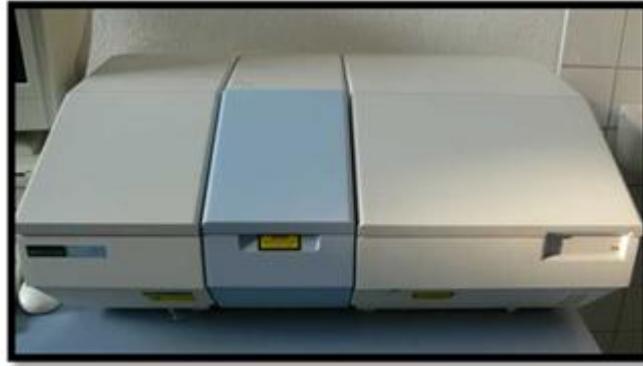


Figure 2.5: Perkin-Elmer Spectrum BX FT-IR

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions à ces groupements.
- Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

3. Résonance Magnétique Nucléaire RMN du solide

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie appliquée aux particules ou ensembles de particules atomiques qui ont un spin nucléaire non nul. C'est un phénomène par lequel un noyau de l'atome considéré absorbe les rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique en présence d'un fort champ magnétique (figure 2.6). Isidor Isaac Rabi a découvert ce phénomène en 1938. La résonance magnétique a été, par la suite, appliquée à la détection des atomes légers tels que l'hydrogène. Ses applications concernent la physique, la chimie et l'imagerie médicale.

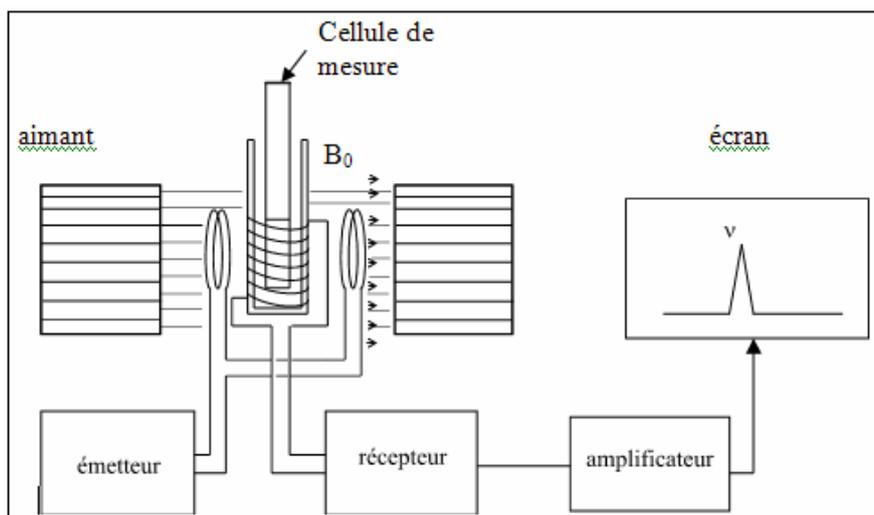


Figure 2.6: Schéma d'un spectromètre par résonance nucléaire avec bobines émettrice et réceptrice séparées.

Dans cette méthode on utilise le spin des noyaux des atomes. Certains noyaux possèdent un spin nul (ceux dont le nombre de protons et de neutrons sont pairs) mais d'autres ont un spin nucléaire différent de zéro, ce qui implique que l'on peut leur associer un moment magnétique de spin qui se comporte comme un moment magnétique (i.e. une sorte de petit aimant). Les atomes de carbone 12 et d'oxygène 16 sont très répandus mais leur spin nucléaire est nul. En revanche l'hydrogène n'a qu'un proton et son moment magnétique nucléaire est ainsi non nul : la résonance magnétique de l'hydrogène (du proton) est la plus utilisée. Il est en particulier important de faire remarquer que l'adjectif nucléaire employé ici n'a aucun rapport avec les phénomènes de radioactivité, mais fait juste référence au noyau atomique. La physique quantique nous apprend qu'un moment magnétique de spin $\frac{1}{2}$ placé dans un champ magnétique extérieur peut avoir deux énergies possibles (2 niveaux d'énergie). On peut par exemple le constater expérimentalement pour des électrons, c'est l'effet Zeeman.

La résonance magnétique nucléaire RMN du solide consiste à modifier le moment magnétique nucléaire, autrement dit à faire passer le noyau d'un niveau d'énergie à un autre, (ce qui revient à « retourner » le spin) par absorption d'un photon : lorsque l'énergie du photon (et partant la fréquence de l'onde électromagnétique) permet cette transition il y aura résonance. Pour les champs usuels (de l'ordre du tesla) la résonance du proton a lieu dans le domaine des ondes radio (100 MHz environ) : 42 MHz dans un champ de 1,0 T et 63 MHz dans un champ de 1,5 T (figure 2.7).

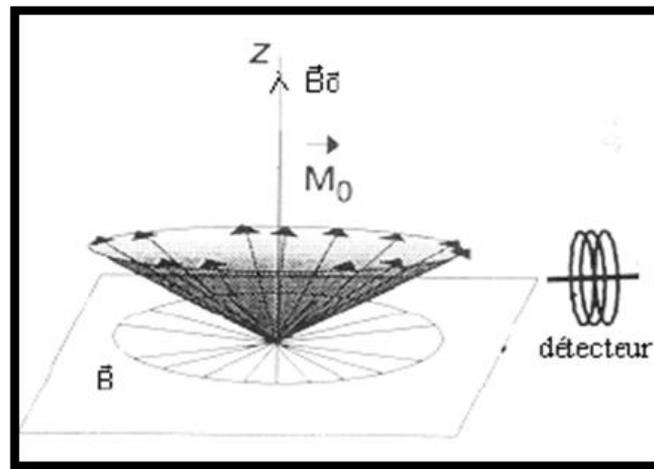


Figure 2.7: moment magnétique

La relation mathématique existant entre le champ magnétique imposé de norme B_0 et la fréquence de résonance (retournement de spin) ν est très simple :

$$\nu = \gamma \times \frac{B_0}{2\pi}$$

Où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau étudié.

La transition du spin vers son retour à l'équilibre (la relaxation) entraîne l'émission d'une onde électromagnétique qui peut être détectée par un capteur (figure 2.8).

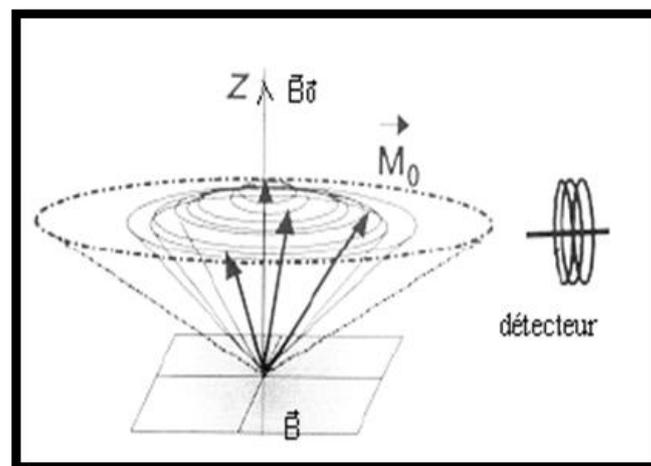


Figure 2.8: relaxation du moment magnétique

Le caractère non destructif de cette technique analytique a conduit à divers développements de cette méthode qui est désormais employée en médecine pour étudier le corps humain (IRM), ou en chimie organique pour réaliser des analyses structurales.

C'est un outil de biophysique très utilisé en génomique structurale pour obtenir une 'image' en 3D des molécules du vivant.

4. Microscope Electronique en Transmission (MET)

4.1. Principe

La microscopie électronique en transmission est une technique où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image de celui-ci. Elle permet une observation directe de la morphologie de l'échantillon à des grossissements compris entre 50 et $1.5 \cdot 10^6$. Cette technique de caractérisation est couramment utilisée dans le domaine des nanomatériaux. Un microscope électronique en transmission comporte principalement une colonne optique constituée d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques servant à focaliser le faisceau sur l'échantillon et à former des images ainsi que des diagrammes de diffraction électronique. L'emploi des diaphragmes (de différentes tailles et à différents niveaux de la colonne : condenseur, objectif, projecteur) permet d'avoir un faisceau aussi cohérent que possible. L'image finale est recueillie sur un écran fluorescent ou une plaque photographique.

Le mode image et le mode diffraction sont les deux modes MET les plus couramment utilisés pour les caractérisations morphologique et structurale. Lorsque la première lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal image de la lentille objectif, on obtient sur l'écran l'image de l'objet - c'est le mode image ; si la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal objet de la lentille objectif, on obtient alors l'image du diagramme de diffraction électronique de l'échantillon - c'est le mode diffraction. Outre les deux modes image et diffraction, dans un microscope électronique en transmission, il existe la spectrométrie des pertes d'énergie des électrons (electron energy loss spectrometry – EELS) qui étudie la distribution en énergie des électrons ayant traversé l'échantillon. Il existe aussi une spectrométrie des pertes d'énergie des électrons en réflexion, utilisée pour une analyse de surface des matériaux dans un instrument spécifique, proche d'un microscope à balayage. En microscope électronique en transmission, cette technique d'analyse permet de déterminer la composition chimique locale de l'échantillon à une échelle nanométrique et même maintenant

au niveau un peu supérieur à 0,1 nm dans des cas tout à fait spécifiques (correction d'aberration de la sonde, échantillon ultramince). En plus, grâce à sa résolution en énergie élevée (de l'ordre de 0,5 eV, avec des canons à émission de champ froide ou mieux avec un monochromateur et une cathode de type Schottky), elle fournit également des informations sur la structure électronique de l'échantillon.

4.2. Préparation des échantillons

Avant observation au microscope électronique en transmission, la poudre est re-dispersée aux ultrasons dans l'éthanol absolu. On prélève ensuite à l'aide d'une pipette pasteur une goutte que l'on dépose sur une grille de cuivre carbonée prévue à cet effet. Ces grilles de microscope ont la forme d'un disque de 3 mm de diamètre et sont composées d'un quadrillage de fin fils de cuivre sur lequel est pré déposé un film de carbone amorphe, transparent aux électrons.

4.3. Appareillage

Les images MET ont été réalisées sur un microscope JEOL JEM-2010 (Figure 2.9) installé au Laboratoire des Science et des Procédés des Matériaux (LSPM) de l'Université Paris 13. Ce microscope est équipé d'un canon à pointe d'hexaborure de lanthane (LaB6) et de la caméra GATAN Dual Vision (1300 x 1000 pixels). Les électrons sont accélérés sous une tension maximale de 200 kV.



Figure 2.9 : Photographie du microscope électronique en transmission JEOL JEM-2010.

5. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (figure 2.10) utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, émission de rayons X. L'échantillon est placé sur une platine goniométrique permettant la rotation, l'inclinaison et la translation dans les trois dimensions de l'espace. Dans le cas où l'échantillon n'est pas conducteur, on réalise préalablement sa métallisation par dépôt d'une fine couche d'or ou de platine sur sa surface afin de permettre l'écoulement vers la masse de la charge apportée par les électrons du faisceau et éviter la détérioration de l'image. On peut faire varier le grandissement de 20 à 10000. Dans notre étude, nous nous sommes surtout intéressés à l'émission d'électrons secondaires car ils donnent essentiellement des renseignements sur la topographie de la surface. Ces électrons secondaires sont créés par l'interaction du faisceau primaire avec l'échantillon. Ils proviennent d'une profondeur limitée d'environ 10 nm et sont faiblement énergétiques (< 50 eV). Le détecteur d'électrons secondaires est constitué d'un scintillateur associé à un photomultiplicateur.

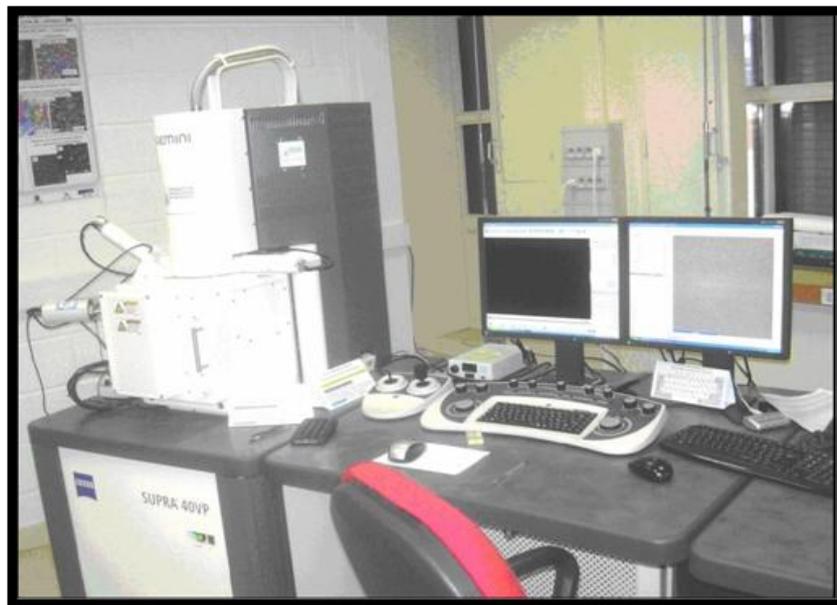


Figure 2.10 : Photographie du microscope électronique à balayage MEB-FEG Supra 40VP Zeiss.

6. Les études thermiques

6.1. Etude thermogravimétrique

Le but de l'analyse thermogravimétrique consiste à déterminer les variations de masse d'un échantillon et/ou les transformations chimiques d'un matériau lors d'un traitement thermique.

Les analyses thermogravimétriques des poudres d'hydroxyapatites ont été effectuées à l'aide d'une thermo balance de type SETERAM TG-DTA92 qui dispose d'un système de pesée continue (balance) relié à une enceinte (four) dans laquelle on peut réaliser une variation linéaire de température (programmeur) tout en y maintenant une atmosphère bien contrôlée (flux de gaz) et dans laquelle est placé un creuset contenant l'échantillon (figure 2.11). Une courbe thermogravimétrique est enregistrée en fonction de la température, des variations de masse du composé étudié au cours du programme thermique de chauffage ou de refroidissement. Les courbes enregistrées en thermogravimétrie sont relatives à des réactions de décomposition produisant des phases hétérogènes permettant ainsi des variations de masse plus ou moins importantes.

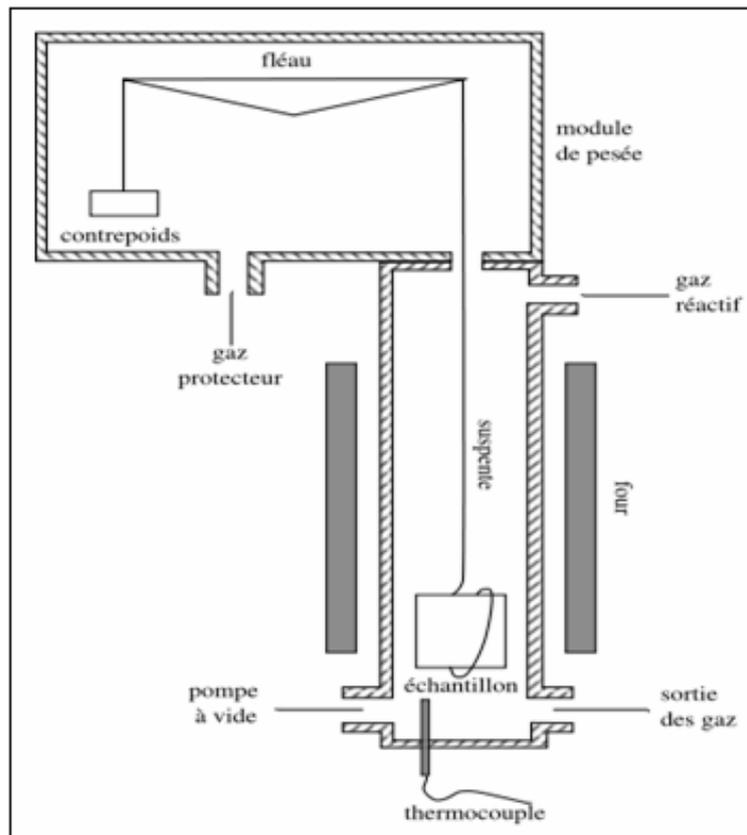


Figure 2.11: Cellule de mesure de thermogravimétrie

6.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle imaginée par Roberts-Austen en 1899, permet d'étudier les transformations endothermiques et exothermiques d'un matériau (fusion, solidification, déshydratation, transitions, oxydation, décomposition...). Le principe de cette méthode consiste à mesurer et enregistrer la différence de température (ΔT) entre un échantillon et un matériau de référence (thermiquement inerte) sous atmosphères contrôlés et recevant la même quantité de chaleur par unité de temps. Le corps de référence ne doit pas présenter d'accident thermique dans la zone de température étudiée. Cette différence de température, varie brutalement lorsque l'échantillon subit une transformation physique ou chimique. Ce phénomène est visualisé par une déviation de la ligne de base.

Cette analyse renseigne sur les phénomènes énergétiques qui se produisent au sein d'un composé lors d'un échauffement ou d'un refroidissement.

L'échantillon et la substance de référence inerte sont contenus dans des micros creusets placés sur une tête de mesure munie de deux thermocouples mesurant la température de l'échantillon et de la référence. La substance de référence employée est le α - Al_2O_3 .

7. Le système Spark Plasma Sintering (SPS)

7.1. Introduction

Ces dernières années, les nouvelles méthodes de consolidation des poudres nanocristallines ont abouti à de gros progrès. Outre les techniques traditionnelles comme la CIC ou la condensation en gaz inerte, des nouvelles techniques non conventionnelles de frittage ont été développées [2]. Parmi celles-ci, le frittage flash, ou SPS, semble le plus prometteur [3].

Les conditions de frittage ont une influence considérable sur la taille des grains du matériau obtenu. Avant une procédure de consolidation, les conditions sont généralement optimisées pour obtenir la microstructure souhaitée. Outre la température et la pression, le temps est aussi un facteur important qui joue grandement sur la microstructure finale du matériau. Dans le domaine des nanomatériaux, le but est d'élaborer un matériau dense ayant une taille de grains aussi petite que possible pour en étudier l'influence sur les propriétés (mécaniques par exemple). Il est donc nécessaire de minimiser le temps de frittage et donc de se tourner vers des techniques de consolidation qui le permettent. Le frittage SPS est l'une des

techniques de consolidation rapide car elle permet d'augmenter la cinétique de frittage et donc de réduire le temps de cycle [4].

Dans le cas du frittage conventionnel, l'énergie nécessaire au frittage est apportée thermiquement par un chauffage du substrat. La conductivité thermique est généralement provoquée par le mécanisme de convection puis rayonnement. Dans le cas du frittage flash, les poudres sont frittées directement par effet joule en utilisant un courant électrique pulsé. L'idée initiale de l'utilisation du courant électrique pour fritter les poudres est proposée par Taylor en 1933 [5]. En 1960, la technique SPS est brevetée par K. Inoue [6] avec le développement d'une machine capable de créer un plasma via un courant pulsé lors du frittage sous pression.

L'avantage de la méthode SPS est : la possibilité de réduire la température de frittage de 150°C-200°C. Elle permet donc d'élaborer des polymères ou des systèmes composites fragiles. Grâce aux courtes durées de frittage qui limitent la diffusion entre les couches, les interfaces sont bien définies. Cette technique est donc convenable pour l'élaboration des matériaux à gradients consolidés.

7.2. Principe

Dans la méthode SPS, les poudres sont introduites dans une matrice en graphite puis soumises à une pression uni-axiale au travers d'un piston (Figure 2.12). Les matrices en graphite peuvent supporter une température de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa. La matrice peut également être en acier ou en carbure ultra dur (de type WC-Co), mais la température utilisée est inférieure à 700°C. La consolidation est généralement effectuée sous vide secondaire, mais il peut également l'être sous atmosphère. Pour cette technologie, le chauffage est obtenu par le passage d'un courant continu pulsé (dans certain cas le courant est alternatif ou continu) d'intensité pouvant aller jusqu'à 8000 A à travers deux électrodes. Les vitesses de montée en température peuvent atteindre 600°C/min. Par rapport à la méthode CIC (où la vitesse de montée en température est de 375°C/ heure), la méthode SPS permet un frittage exceptionnellement court.

En conséquence il est possible de réduire le temps et la température de frittage et donc de limiter le grossissement des grains. Enfin cette technique permet d'élaborer tout type de matériaux, i.e. les métaux, les céramiques, les composites ou bien les polymères. Au cours de ce travail, l'élaboration de biomatériaux massifs d'hydroxyapatite a été réalisée sur un appareil SPS (modèle 515S de la société Syntex) à l'ICMPE de Thiais.

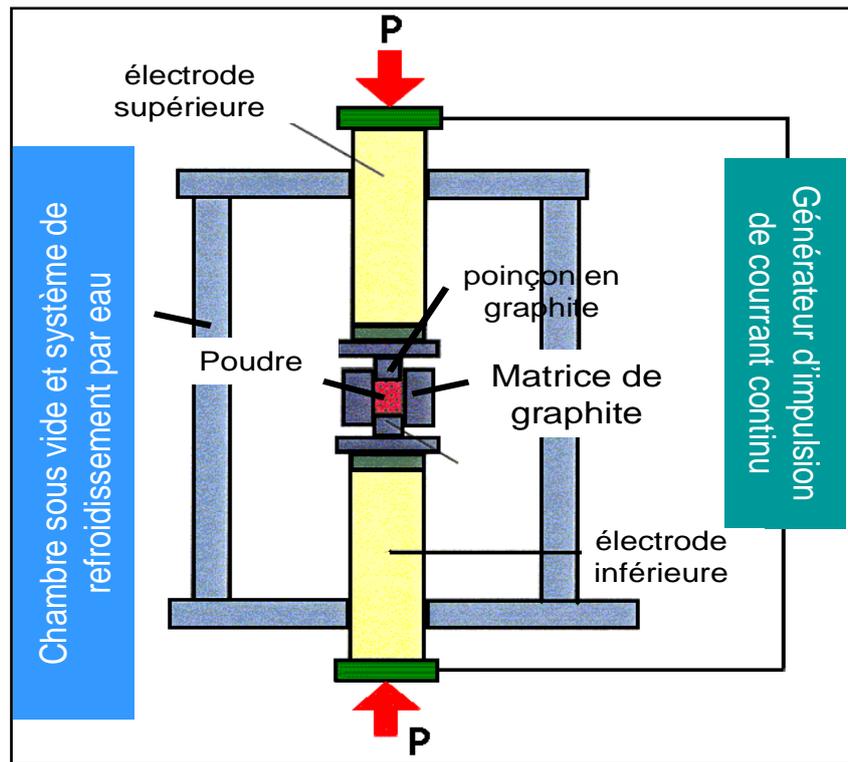


Figure 2.12: Schéma représentatif du système SPS.

8. Mesure de la densité

Le principe de mesure de la densité se base sur le Principe d'Archimède : « Quand un corps qui est immergé dans un liquide, il subit une poussée verticale. Cette dernière est juste égale à la force pondérale du liquide déplacé. Cette force ascensionnelle agit verticalement vers le haut ».

La densité de l'échantillon est calculée par la formule $\rho = \frac{A}{A-B} \rho_0$. Avec A, B, ρ_0 étant respectivement le poids de l'échantillon dans l'air, le poids de l'échantillon dans le liquide de mesure et la densité du liquide de mesure. La détermination des deux premières grandeurs se fait à l'aide d'un système de balance KERN ALS/PLS-A01. La troisième valeur dépendante de la température.

9. Nanoindentation et microdureté

Afin d'apporter des informations complémentaires sur les caractéristiques mécaniques des matériaux, des mesures de nanoindentation ont été effectuées. Cette technique d'indentation, est basée sur l'application d'une force à la surface d'un matériau à l'aide d'une pointe en diamant de forme connue. L'analyse de la forme de l'empreinte laissée par la pointe

permet de déterminer certaines propriétés du matériau étudié, notamment sa dureté. Ces mesures ont permis de confirmer les valeurs du module d'Young déterminées en compression uniaxiale et de déterminer les valeurs de la dureté des matériaux.

Les mesures de nanoindentation ont été réalisées à l'aide d'un nanoindenteur XP MTS à l'IUT de Saint-Denis, schématisée sur la figure 2.13. Cet appareil est équipé d'une pointe en diamant de type Berkovich. Les paramètres fixes de mesures sont : une profondeur imposée de 2000 nm, une vitesse de déformation de 0.01 s^{-1} , une fréquence de 45 Hz et une amplitude de 2 nm (le déplacement se fait par plusieurs petites oscillations).

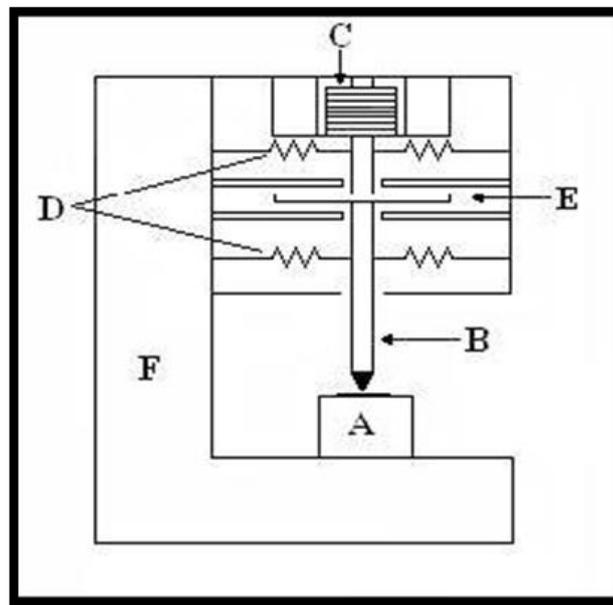


Figure 2.13 : Schéma du dispositif de nanoindentation.

A : emplacement de l'échantillon, *B* : colonne au bout de laquelle est placée la pointe, *C* : bobine insérée dans un aimant assurant le déplacement de la colonne, *D* : Ressort de rappel et de maintien, *E* : Capacités dont la variation permet de mesurer le déplacement, *F* : Bâti du nanoindenteur.

Les mesures de microduretés ont été réalisées au moyen d'un microduremètre Struers dont le principe consiste à appliquer une charge durant un certain temps. Selon la taille de la marque (pyramidale) ainsi formée et la charge appliquée, on obtient la dureté du matériau ou la résistance à la pénétration. Les mesures ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'une charge de 500 g pendant 7 s. La charge est appliquée sur une pyramide en diamant qui s'enfonce dans le matériau. La dureté Vickers H_V est reliée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (P) par la relation :

$$HV = \frac{P}{d^2} \text{ avec } P \text{ en Kgf et } d \text{ en mm}$$

10. Essais de compression uni-axiale

Pour mettre en évidence le comportement mécanique des différents matériaux élaborés, des essais de compression uni-axiale à température ambiante ont été réalisés sur les différents biomatériaux élaborés par la technique SPS. Compte-tenu de la quantité de matière obtenue après compaction des poudres, seul ce type d'essais pouvait être envisagé pour nos échantillons. En effet la compression uni-axiale peut être réalisée sur des éprouvettes de faibles dimensions, en l'occurrence sur des parallélépipèdes de dimensions réduites 2,38 mm × 2,38 mm × 3,8 mm. Ces derniers ont été préparés à partir d'un cylindre plat de 8 mm de diamètre et 3 à 4 mm de hauteur (obtenu après consolidation des poudres) à l'aide d'une scie à fil et après avoir effectué un polissage jusqu'au papier SiC de grade 4000 pour limiter les défauts en surface.

Tous les essais ont été réalisés à température ambiante et à une vitesse de déformation de $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à l'aide d'une petite machine de traction (capacités 10 KN) et des modules complémentaires permettant la réalisation d'essais de compression (5KN) (figure 2.14). La déformation a été mesurée à l'aide d'un palpeur. Des corrections ont été utiles afin d'éliminer la composante élastique de l'appareil sur les courbes contrainte – déformation.

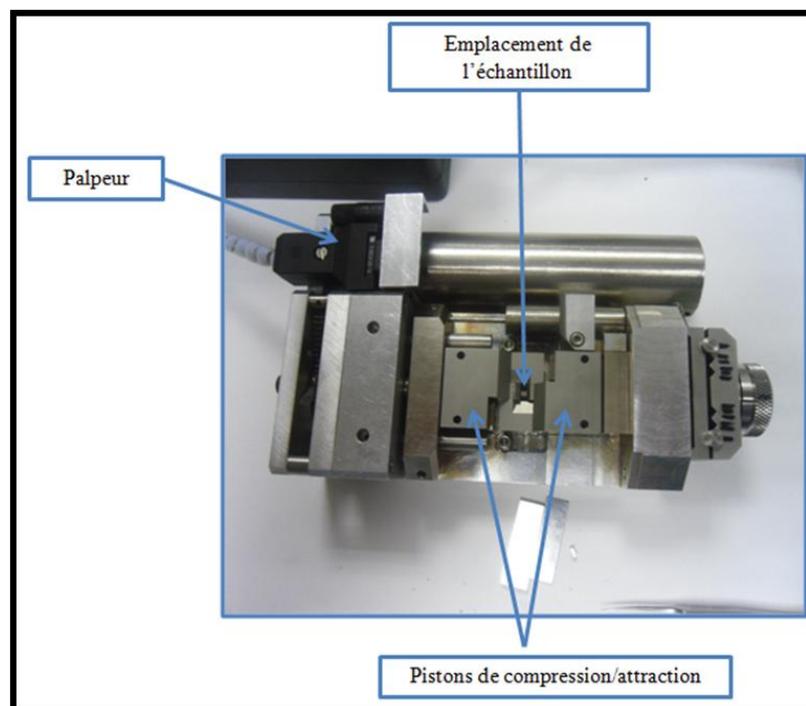


Figure 2.14 : Appareil de traction /compression.

Références bibliographiques

- [1] C.J. Rodriguez, *Fullproff Toulouse, France*, (1990), 127.
- [2] K.Yamazaki, S.H.Risbud, H.Aoyama, K. Shoda. *Journal of Materials Processing Technology* (1996) 56, 955-965.
- [3] M. Tokita. *J. Soc. Powder Technol. Jpn.* (1993) 30, 790-804.
- [4] K. A. Khor, L. G.Yu, O. Andersen, G. Stephani. *Materials Science &Engineering. A* (2003) 356, 130 135.
- [5] G.F. Taylor. *Us patent, n° 1 896 854.* (1933).
- [6] K. Inoue. *Us patent, n° 3 241 956.* (1966).

Chapitre III:

Synthèse et caractérisations

structurales et microstructurales

des nanoparticules d'hydroxyapatites

Dans ce chapitre, nous allons décrire le procédé de synthèse des poudres d'hydroxyapatite en milieux polyols (éthylène glycol (EG) et propane diol (PEG)).

1. Présentation du procédé polyol

Le procédé polyol à l'origine est une méthode de préparation de poudres métalliques par chimie douce puis étendu à d'autres familles de composés (oxydes, hydroxydes). Il a été développé par Figlartz et al [1] et Poul et al [2] alet qui consiste à mettre en suspension, dans un polyol liquide (le plus souvent un α -diol) un précurseur du métal considéré (hydroxyde, acétate, oxyde ...) et à chauffer jusqu'à une température pouvant atteindre la température d'ébullition du polyol. L'intérêt des α -diol/polyols est leur caractère à la fois polaire et réducteur et leur point d'ébullition élevé, qui leur permet de solubiliser un grand nombre de sels métalliques et de les réduire à une température ajustable dans un intervalle assez grand. La polarité de ces milieux a aussi été mise à profit pour effectuer des réactions d'hydrolyse en contrôlant la quantité d'eau présente. Dans de nombreux cas les polyols se sont révélés être des milieux de nucléation et de croissance appropriés pour les particules à l'état finement divisé [2]. Ainsi de nombreux matériaux ont été obtenus sous différentes formes à partir de précurseurs convenablement choisis, par précipitation en milieu polyol. Par hydrolyse en milieu polyol des hydroxy-acétates [3], des oxydes simples ou mixtes [4], en particulier des ferrites spinelles [5], ont été élaborés. En présence d'agent sulfurant $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ou Na_2S différents sulfures simples ou mixtes ont aussi été obtenus [6]. Par réduction et précipitation en milieu polyol de nombreux métaux ont pu ainsi être obtenus sous forme finement divisée à partir d'un précurseur convenablement choisi tel que des métaux nobles comme l'argent [7], le palladium, l'or [8] ou moins nobles comme le cuivre [9], ou encore le nickel ou le cobalt [10].

Le terme polyol regroupe tous les polyalcools en général et les α -diols en particulier. Il s'étend aussi aux éthers de glycols. Des exemples de polyols couramment utilisés sont donnés dans la figure 3.1.

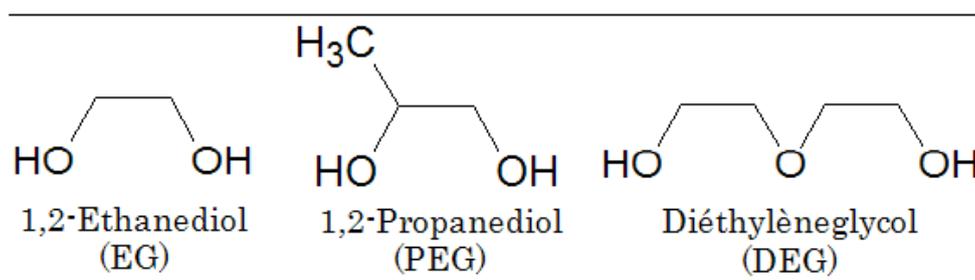


Figure 3.1 : Quelques exemples de polyols.

1.1. Pouvoir solvatant

Les polyols sont des solvants polaires. En effet, le moment dipolaire de l'éthylène glycol en phase gazeuse est de 2,28 D, est supérieur à celui de l'eau (1,85D) et de l'éthanol (1,65 D). En phase liquide, la constante diélectrique ϵ de l'éthane-diol est de 38 pF m⁻¹, elle est supérieure à celle de l'éthanol qui vaut 24 pF m⁻¹, mais nettement inférieure à celle de l'eau : 78,5 pF m⁻¹. Les polyols sont donc susceptibles de dissoudre, au moins partiellement, de nombreux composés métalliques utilisés comme précurseurs. Les polyols sont aussi des solvants protoniques. Les protons des fonctions alcools dans les α -diols sont des acides très faibles mais moins faibles que les monoalcools car leur forme basique est stabilisée par l'effet inductif attracteur des deux fonctions alcools en α . Le couple CH₂OH-CH₂-OH/CH₂OH-CH₂O⁻ a un pKa de 14 alors qu'il est de 16 pour le couple éthanol/éthanolate [11].

Comme le montrent les valeurs relevées dans le Tableau 3.1, les polyols présentent des températures d'ébullition élevées permettant de conduire des réactions dans un large domaine de température à la pression atmosphérique.

Tableau 3.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des α -diols

Solvant	Abréviation	T _{eb} (°C)	ϵ_r (pF/m)	μ (D)	D (g/cm ³)
Eau	H ₂ O	100	78,5	1,85	1,00
Ethylène-glycol	EG	198	38	2,28	1,11
1,2-propanediol	PEG	189	32	-	1,04
1,2-butanediol	BEG	192	22,4	-	1,01
Diéthylène-glycol	DEG	245	32	2,31	1,12
Tetraéthylène-glycol	TEG	189	20	1,65	1,04
Ethanol	EtOH	78,3	24,35	1,66	0,79

Avec :

T_{eb}: Température d'ébullition sous une atmosphère (°C) ; d : Densité ; μ : Moment dipolaire (Debye) ; ϵ_r : Constante diélectrique (pF/m).

1.2. Pouvoir complexant

Les α -diols sont des agents complexant des cations métalliques. Les complexes formés sont généralement très solubles mais il a été possible dans certains cas d'obtenir des composés cristallisés dans lesquels deux molécules de diols sont coordonnées au centre métallique pour

former des complexes de formule $M(EG)_2X_2$, avec $M = Mn, Ni, Co, Cu$, $EG =$ éthylène glycol et X un ion halogénure, Cl^- ou Br^- [12].

En milieu basique il peut se former des alcoxydes. La déprotonation des deux fonctions alcools génère un dialcoolate, ligand chélate, et permet la formation de complexes avec les ions métalliques. C'est le cas si on fait réagir dans un milieu polyol des alcoxydes $M(OR)_n$, où OR^- est un groupement alcoolate. A température ambiante il se produit un échange des groupements OR^- pour donner des glycolates ou des alcoxy-glycolates [13] selon le schéma de la figure 3.2.

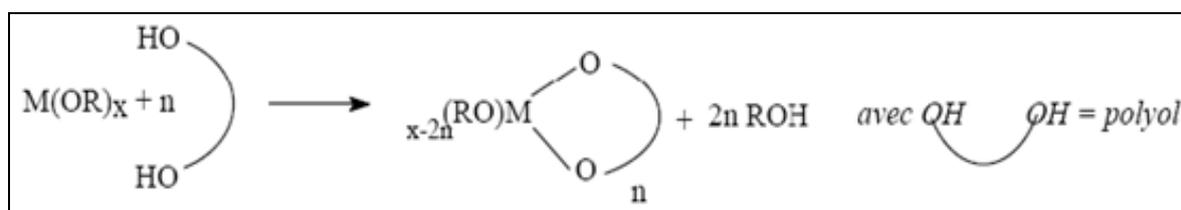


Figure 3.2 : Substitution de deux groupes alcoolates simples par des groupes glycolate chélates.

La solubilité des alcoxydes ainsi formés dépend de la charge du centre métallique. Avec les cations divalents, comme Co^{2+} , les alcoxydes qui forment les polyols sont des composés tridimensionnels très faiblement solubles.

1.3. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur des polyols est mis à profit pour l'élaboration des métaux. Dans le cas des métaux nobles, il ne fait aucun doute que la réduction procède via la solution car en général le précurseur est dissous puis réduit. Dans le cas des métaux de transition comme cela a déjà été signalé, il se produit à haute température la précipitation d'une phase solide non réduite qui peut être un alcoxyde. Dans ce cas, c'est l'absence de filiation morphologique entre la phase solide précurseur et les particules métalliques qui ont fait conclure à un mécanisme via la solution par dissolution de la phase intermédiaire puis réduction [14].

Notons que les produits d'oxydation du polyol diffèrent en fonction du pouvoir oxydant des cations mis en jeu. Deux mécanismes d'oxydation du polyol ont été observés. Le premier mécanisme consiste en une oxydation ménagée. Il se produit à des températures relativement faibles [15, 16] pour des sels métalliques facilement réductibles (Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} ...). C'est l'oxydation classique d'une fonction alcool primaire en aldéhyde puis en acide carboxylique. Comme cela a été montré dans le cas de l'éthylène-glycol [17]. La Figure 3.3 montre que les produits de cette oxydation sont nombreux :

particules bien cristallisées avec une morphologie et une taille contrôlées. Ce procédé est considéré comme une alternative à la méthode sol-gel alcoolique classique dans le sens où le solvant reste un alcool mais le précurseur n'est plus un alcoxyde mais un sel ionique. Des sels métalliques tels que des chlorures, des acétates ou des nitrates, dissous totalement ou partiellement dans un polyol sont chauffés à des températures modérées pouvant atteindre au maximum la température d'ébullition du solvant sous une agitation mécanique. Il se forme après dissolution des complexes où intervient le ligand alcoxy. La réduction de ces espèces conduit au métal [1] alors que leur hydrolyse suivie d'une polymérisation inorganique conduit aux oxydes et hydroxydes [2].

2. Synthèse des poudres d'hydroxyapatites

2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 3.5. Il comporte un réacteur équipé d'un thermocouple, un montage à reflux, une tige d'agitation thermique et une pompe péristaltique qui amène l'ajout d'une deuxième solution.

Les caractérisations préliminaires par DRX et des observations MET ont permis respectivement d'identifier la structure cristalline et de caractériser la morphologie des particules obtenues. Pour disposer de quantité de poudre suffisante en vue de ces caractérisations, les synthèses ont été réalisées dans un volume total de 350 ml. La masse de la poudre obtenue à la fin de la réaction varie entre 1,8 g et 2 g.

En revanche, en vue de l'élaboration des pièces massives par consolidation SPS, il a été nécessaire de préparer des quantités de poudres plus importantes, en utilisant un montage de synthèse avec un réacteur de volume plus important (1 litre). Dans ces conditions, il est possible d'obtenir à chaque fois une masse de poudre d'environ 4 g.

La synthèse des poudres finement divisées d'hydroxyapatite est réalisée selon trois étapes distinctes : i) la dissolution des réactifs dans le polyol ii) le chauffage du réacteur jusqu'à reflux sous agitation mécanique iii) le refroidissement lent du mélange réactionnel jusqu'à température ambiante.

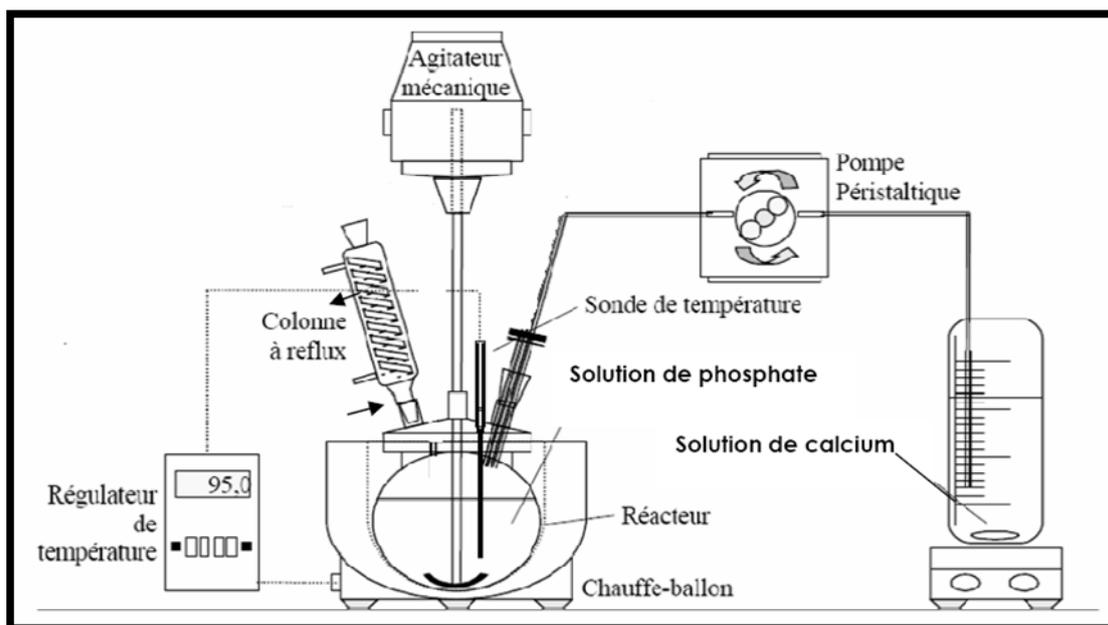
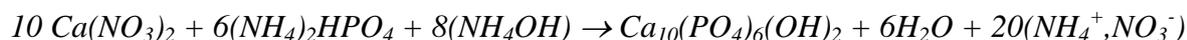


Figure 3.5 : Schéma du montage de synthèse.

2.2. Mode opératoire et paramètres de synthèse.

L'hydroxyapatite est préparée par hydrolyse forcée en milieu polyol selon la réaction chimique suivante :



Dans le but d'obtenir des particules apatitiques nanométriques, nous avons tenté la méthode de synthèse par hydrolyse forcée en milieu organique (polyol). Pour se faire, nous avons utilisé l'éthylène glycol (EG) et le propane-diol (PEG). Il s'agit de verser goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique et pendant trois heures une solution « B » contenant les cations (Ca^{2+}) sur une solution « A » contenant les anions $(\text{PO}_4)^{3-}$ portée à l'ébullition. Après addition d'une solution d'ammoniac pour ajuster le pH de la solution (milieu basique $8 \leq \text{pH} \leq 10$), nous laissons ensuite la solution en ébullition, pendant une demi-heure, pour la maturation. Après refroidissement, la poudre synthétisée est récupérée par centrifugation (8000 tr/min). La poudre ainsi obtenue est alors lavée plusieurs fois à l'éthanol avant d'être séchée à l'étuve sous air à 80°C et stockée. La maîtrise de la composition des réactifs de synthèse ainsi que les conditions opératoires, représentent une difficulté importante pour l'obtention du produit envisagé avec une microstructure souhaitée. En conséquence, il est nécessaire de contrôler les paramètres suivants :

- Le rapport Ca/P des réactifs, autrement dit, les concentrations initiales en calcium $[Ca^{2+}]$ et en phosphate $[PO_4^{3-}]$.
- Le pH.
- La température de la suspension.
- La vitesse d'addition des réactifs.
- Le temps de maturation.
- La vitesse d'agitation.
- La durée de la réaction.

3. Caractérisations structurales des particules d'HA

3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X sont obtenus au moyen d'un diffractomètre couplé à un ordinateur qui permet le pilotage de l'installation, l'acquisition, le stockage et le traitement des données. Les informations structurales sont obtenues à partir d'un diagramme de poudre collecté dans le domaine angulaire $5-110^\circ$ en 2θ avec un pas angulaire de $0,04^\circ$ (2θ) et un temps de comptage de 5s.

Les diffractogrammes des rayons X relatifs à la poudre d'hydroxyapatite synthétisée en milieu polyols (éthylène glycol, propane-diol) séchée à $80^\circ C$, sont donnés dans la figure 3.6.

Ces résultats montrent la présence d'une seule phase apatitique, dont toutes les raies sont indexables dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3/m$. On remarque l'existence des deux enveloppes des pics observés habituellement sur les diffractogrammes d'hydroxyapatite : Une première formée par les trois raies d'indice de Miller 211-112-300 observées entre 35° et 40° en 2θ en radiation $Co K\alpha$ ($30^\circ-35^\circ$ en radiation $Cu K\alpha$). La deuxième enveloppe de raies observées entre 55° et 60° en 2θ en radiation $Co K\alpha$ ($45^\circ-55^\circ$ en radiation $Cu K\alpha$), correspond aux raies 222-213-321. Le profil est caractéristique d'une phase apatite unique (JCPDF n°9-0432), à partir de ces diffractogrammes on a calculé les paramètres cristallographiques, $a \approx b \approx 9.4249(11) \text{ \AA}$, $c \approx 6.8527(9) \text{ \AA}$, concernant les poudres synthétisées en propane-diol, alors que $a \approx b \approx 9.3806(14) \text{ \AA}$, $c \approx 6.8248(11) \text{ \AA}$, pour les poudres élaborées en éthylène glycol. On remarque que ces valeurs sont légèrement différentes de celles de l'hydroxyapatite pure, ceci s'explique bien par la présence des groupements carbonates qui substituent les groupements phosphates d'une part, (diminution

des paramètres) et les ions hydroxyles d'autre part (augmentation des paramètres). La diffraction des rayons X indique bien que la réaction de synthèse est complète, puisqu'il n'y a pas de trace (détectable par diffraction des rayons X) de réactifs résiduels.

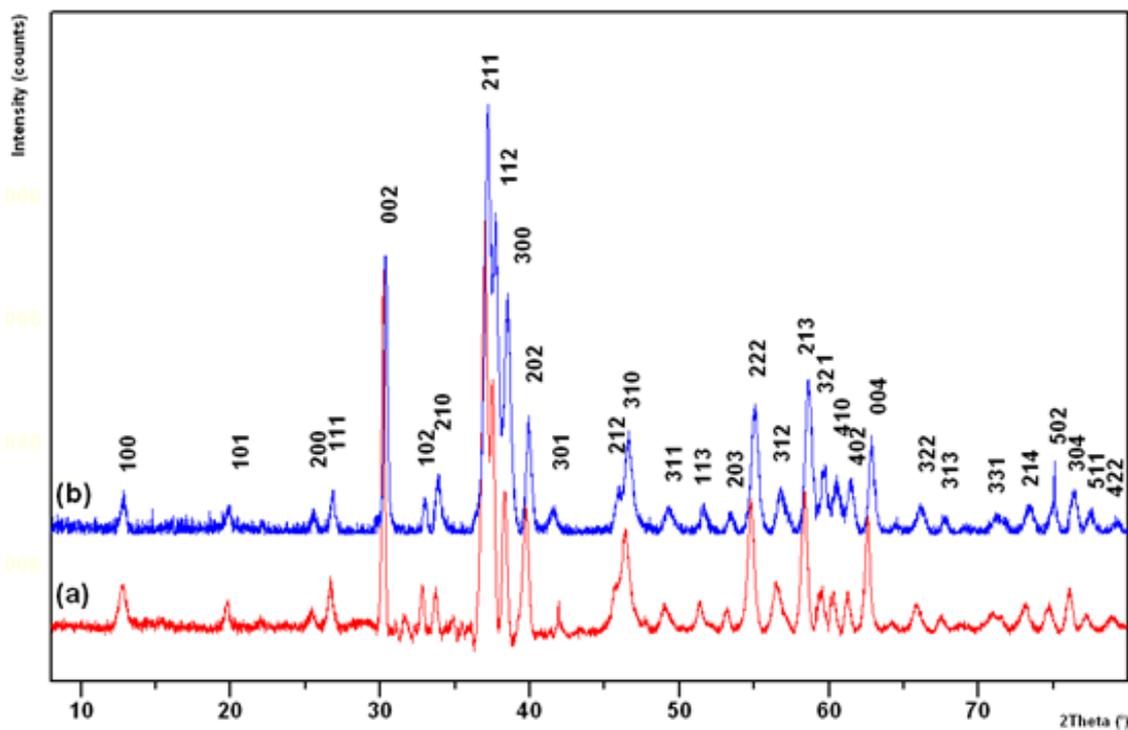


Figure 3.6: Diffractogrammes des poudres d'hydroxyapatite séchées à 80°C

a: propane-diol; b: éthylène glycol

Les pics de diffraction à 37.081° (PEG), 37.259° (EG) et 38.388° (PEG), 38.577° (EG) en 2θ , correspondant aux (211) et (300) d'indice de Miller, respectivement, ont permis de calculer la taille des cristallites des poudres en suivant le traitement par la méthode de Debye Scherrer de la largeur intégrale des pics les plus intenses. Cela correspond à la croissance des cristaux suivant l'axe c dans la structure hexagonale d'hydroxyapatite [19]. La taille des cristallites des poudres synthétisées a été calculée, est de 19 nm dans le cas du PEG et de 16 nm dans le cas d'EG, pour les plans (211) alors que 22 nm dans les deux cas pour les plans (300).

Les diffractogrammes des rayons X relatifs à la poudre d'hydroxyapatite synthétisée en milieux polyols (éthylène glycol, propane-diol) calcinées à 550°C, sont donnés dans la figure 3.7. On remarque d'après les résultats de DRX, que les profils sont caractéristiques d'une seule phase apatitique, dont toutes les raies sont indexables dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3/m$. La taille des cristallites calculée, est de 24 nm dans le cas du PEG et de 21 nm dans le cas d'EG, pour les plans (211). Alors qu'elle est de 25 nm dans le cas de

PEG et de 24 nm dans le cas d'EG, pour les plans (300). La calcination à 550°C n'a que peu d'effet sur la cristallinité de poudre d'hydroxyapatite, puisque la taille des cristallites reste du même ordre de grandeur que celle de la poudre brute.

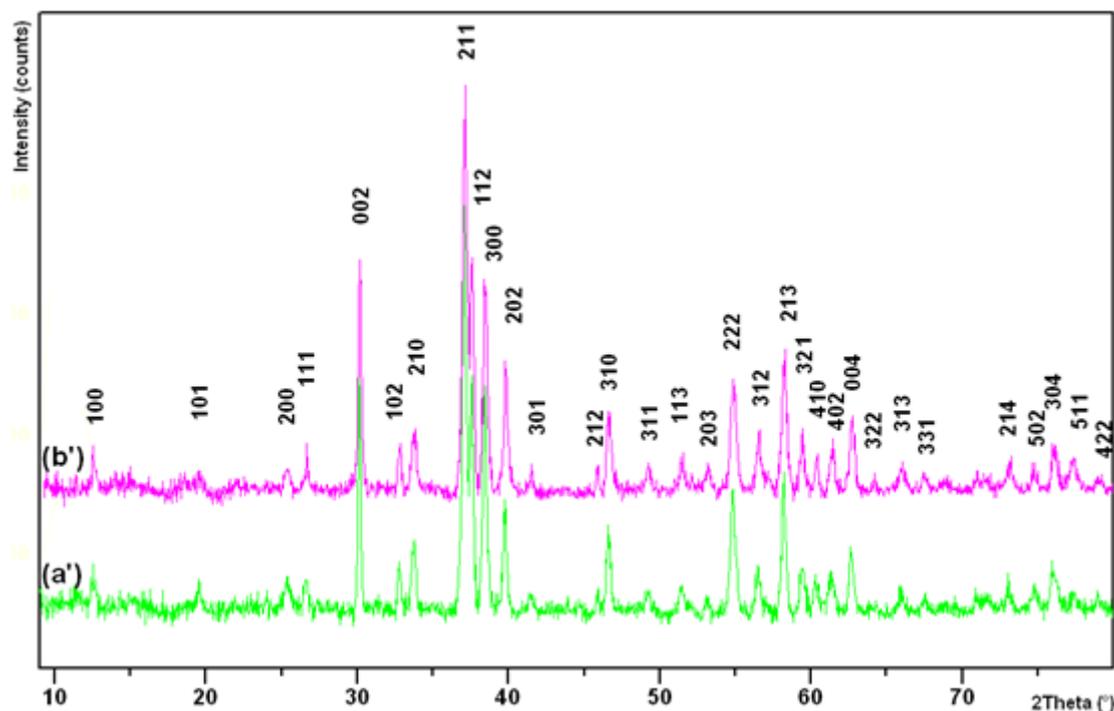


Figure 3.7: Diffractogrammes des poudres d'hydroxyapatite

a': propane-diol calcinée à 550°C ; *b'*: éthylène glycol calcinée à 550°C

Les diffractogrammes des rayons X relatifs à la poudre d'hydroxyapatite synthétisée en milieu polyols calcinées à 950°C pendant trois heures, sont donnés dans la figure 3.8. Ces résultats montrent la présence d'une phase apatitique pure, ainsi que toutes les raies sont indexables dans le système hexagonale de groupe d'espace $P6_3/m$. Les paramètres cristallographiques, $a \approx b \approx 9.4118(9)$ Å, $c \approx 6.8813(7)$ Å, concernant les poudres synthétisées en propane-diol, et $a \approx b \approx 9.4185(8)$ Å, $c \approx 6.8805(6)$ Å, pour les poudres élaborées en éthylène glycol. Le profil est caractéristique d'une phase apatite unique (JCPDF n°09-0432 ($a = b = 9,4180$; $c = 6,8840$)). La calcination à 950°C a beaucoup d'effet sur la cristallinité de poudre d'hydroxyapatite. Puisque la taille des cristallites ne reste pas du même ordre de grandeur que celle de la poudre brute comme le montre le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : taille des cristallites des poudres d'hydroxyapatites à différentes températures.

	Température de calcination (°C)					
	non calcinée		550		950	
	EG	PD	EG	PD	EG	PD
Taille des cristallites (nm) (211)	16	19	21	24	55	58
Taille des cristallites (nm) (300)	22	22	24	25	57	62

Les valeurs calculées des paramètres a et c et du volume de maille, de l'hydroxyapatite synthétisés en deux milieux différents et à deux températures (séchés à 100°C et calcinés à 950°C), déterminés par affinement Rietveld sont légèrement décalés en comparaison à ceux de la fiche PDF 9-432, (figure 3.9). Cet écart peut être attribué à la faible cristallinité de la poudre brute.

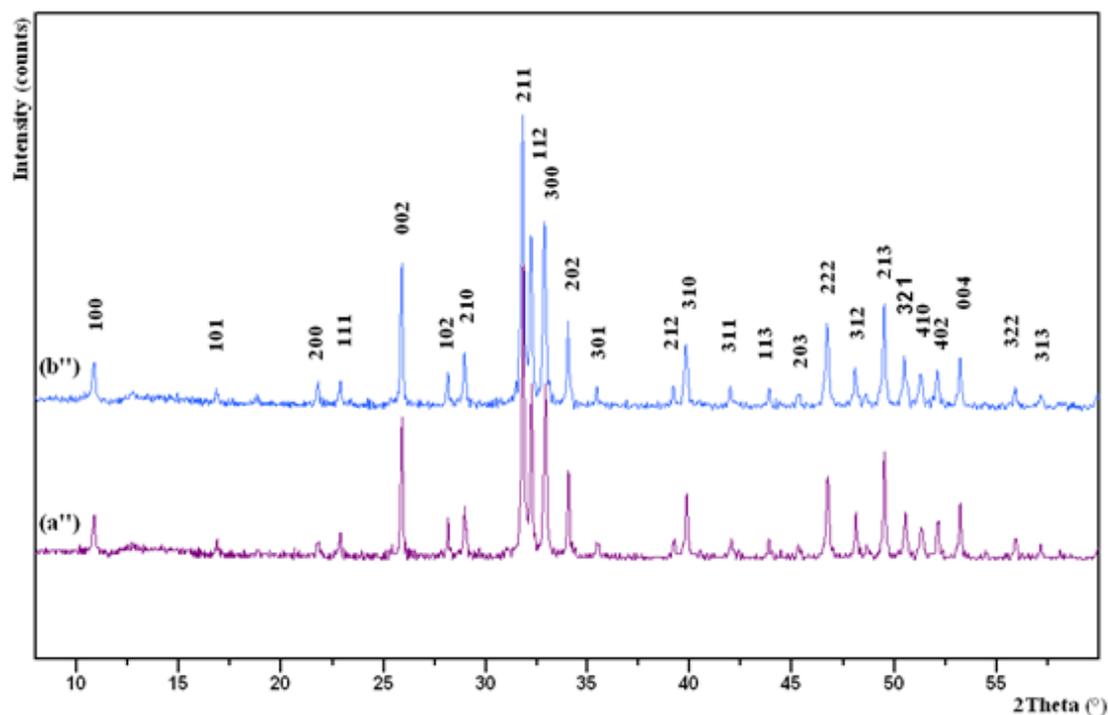


Figure 3.8: Diffractogrammes des poudres d'hydroxyapatite

a'' propane-diol calcinée à 950°C ; b'' : éthylène glycol calcinée à 950°C.

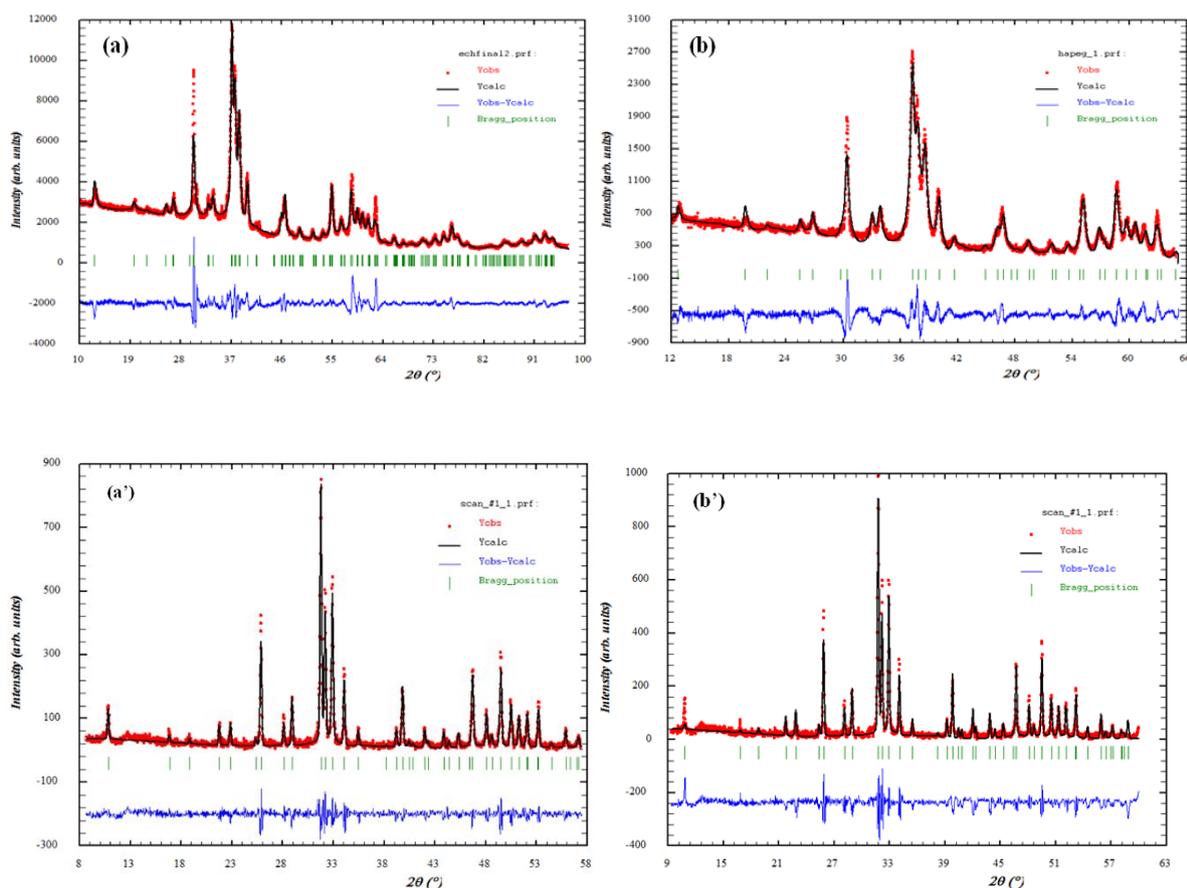


Figure 3.9: Affinement Rietveld des diffractogrammes des poudres d'hydroxyapatite :
a : propane diol à 100°C ; *b* : éthylène glycol à 100°C ;
a' : propane diol à 950°C ; *b'* : éthylène glycol à 950°C.

3.2. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET).

L'observation en MET a permis de mettre en évidence une évolution morphologique des particules. La figure 3.10 montre bien les formes des particules d'HA non calcinées ainsi que les histogrammes de distribution en taille obtenus par une étude statistique sur environ 200 particules tout en utilisant le logiciel « Image J ». Ces observations montrent que les particules possèdent deux types de morphologies : aiguilles et plaquettes et ceci dans les deux solvants utilisés (propane diol et éthylène glycol). Les images et les histogrammes révèlent que les plaquettes sont de longueur moyenne 160 nm et de largeur 70 nm avec une épaisseur presque constante de 15 à 20 nm. Alors que les aiguilles sont de longueur moyenne 170 nm et de diamètre compris entre 10-14 nm.

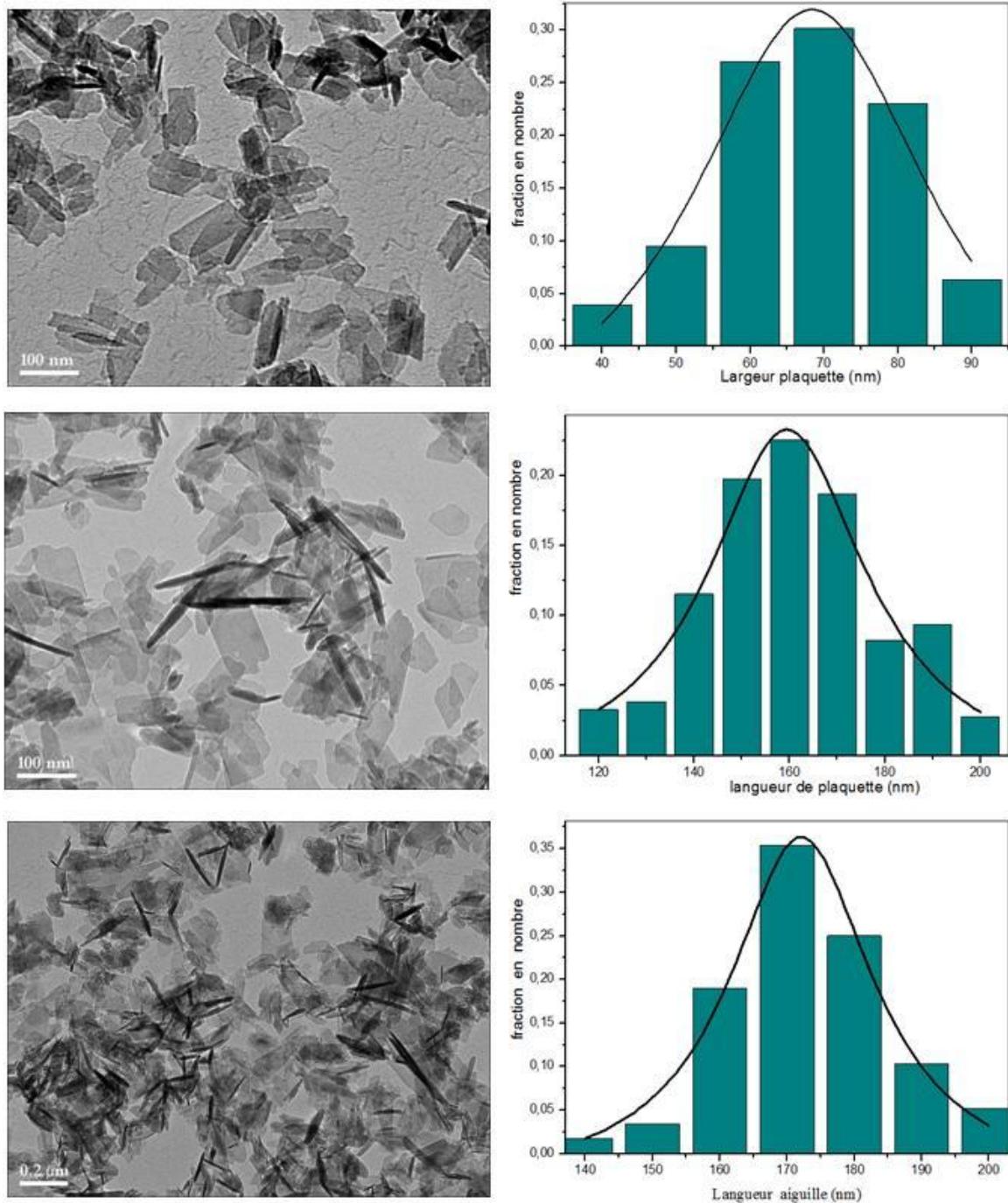
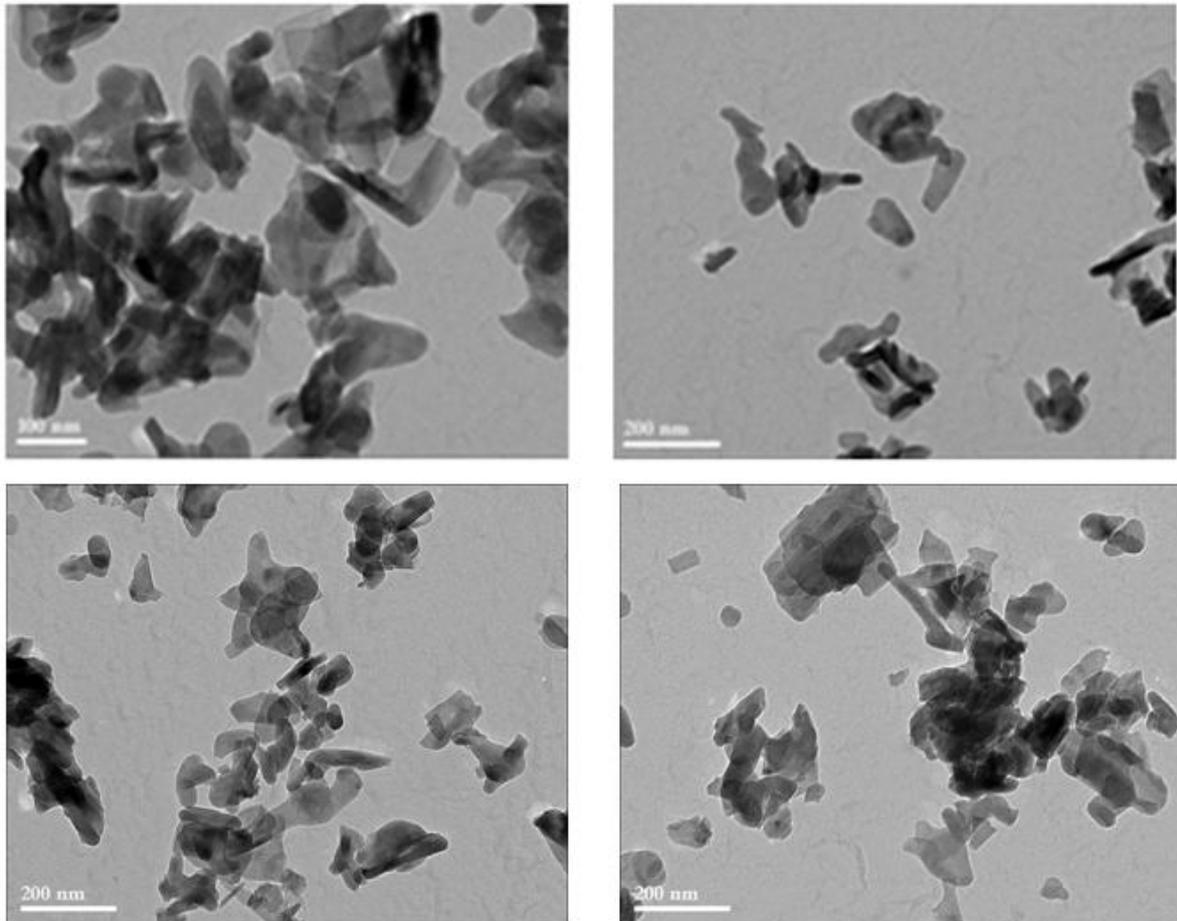


Figure 3.10: Observation MET des poudres d'hydroxyapatite non calcinées et leurs histogrammes de distribution en tailles correspondantes.

La croissance cristalline dans une configuration (modèle) hexagonale a donc lieu selon deux formes géométriques différentes, en plaquette selon deux directions et en fibre (aiguille) selon une seule direction privilégiée qui est probablement la direction c .

Après calcination à 800°C pour une heure sous air, les poudres obtenues ont fait l'objet d'observations au microscope électronique en transmission. Les clichés MET enregistrés sont

donnés dans la figure 3.11, ainsi que les histogrammes de distribution en taille obtenus par une étude statistique sur un grand nombre de particules (environ 200) en utilisant le même logiciel « Image J ». Les observations MET montrent que les particules sont non agglomérées et de morphologie sphérique.



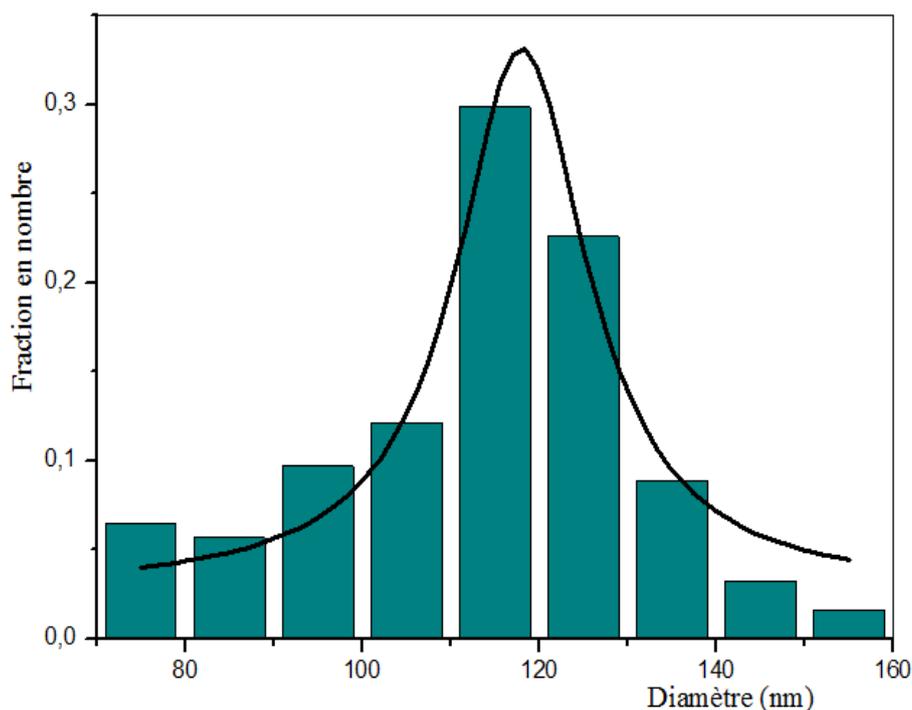


Figure 3.11: Observation MET des poudres d'hydroxyapatite calcinées et leurs histogrammes de distribution en tailles correspondantes.

Les particules changent complètement de leur morphologie. Elles adoptent une forme de plus en plus arrondie (sphérique). Les histogrammes révèlent que les particules sont de diamètres moyens 118nm.

3.3. Etude par spectrométrie infrarouge

L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier du type « JASCO FT- IR 420 ». Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les mesures sont réalisées en absorbance à travers de pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées. Une masse de 1.5 mg de poudre, préalablement broyée dans un mortier en agate, est intimement mélangée à 300 mg de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange.

La spectrométrie infrarouge donne des renseignements sur la nature des groupements chimiques présents dans la molécule. Sur la figure 3.12, sont représentés les spectres infrarouges de la poudre non calcinée.

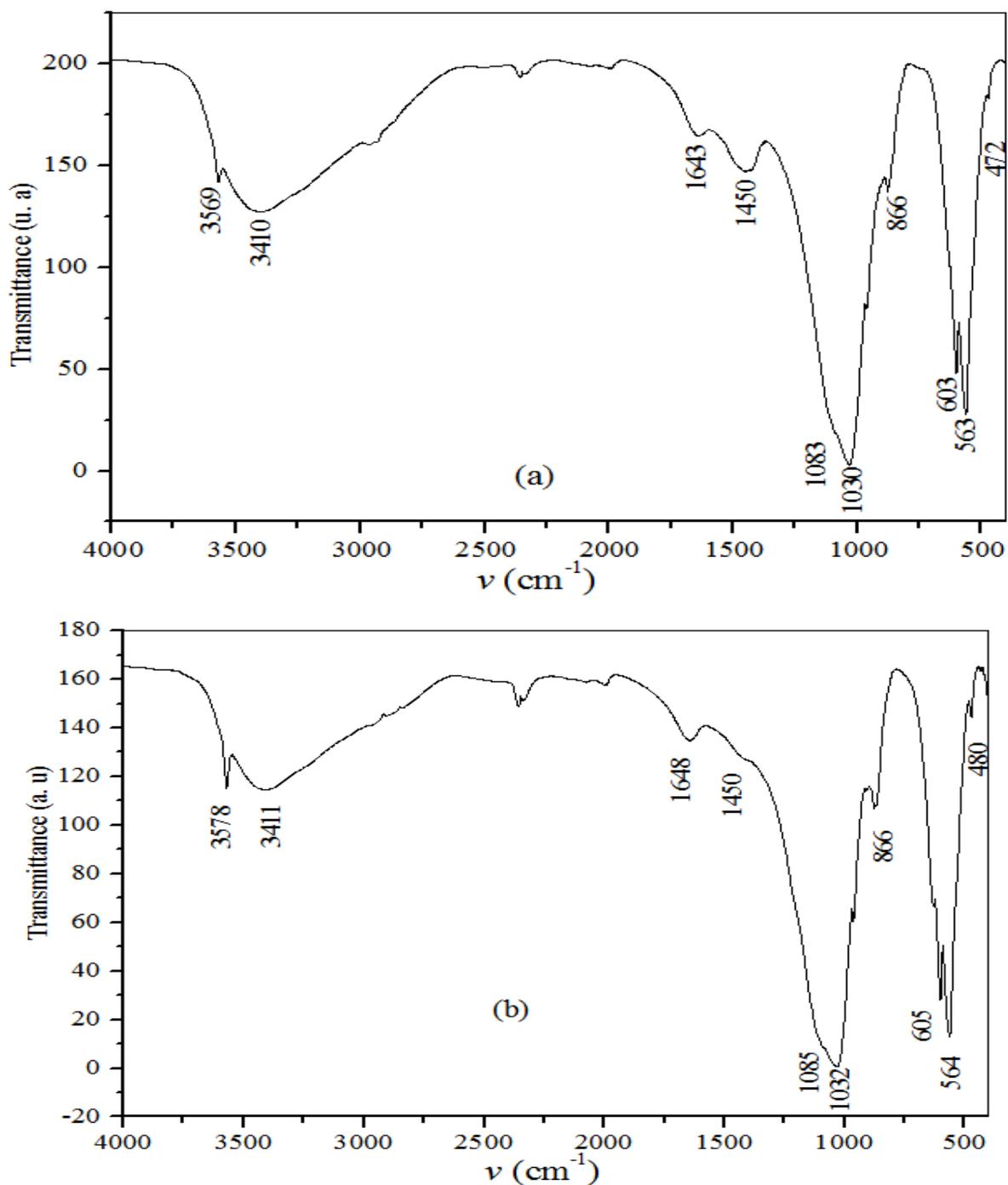


Figure 3.12: Spectres infrarouge des poudres d'hydroxyapatite :

(a): propane-diol ; (b): éthylène glycol

On note la présence des groupements OH⁻ à 3569 cm⁻¹ et 3578 cm⁻¹ respectivement pour la poudre synthétisée en propane-diol et en éthylène glycol. Les bandes attribuées aux groupements PO₄³⁻ sont observées vers 1083-1085-603-563cm⁻¹ (PEG) et 1030-1032-605-564 cm⁻¹ (EG). Notons que les spectres infrarouges montrent l'existence des épaulements observés vers 1643 cm⁻¹ (PEG) et vers 1648 cm⁻¹ (EG) correspondent aux molécules d'eaux adsorbées, ainsi vers 1450 et 866 cm⁻¹, pour les deux milieux polyols, qui correspondent aux

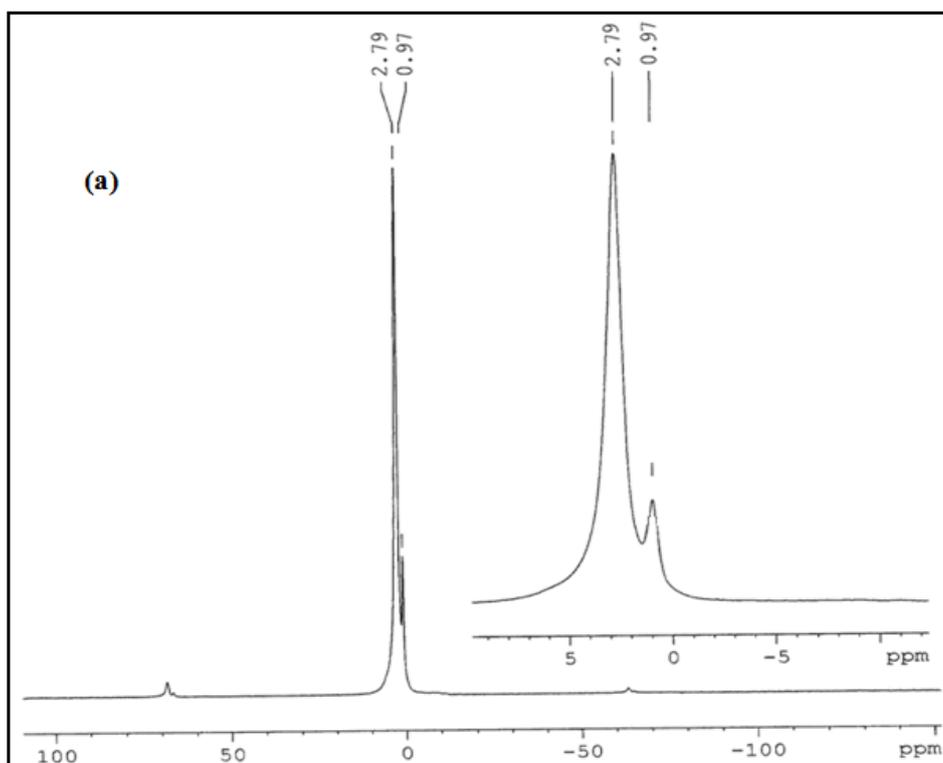
groupements CO_3^{2-} . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la diffraction des rayons X.

3. 4. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'étude structurale par RMN du solide des apatites est nécessaire à la compréhension des propriétés des matériaux biocompatibles. Dans cette partie, nous étudions par RMN du solide les éléments ^{31}P et ^1H des poudres d'hydroxyapatite synthétisées en deux milieux ployols et séchés à 100°C .

3.4.1. Etude par RMN du ^{31}P en phase solide

D'après la figure 3.13, les spectres montrent la présence d'un pic intense et d'un autre de faible intensité observés respectivement vers 2,79 et 0,97 ppm pour la poudre synthétisée en PEG, alors que vers 2,75 et 0,99 ppm pour celle élaborée en EG qui sont proches de la valeur trouvée dans la littérature [20]. Ces pics sont attribués respectivement aux groupements phosphates environnés par un groupement phosphate ($\text{PO}_4^{3-} \cdots \text{PO}_4^{3-}$) et aux groupements PO_4^{3-} avoisinant des groupements carbonate ($\text{PO}_4^{3-} \cdots \text{CO}_3^{2-}$). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie IR et diffraction des rayons X qui ont montré la présence des groupements carbonates dans les apatites.



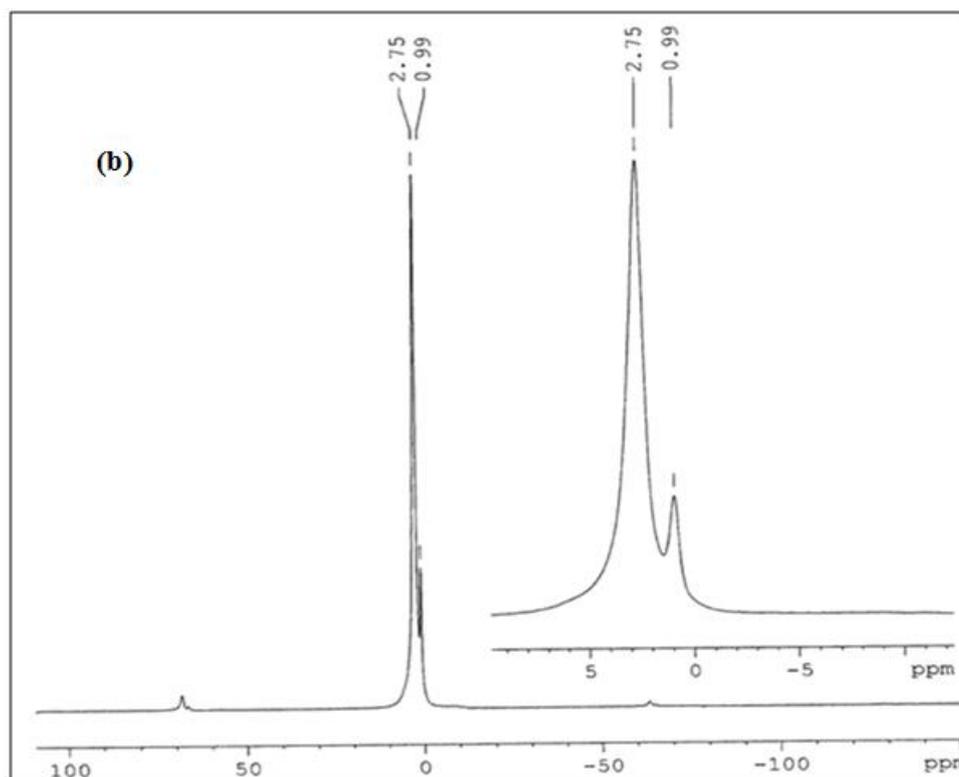


Figure 3.13: Spectres RMN ^{31}P en phase solide des poudres d'hydroxyapatite :

(a): propane-diol ; (b): éthylène glycol

3.4.2. Etude par RMN du proton ^1H en phase solide

Pour mieux comprendre et identifier les environnements d'hydrogène dans l'HA, nous avons fait appel à une étude par RMN du solide du proton ^1H . La figure 3.14 (a et b) représente les spectres RMN du proton ^1H du biomatériau apatitique synthétisé. Ces spectres montrent l'existence de quatre pics, pour les deux échantillons synthétisés dans les deux milieux polyols différents. Les deux pics les plus intenses sont centrés autour de 0 et 4,88 ppm et de 0 et 4,54 ppm, respectivement pour le propane diol et l'éthylène glycol. Les deux autres pics de faibles intensités sont observés respectivement vers 1,21 et 2,53 ppm et vers 1,05 et 3,56 ppm. Le pic situé autour de 0 ppm est dû au groupement hydroxyle d'HA, il est proche de celui cité dans la littérature [21]. Ce résultat est confirmé par spectrométrie IR suite à l'observation d'une bande située à 3410- 3411 cm^{-1} qui est attribuée aux ions OH^- . Les deuxièmes pics observés autour de 1,21 ppm ou 1,05 ppm peuvent être attribués au groupement hydroxyle qui sont observés par spectrométrie IR vers 3569- 3578 cm^{-1} . Les autres pics observés vers 2,53 ; 3,56 ; 4,54 et 4,88 ppm sont attribués à l'eau adsorbée à la surface de nanocristalline. Sachant que le pic observé vers 4,88 ppm pourrait être attribué au groupement HPO_4 [22]. Ces attributions sont en bon accord avec les changements des

intensités des pics suite au changement du solvant. En effet, on remarque une forte diminution des intensités des pics situés autour de 2,53 et 4,54, cela est dû à la diminution des surfaces de l'eau adsorbée.

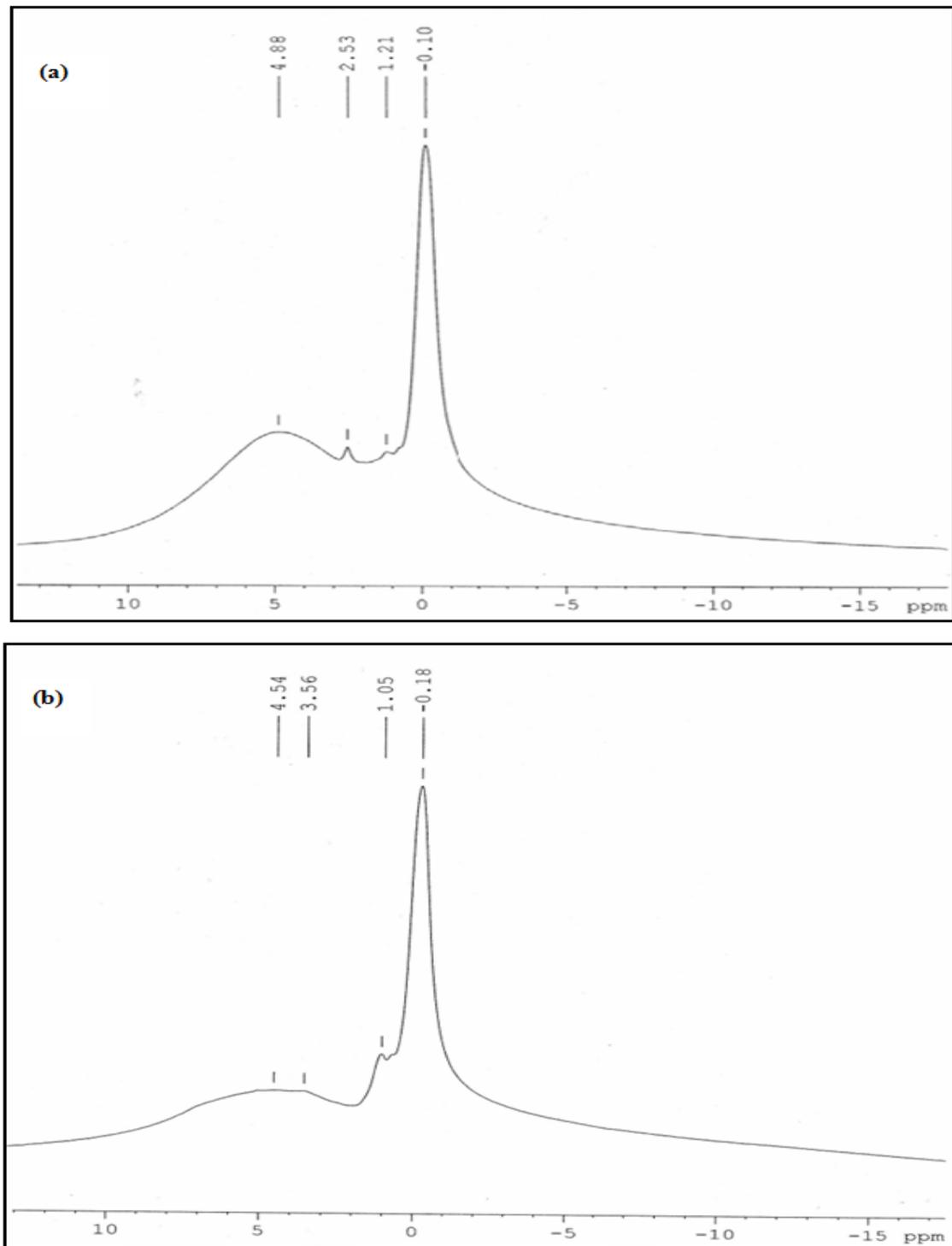


Figure 3.14: Spectres RMN ^1H en phase solide des poudres d'hydroxyapatite :

(a): propane-diol ; (b): éthylène glycol

Il est à noter, que le passage du milieu de synthèse, propane-diol au milieu éthylène glycol, a engendré une légère augmentation de l'intensité du pic observé vers 1ppm, 1.21 (PEG) et 1.05 (EG). De même, on remarque des déplacements appréciables, au niveau des déplacements chimiques lors du changement du milieu de synthèse. En effet, du 4.88, 2.53, 1.21 et 0.10 (milieu propane-diol) respectivement au 4.54, 3.56, 1.05 et 0.18 ppm (milieu éthylène glycol).

4. Etude thermique

4.1. Analyse thermogravimétrique

L'évolution thermique des poudres d'hydroxyapatite non calcinée est représentée sur la figure 3.15. On remarque qu'il existe qualitativement quatre pertes en fonction de la température. La première perte massique, de 1,75 % pour la poudre synthétisée dans le propane diol et de 2% pour la poudre élaborée dans l'éthylène glycol, est observée entre l'ambiante et 200°C. Cette perte est relative au départ de l'eau adsorbée sur les nano-cristaux [23-26].

La deuxième perte à environ 2,25% (PEG) et 3,38% (EG) est due au départ d'eau fortement liée (eau intercrystalline) [27-28], Cette perte massique est observée entre 200°C et 400°C. En outre, entre 400°C et 750°C l'apparition de la troisième perte qui est d'environ 1,17% (PEG) et 1,25% (EG), elle peut être attribuée à la décomposition du carbonate de type B [29]. Puis, à des températures plus élevées entre 750°C et 950°C on observe une faible perte massique, elle peut être attribuée à une deuxième décomposition d'un carbonate de type A (0,90% (PEG) et 0,87% (EG)).

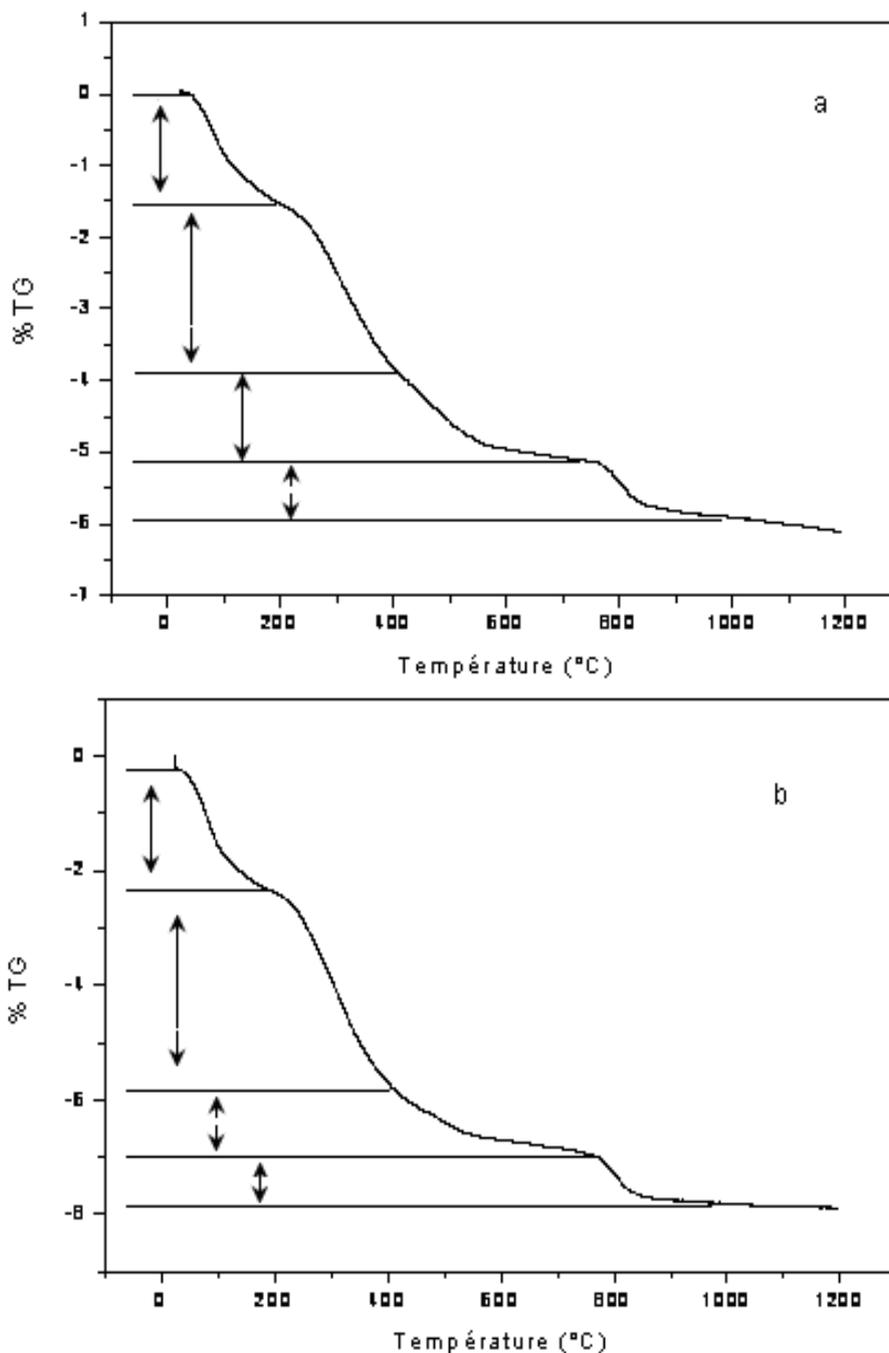


Figure 3.15: Courbes ATG des poudres d'hydroxyapatite :
(a): propane-diol ; (b): éthylène glycol

La perte totale est d'environ 6,07% (PEG) et 7,5% (EG). Nous remarquons, que ces pertes sont relativement faibles, jusqu'au la température 1200°C, ce qui indique la grande stabilité thermique des échantillons. Ces résultats sont en bon accord avec les spectres IR précédents, qui ont montré la présence de très faibles bandes relatives aux groupements carbonates.

Visant à la vérification des explications avancées concernant ces résultats thermogravimétriques, une caractérisation par spectroscopie infrarouge à 550°C est présentée sur la figure 3.16.

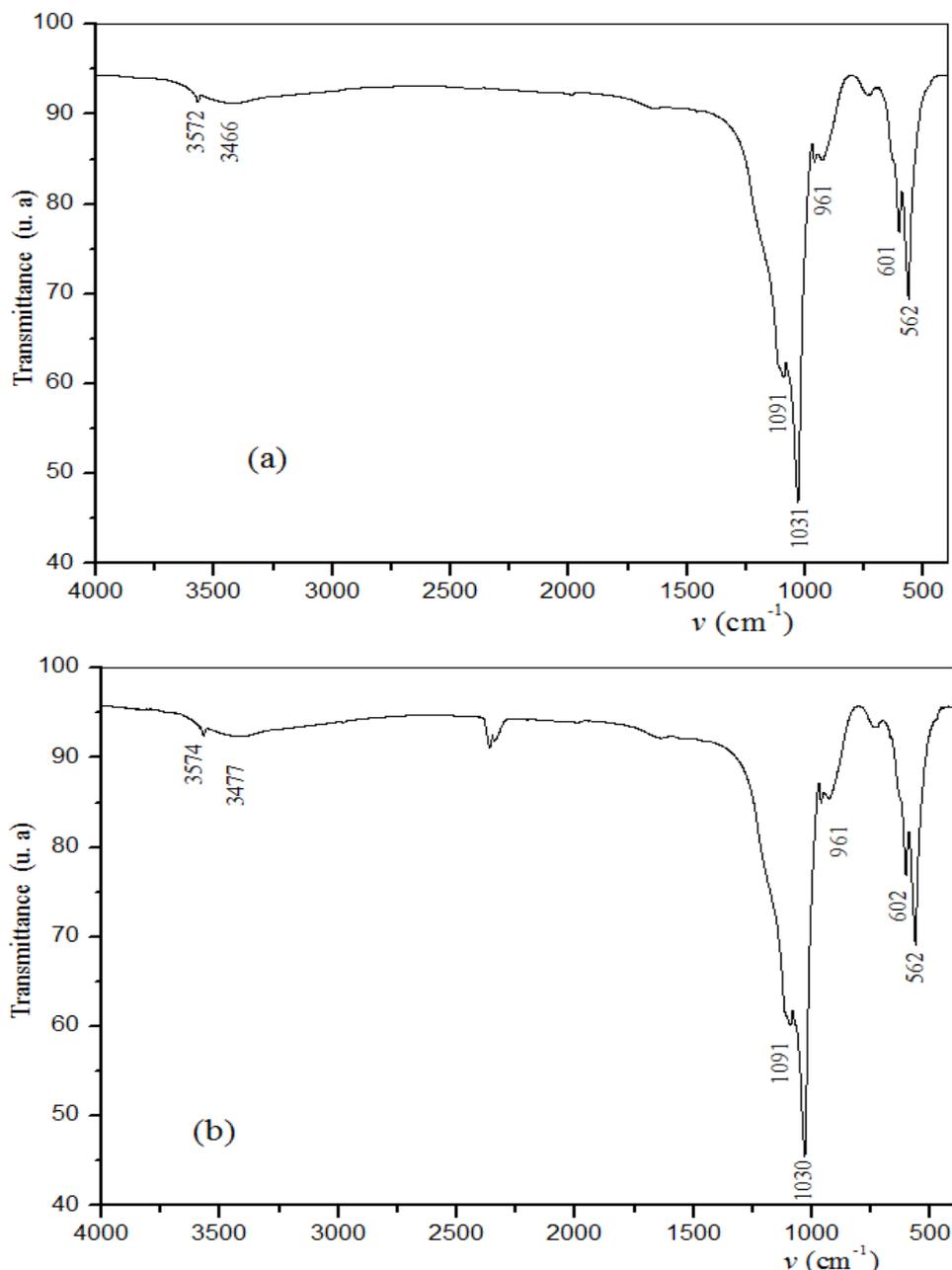


Figure 3.16: Spectres infrarouge des poudres d'hydroxyapatite calcinées à 550°C :
 (a): propane-diol ; (b): éthylène glycol

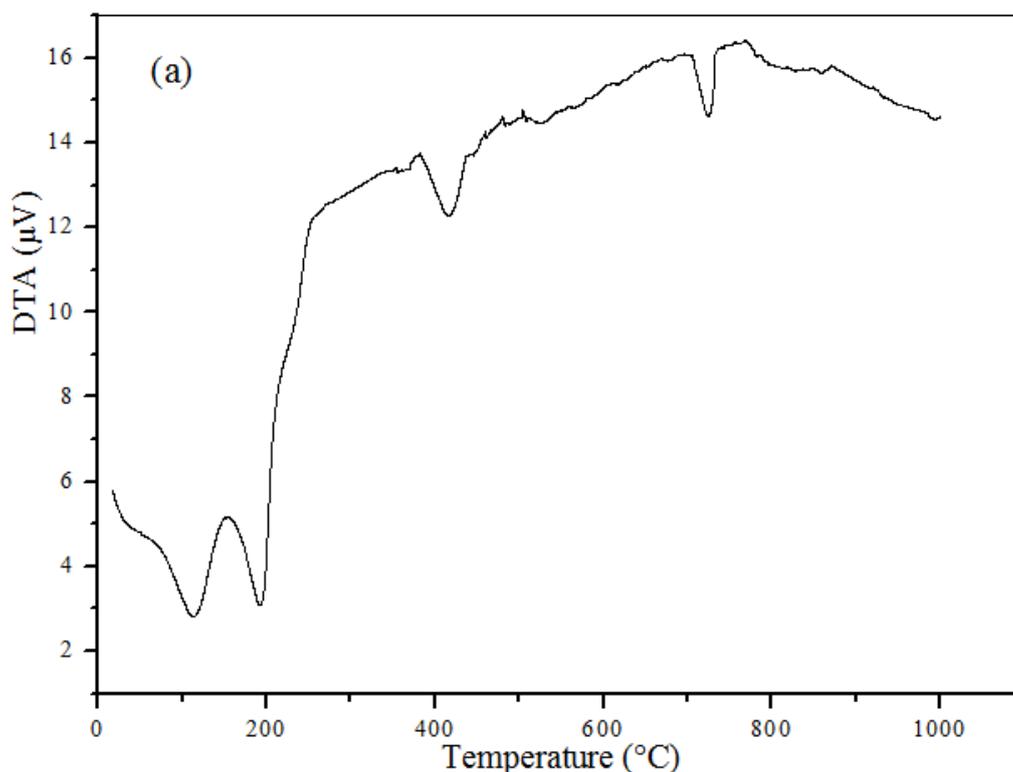
Nous remarquons la disparition de la large bande d'eau observée vers 3500 cm^{-1} , ainsi que les bandes relatives aux groupements carbonates observés environ vers 1450 et 866 cm^{-1} . Alors que les spectres infrarouges des poudres d'hydroxyapatite (synthétisées en deux milieux EG et PEG) non calcinées, n'ont pas montré cette disparition, Il est évident donc qu'à

une température de calcination de 550°C, il y a une disparition des groupements carbonates de type B. Ceci a été détaillé précédemment dans le paragraphe 3.3 de ce chapitre.

4.2. Analyse thermique différentielle

Pour vérifier les résultats obtenus avec l'analyse thermogravimétrique, nous avons étudié nos apatites aussi bien préparées dans les deux milieux organiques différents (éthylène glycol, propane-diol) tout en utilisant la technique d'analyse thermique différentielle (figure 3.17).

Les résultats obtenus montrent l'existence de quatre pics endothermiques, pour les deux solvants de la synthèse d'hydroxyapatite. De la température ambiante à 100 – 200°C, le départ d'eau, associé à un effet endothermique constitue l'essentiel de la perte de masse. Au cours du traitement thermique, on observe un phénomène de décarbonatation. En effet, les carbonates CO_3^{2-} incorporés dans l'apatite lors de la synthèse sont éliminés entre 430 et 750°C sous forme de dioxyde de carbone CO_2 , les deux températures correspondant aux types A et B de décarbonatation comme discuté plus haut. Par suite on remarque l'absence de pics endothermiques jusqu'à 1000°C, montrant que la poudre d'hydroxyapatite est pure et ne subit aucun phénomène de décomposition.



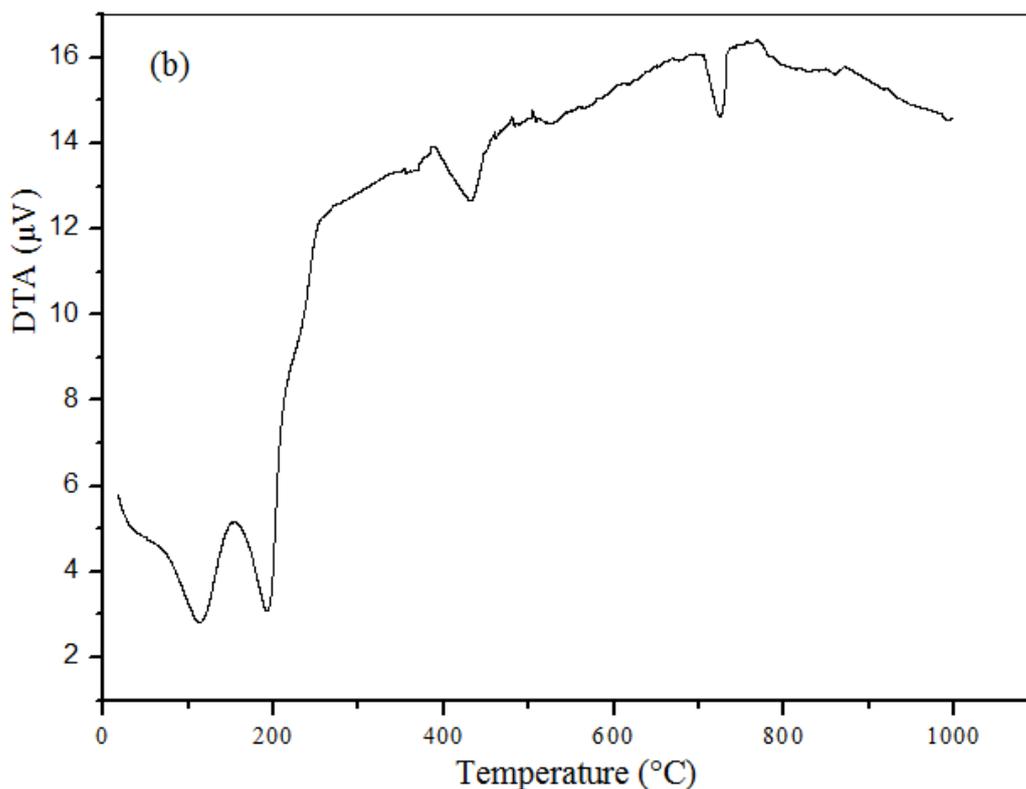


Figure 3.17: Courbes ATD des poudres d'hydroxyapatite :

(a): propane-diol ; (b): éthylène glycol

5. Discussion générale

Il est bien connu que l'hydroxyapatite est l'un des biomatériaux bioactifs largement utilisés pour la réparation et la reconstruction des défauts osseux, mais aussi qu'il présente des problèmes telle que sa faible densité. D'autre part, un procédé polyol a été développé par Figlartz et al [1] et Poul et al.[2], permettant la préparation de poudres de métaux, d'oxydes ou hydroxydes par chimie douce, sous forme de particules de morphologie et de taille contrôlées, la taille variant du micromètre à quelques nanomètres. Nous avons montré qu'il était possible d'étendre ce procédé à la synthèse de composés à base d'apatite. Par ailleurs, au cours de la dernière décennie, le procédé de consolidation spark plasma sintering s'est imposé comme un procédé alternatif aux procédés classiques de frittage. Ces trois idées nous permis de mettre au point une stratégie bottom-up pour l'obtention de matériaux apatitiques massifs nanostructurés. Dans une première étape des poudres apatitiques à une échelle nanométrique sont élaborées grâce au procédé polyol. Dans une deuxième étape, ces nanopoudres sont consolidées par le procédé SPS pour aboutir aux matériaux massifs nanostructurés où les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite seraient améliorées.

Dans les paragraphes précédents, les différentes caractéristiques structurales et microstructurales des biomatériaux élaborés au cours de ce travail ont été décrites. La diffraction des rayons X laisse penser que les phases formées sont de structure apatitique (PDF 9-432). Aucune phase secondaire n'est détectée. Les valeurs calculées des paramètres a et c et du volume de maille de l'hydroxyapatite déterminés par affinement Rietveld diffèrent légèrement de ceux de la fiche PDF 9-432. Cet écart peut être expliqué par la présence des groupements carbonates comme le montrent les résultats IR. L'étude morphologique nous informe sur la taille nanométrique des particules d'hydroxyapatite synthétisées en milieu polyol. Les particules obtenues se présentent sous forme d'aiguilles et de plaquettes. Une fois calcinées à 950°C, elles perdent cette morphologie au profit d'une morphologie plus sphérique. Les histogrammes de distribution en tailles révèlent que les plaquettes sont de longueur moyenne égale à 160 nm et de largeur 70 nm avec une épaisseur presque constante de l'ordre de 15 à 20 nm. Alors que les aiguilles sont de longueur moyenne 170 nm.

Selon les analyses spectroscopiques, les deux poudres présentent les bandes IR caractéristiques des groupements (PO_4 , OH) de l'apatite avec l'existence d'une faible proportion de carbonate qui diffère d'une poudre à l'autre et qui peut être due aux groupements carbonates absorbés de l'air lors de la réaction. Les bandes relatives aux groupements carbonates ($875 - 1410 - 1460 \text{ cm}^{-1}$) sont détectées dans les deux échantillons mais en très faible intensité.

Les spectres RMN du ^{31}P et ^1H présentent des pics attribués aux groupements phosphates environnés par un groupement phosphate ($\text{PO}_4^{3-} \cdots \text{PO}_4^{3-}$) et aux groupements PO_4^{3-} avoisinant des groupements carbonate ($\text{PO}_4^{3-} \cdots \text{CO}_3^{2-}$), et aussi des pics dus aux groupements hydroxyles, à l'eau adsorbée à la surface des nanoparticules d'hydroxyapatite et éventuellement au groupement HPO_4 . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie IR et diffraction des rayons X, et ils sont proches de ceux cités dans la littérature [30-32]. Enfin, les analyses thermogravimétriques indiquent la grande stabilité thermique des poudres d'hydroxyapatite, puisque la perte massique totale ne dépasse pas 6 à 7%. Ainsi, ces résultats sont en bon accord avec les spectres IR des poudres synthétisées dans les deux milieux polyols différents.

6. Conclusion

La synthèse chimique d'hydroxyapatite en utilisant la méthode par voie hydrolyse forcée en milieu polyol, offre l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, le chauffage de la

suspension durant les trois heures de la réaction permet d'avoir un excès de calcium qui, d'une part donne lieu à la formation de CaO facilement éliminable par lavage et, d'autre part, empêche la formation du phosphate tricalcique. Les analyses spectroscopiques par infrarouge, diffraction des rayons X et RMN du solide, montrent que notre biomatériau synthétisé en milieu polyol est semblable à l'hydroxyapatite pure avec la présence de faibles groupements carbonate. L'hydroxyapatite obtenue par cette méthode est donc stœchiométrique et d'une grande pureté après le départ des carbonates après calcination à 950°C (absorbés de l'air lors de la réaction). De plus, les observations en MET montrent que les particules d'hydroxyapatite synthétisées en milieu polyol possèdent une taille nanométrique et se présentent sous forme d'aiguilles ou de plaquettes. Après calcination à une température de 950°C les particules changent complètement de morphologie et adoptent alors une forme de plus en plus arrondie (sphérique).

Les analyses thermiques montrent que la plupart des phénomènes enregistrés sont semblables à ceux observés pour une hydroxyapatite phosphocalcique existant dans la littérature.

Références bibliographiques.

- [1] M. Figlarz, F. Fiévet, J. P. Lagier, *Europe n°0113281; USA n°4539041*.(1985).
- [2] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, and F. Fiévet, *J. Sol-Gel. Sci. and Tech.*, 26 (2003) 261.
- [3] L. Poul, N. Jouini, F. Fiévet, *Chem. Mater.*, 12 (2000)3123.
- [4] (a) L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, F. Villain, *Solid State Sci.*, 3 (2001) 31 ;
(b) C. Feldmann, H. O. Jungk, *Angew.Chem Int. Ed.*, 40 (2001) 359.
- [5](a) S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, O. Stephan, C. Marhic, M. Richard, F. Villain, C. Cartier, S. Brice, P. Sainctavit, *J. Non-Cryst. Solid*, 245-246 (2004)673.
(b) W. Cai, J. Wan, *J. Colloid Interf. Sci.*, 305 (2007) 366.
- [6](a) C. Feldmann, C. Metzmacher, *J Mater. Chem.*, 11 (2001), 2603.
(b) T. Antoun, R. Brayner, S. Al Terary, F. Fiévet, M. M. Chehimi, A. Yassar, *Eur. J. Inorg.Chem.*, (2007) 1275.
- [7] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, *J. Sol. State. Chem.*, 100(1992) 272.
- [8] P.Y. Silvert, K. Tekaiia-Elhsissen, *Solid State Ionics*, 82 (1995) 53.
- [9] F. Fiévet, F. Fiévet-Vincent, J.P. Lagier, B. Dumont, M. Figlarz, *J. Mater. Chem.*, 3(1993)627.
- [10] (a) F. Fiévet, J.-P. Lagier and M. Figlarz, *MRS Bull.* 14 (1989)29.
(b) G. Viau, F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet, *Solid State Ionics*, 84 (1996)259.
(c) P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1032.
- [11] A.G. Bloxam, GB patent, n° 9 020, (1906).
- [12] D. Knetsch, W. L. Groeneveld, *InorganicaChimicaActa*, 7 (1973)81.
- [13] D.C. Bradley, C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal alcoxydes, London*, (1978).
- [14] F. Fiévet, Sugimoto, T., Editor (2000), Marcel Dekker: New York. pp. 460–496.
- [15] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, and M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, 100(2) (1992) 272-280.
- [16] P.Y. Silvert and K. Tekaiia-Elhsissen, *Solid State Ionics*, 82(1-2) (1995) 53–60.
- [17] B. Blin, F. Fiévet, D. Beaupere, and M. Figlarz, *New J. Chem.*, 13 (1989) 67-72.
- [18] A. Grün and F. Bockisch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 41(3) (1908) 3465–3478.
- [19] L. Yubao, C.P. Klein, X. Zhang, K. De Groot. *Biomaterials*, 15 (1994) 835.
- [20] P.S. Belton, R.K. Harris, P.J. Wilkes, *J.Phys. Chem. Solids*, 49 (1988) 21.
- [21] J.P. Yesinowski, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6474.
- [22] J.L. Miquel, L.Facchini, A.P. Legrand, C.Rey, J. Lemaitre, *Colloids Surf.*, 45 (1990) 427.

- [23] H. Furedi-Milhofer, V. Hlady, F.S. Baker, R.A. Beebe, N.W. Wikholm, J.S. Kittelberger, *J. Colloid Interface Sci.* 70 (1979) 1.
- [24] H.C.W. Skinner, S.J. Kittelberger, R.A. Beebe, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2017.
- [25] H. Owada, K. Yamashita, T. Umegaki, T. Kanazawa, M. Nagai, *Solid State Ionics* 35 (1989) 401.
- [26] M.A. Larmas, H. Häyrynen, L.H.J. Lajunen, *Eur. J. Oral Sci.* 101 (1993) 185.
- [27] M. Ashok, N.M. Sundaram, S.N. Kalkura, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2066.
- [28] J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, Amsterdam, (1994).
- [29] H. El Feki, C. Rey, M. Vignoles, *Calcif. Tissue Int.* 49 (1991) 269
- [30] S.K. Swain, S.V. Dorozhkin, D. Sarkar, *Materials Science and Engineering C* 32 (2012) 1237–1240.
- [31] A. Thuault, E. Savary, J.-C. Hornez, G. Moreau, M. Descamps, S. Marinel, A. Leriche, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 1865–1871.
- [32] I. Demnati, D. Grossin, F. Errassifi, C. Combes, C. Rey, N. Le Bolay, *Powder Technology* 255 (2014) 23–28.

Chapitre IV:
Compaction du biomatériau par SPS
et caractérisations structurales
et microstructurales

1. Généralités sur la méthode de compaction par spark plasma sintering

1.1. Historique

Dans le cas du frittage conventionnel, l'énergie nécessaire au frittage est apportée thermiquement par un chauffage du substrat. La conductivité thermique est généralement provoquée par le mécanisme de 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 en utilisant un courant électrique pulsé.

Les premiers travaux sur un tel procédé remontent à 1906 avec les deux brevets de Bloxam [1, 2], sur la réalisation de filaments d'ampoules à l'aide d'un courant continu traversant la poudre de tungstène. En 1920, Duval d'Adrian [3] invente des montages similaires pour augmenter par effet Joule la température d'un matériau céramique pulvérulent. Hoyt et al. [4] proposent, en 1927, d'ajouter l'application d'une pression uniaxiale afin de densifier le cermet WC/Co. L'utilisation d'un champ électrique pour l'activation des procédés de frittage des poudres est proposée par Taylor en 1933 [5]. Mais c'est seulement au début des années 1960 que le procédé SPS a été réellement développé par Inoue et al. [6], avec le développement d'une machine capable de créer un plasma via un courant pulsé lors du frittage sous pression. La mise au point de la troisième génération de machine SPS par la société japonaise Sumitomo Corporation a permis un très fort développement de cette technique dans les années 1990 [7].

Sur la dernière décennie, cette nouvelle technologie était déjà implantée en Asie (plus de 200 presses au Japon dont 40 % en milieu industriel) alors qu'elle ne se trouvait que dans quelques laboratoires universitaires aux USA, en Chine et en Europe. Les activités de recherche ont permis d'améliorer des résultats obtenus antérieurement par frittage naturel, montrant l'étendue des possibilités du SPS. Depuis 1990, les recherches sur le procédé SPS, ou sur les matériaux élaborés par ce procédé, connaissent une forte augmentation, ce qui s'exprime par l'accroissement du nombre des travaux publiés chaque année (Figure 4.1). En 2005, la première machine SPS a été installée en France, à Toulouse au sein de la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2) financée par le CNRS. Aujourd'hui, nous pouvons compter plus d'une douzaine de machine à travers la France, dont deux se trouvant dans le milieu industriel.

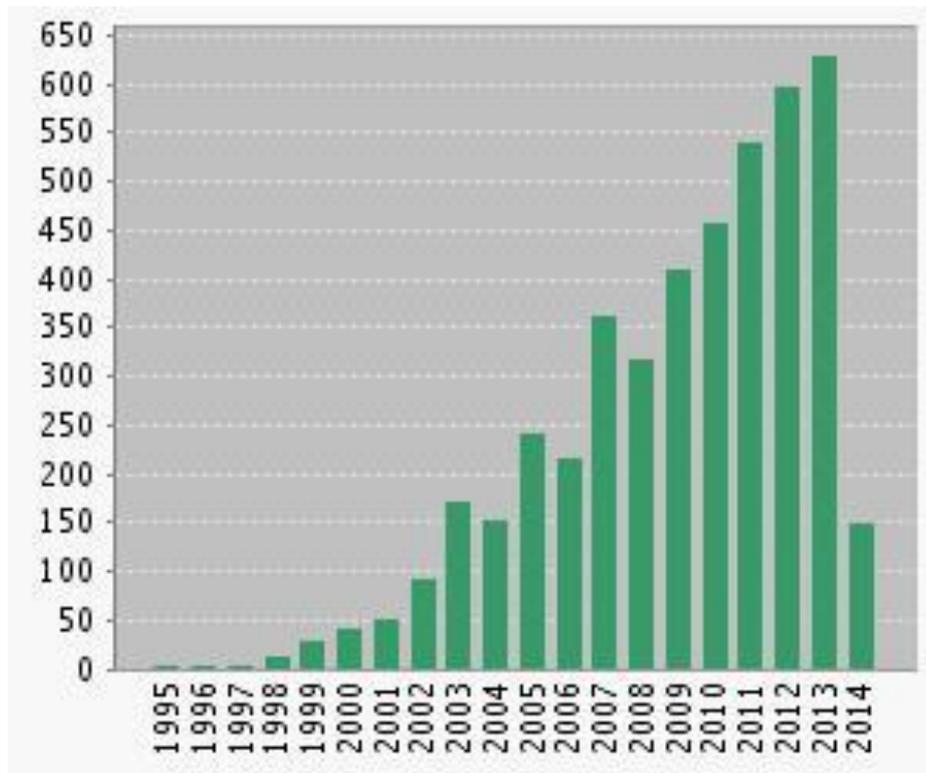


Figure 4.1 : Evolution de nombre des publications relatives au procédé SPS depuis 1995 jusqu'au l'année 2014 [8].

1.2. Principe et mécanisme

Le spark plasma sintering est une technique de frittage qui permet une densification totale de poudres céramiques ou métalliques fines pour des temps de palier très courts et des températures apparentes jusqu'à quelques centaines de degrés inférieures à celles nécessaires avec d'autres procédés de frittage. La technique SPS repose sur l'utilisation simultanée d'un courant et d'une pression uniaxiale. L'ordre de grandeur des courants électriques utilisés peut varier entre 3000 et 20000A, alors que la différence de potentiel reste égale à quelques volts.

Le principal avantage de ce procédé réside dans l'obtention de matériaux à microstructure contrôlée ayant des densités identiques dans un temps beaucoup plus court et à des températures plus basses que celles nécessaires dans les procédés conventionnels d'élaboration. Le temps de frittage est généralement compris entre 2 et 15 min, ce qui est largement inférieur au temps de frittage pour les procédés conventionnels qui peut atteindre plusieurs heures [9, 10]. Des temps de frittage courts permettent d'avoir une microstructure fine. Enfin, ce nouveau procédé a également motivé la recherche des différents laboratoires dans l'élaboration des nouveaux matériaux densifiés ayant une pureté très élevée et formés de particules nanométriques.

De nombreux efforts sont réalisés pour essayer de proposer un modèle cohérent prenant en compte les phénomènes de diffusion thermique et les effets dus aux phénomènes électriques sur la densification et la microstructure. Différents auteurs présentent des hypothèses permettant d'expliquer la différence de température de frittage entre ce nouveau procédé et les procédés conventionnels.

Le procédé de frittage SPS est basé sur l'ensemble des phénomènes inhérents à l'utilisation de décharges électriques, c'est-à-dire la création de plasmas [11, 12]. Une théorie basée sur la création de plasmas autour des particules semble être privilégiée par une grande partie de la communauté scientifique travaillant sur ce type de procédé de frittage. Le processus du frittage flash selon ces études passe par trois étapes [13] :

- **Chauffage du plasma:** Suite au chauffage localisé et momentané des particules qui peut atteindre jusqu'à plusieurs milliers de degrés Celsius, une décharge électrique se crée entre ces particules poudrées. La distribution de décharge micro-plasma ainsi formée est uniforme dans tout le volume, ce qui contribue à une production de chaleur uniformément répartie. Les surfaces de particules sont purifiées et activées à cause de la température élevée provoquant la vaporisation des impuretés concentrées sur la surface. Les couches superficielles purifiées des particules collent les unes aux autres formant des "cols" ou «cous» entre les particules (Figure 4.2).
- **Effet Joule:** A ce stade, le courant électrique pulsé passe d'une particule à une autre à travers les cols en les reliant (Figure 4.2) générant ainsi une chaleur par effet joule. Cette chaleur augmente la diffusion des atomes dans les cols améliorant ainsi leur croissance.
- **Déformation plastique:** La matière chauffée devient plus molle et subit une déformation plastique sous la force uniaxiale. La déformation plastique combinée avec la diffusion aboutit à la densification de la poudre compacte à plus de 99 % de la densité théorique.

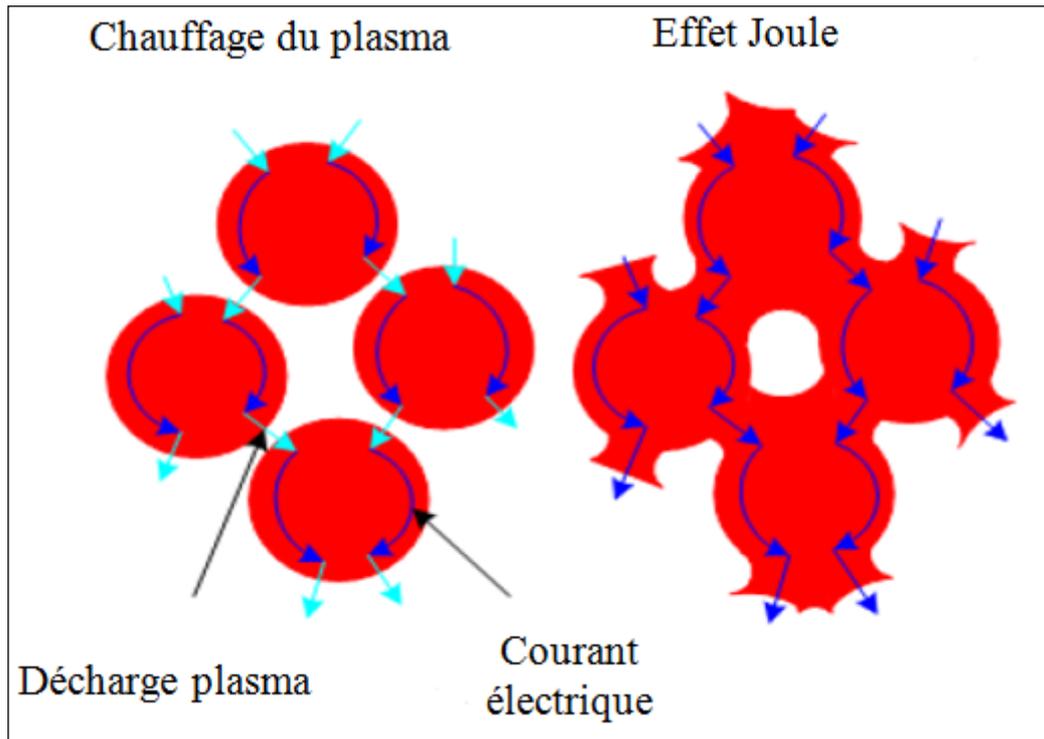


Figure 4.2 : Mécanisme du frittage par SPS: Chauffage par effet plasma et chauffage par effet Joule.

Tokita [14] a reporté la formation de ponts de matière entre les grains grâce à la production du plasma, mais ce résultat est remis en cause et jugé peu convaincant par Wang et al. [15]. Certains auteurs pensent que le SPS n'est pas un procédé réellement différent des autres et estiment que le frittage est dû seulement à un effet joule accentué au niveau des contacts entre particules [16]. Munir et al. [17] pensent que seule l'application d'un champ électrique est à l'origine de cette densification plus rapide. Une étude récente [18] a été faite à l'aide de la spectroscopie d'émission atomique in situ, afin de prouver l'existence du plasma dans le système. Toutes les méthodes expérimentales utilisées indiquent qu'il n'y a pas de plasma, des étincelles ou arcs présents pendant le processus de SPS soit pendant la période initiale ou dans les étapes finales de frittage. Cela aide à comprendre pourquoi certains auteurs ont utilisé d'autres appellations au lieu de SPS dans leurs publications : PDS (Pulse Discharge Sintering) [19], PECS (Pulsed Electric Current Sintering) [20], EPAC (Electric Pulse Assisted Consolidation) [21], ECAS (Electric Current Assisted Sintering) [22] ou PCAS (Pulsed Current Activated Sintering) [23].

D'autres auteurs [24] soutiennent que le SPS n'apporte rien de plus par rapport aux procédés de mise en forme conventionnels. Ils avancent que l'augmentation de la cinétique de

frittage peut aisément s'expliquer en premier lieu par l'application d'une pression plus élevée que celle utilisée par les méthodes conventionnelles et en second lieu par la sous-estimation de la température indiquée au cours du frittage. A l'heure actuelle, aucune étude ne permet de trancher entre ces différentes hypothèses et tout reste à faire au niveau de la compréhension des mécanismes de frittage par SPS.

1.3. Appareillage

Dans le procédé SPS, les poudres sont introduites dans une matrice en graphite puis soumises à une pression uniaxiale au travers d'un piston (Figure 4.3). Les matrices en graphite peuvent supporter une température de consolidation de l'ordre de 2000 °C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa. La matrice peut également être en acier ou en carbure ultra dur (de type WC-Co), mais la température utilisée est inférieure à 700°C. La consolidation est généralement effectuée sous vide secondaire, mais elle peut également l'être sous atmosphère neutre (argon, azote), réductrice (hydrogène), voire sous atmosphère oxydante mais dans ce dernier cas, les chemises en graphite sont à éviter [25]. Il est d'usage, pour le frittage des matériaux, de placer une feuille en graphite sur la paroi interne de la matrice afin d'éviter toute réaction entre l'enceinte et le matériau, d'une part, et de faciliter le démoulage de l'échantillon après l'étape de consolidation d'autre part. Une fois la poudre mise dans le moule, celui-ci est placé entre deux blocs « spacers », servant à la fois pour le pressage et comme électrodes pour l'application du courant électrique.

Pour cette technologie, le chauffage est obtenu par le passage d'un courant continu pulsé (dans certain cas le courant est alternatif) d'intensité pouvant aller jusqu'à 8000 A à travers deux électrodes en graphite. Les vitesses de montée en température peuvent atteindre 600 °C/min. Par rapport à la méthode de Compaction Isostatique à Chaud (CIC) (où la vitesse de montée en température est de 375 °C/heure), le procédé SPS permet un frittage exceptionnellement court. En conséquence il est possible de réduire le temps et la température de frittage et donc de limiter le grossissement des grains. Enfin ce procédé permet d'élaborer tout type de matériaux, i.e. les métaux, les céramiques, les composites ou bien les polymères.

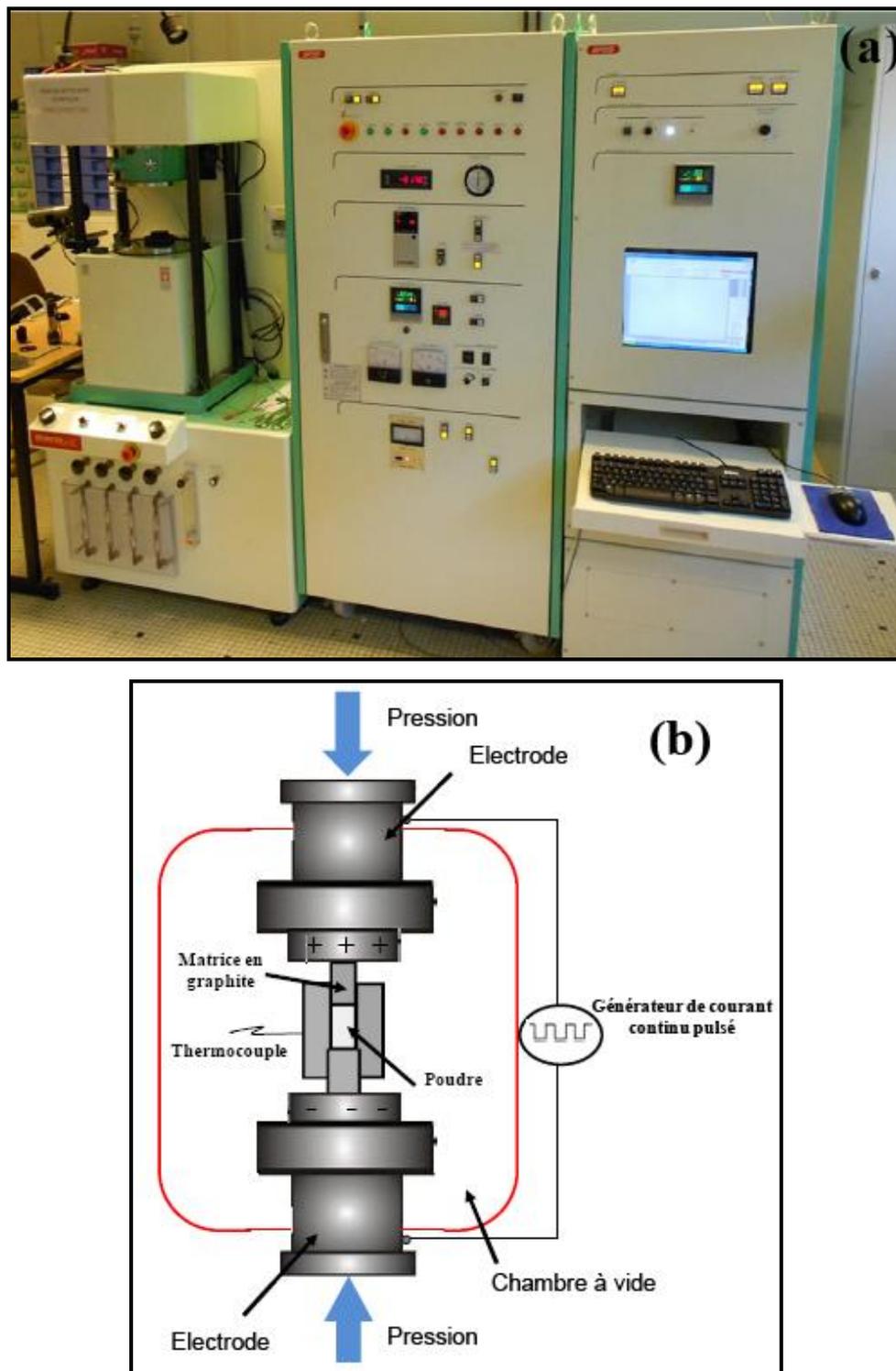


Figure 4.3 : (a) Photographie de l'appareil SPS, utilisé dans notre étude, installé à l'ICMPE de Thiais. (b) Schéma du dispositif SPS.

2. Consolidation des poudres

Avant consolidation, les poudres apatitiques sont portées à 250 °C dans un four sous air pendant une heure pour réduire voire éliminer les traces du solvant encore adsorbées sur la surface des particules.

2.1. Conditions appliquées

Au cours de ce travail plusieurs biomatériaux apatitiques massifs nanostructurés ont été élaborés à partir des nanopoudres d'hydroxyapatite obtenues en milieu polyol (EG).

La compaction par SPS des nanopoudres a été réalisée selon le protocole suivant : après établissement d'un vide primaire dans l'appareil, une pression uniaxiale est appliquée sur la matrice de graphite contenant la poudre. La pression est augmentée jusqu'à 50 MPa pendant une durée de 2 min. Le traitement thermique est ensuite appliqué tout en maintenant la pression constante. La vitesse de montée en température est de l'ordre de 100 °C/min.

La température et la durée de palier de compaction sont les deux paramètres qui ont été variés au cours de l'élaboration des échantillons massifs. Plusieurs températures ont été choisies de 800 à 1000°C, avec une augmentation de 50°C d'un échantillon à l'autre. En effet il est généralement admis que les phénomènes de diffusion atomique dans le solide sont favorisés dans ce domaine. La Figure 4.4 représente à titre d'exemple les données brutes d'un cycle SPS 5 min à 800 °C et à deux pressions 50 et 100 MPa. Nous remarquons que la densification de la poudre est obtenue essentiellement au début du cycle quand la température et la pression augmentent et ensuite une deuxième densification lorsque la température atteint le palier. On obtient alors une pastille très densifiée avec une hauteur nettement plus faible (3 mm) que la hauteur initiale (8 à 10 mm). Le cycle opératoire de compaction est constitué de 4 étapes : la compression à froid, la montée en température, le palier et le refroidissement.

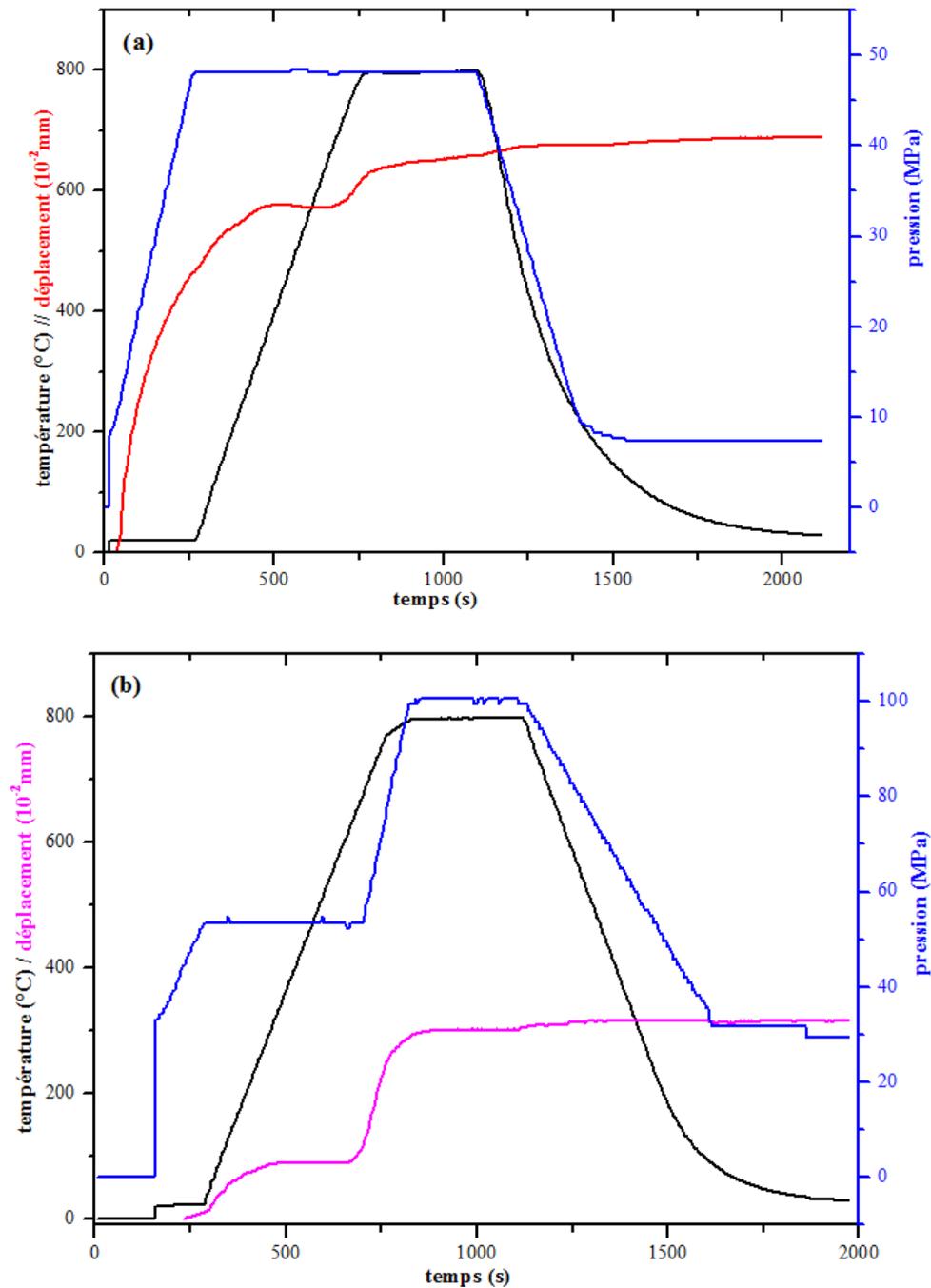


Figure 4.4 : Données expérimentales brutes d'un cycle SPS :
 (a) 800°C-50MPa-5mn ; (b) 800°C-100MPa-5mn

A la fin du cycle SPS, les matériaux obtenus se présentent sous forme de disque de 2 à 3 mm d'épaisseur et 10 mm de diamètre (Figure 4.5). La caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques sont nécessaires pour contrôler et valider le cycle SPS.

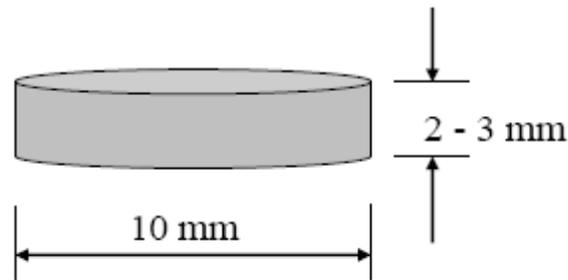


Figure 4.5 : Géométrie des échantillons massifs obtenus par SPS.

Les conditions de compaction de la poudre : la température (T), la pression (P) et le temps (t) de palier au cours du cycle de SPS sont données dans les Tableaux 4.1 pour l'ensemble des échantillons.

Tableau 4.1 : Paramètres de compaction des échantillons d'hydroxyapatites.

Echantillons	Température (°C)	Temps de compaction (mn)	Pression (MPa)
800-50-5	800	5	50
850-50-5	850	5	50
900-50-5	900	5	50
950-50-5	950	5	50
1000-50-5	1000	5	50
800-100-5	800	5	100
850-100-5	850	5	100
900-100-5	900	5	100
950-100-5	950	5	100
1000-100-5	1000	5	100
900-50-2	900	2	50
900-50-10	900	10	50
900-50-15	900	15	50

2.2 Préparation des échantillons par polissage

La préparation des échantillons pour différentes caractérisations est effectuée par polissage mécanique. L'échantillon est d'abord poli avec des papiers en carbure de silicium SiC successivement de type 1200 (15 μ m) et ensuite de type 4000 (5 μ m). Ces deux premières étapes durent plusieurs minutes afin d'éliminer les grosses rayures sur l'échantillon. Ensuite, Le nettoyage de l'échantillon se réalise dans un bain à ultrasons.

L'échantillon est placé dans une solution d'acétone dans un flacon puis celui-ci est mis en place dans le bain. L'acétone permet d'éliminer les impuretés de nature organique sur la surface de l'échantillon polie. Cette étape dure environ 3 min. Cette étape est ensuite appliquée de la même façon avec ensuite une solution d'éthanol (qui permet d'éliminer l'acétone) et enfin de l'eau.

Tous les matériaux obtenus ont fait l'objet de nombreuses techniques de caractérisation (Figure 4.6) : analyse par diffraction des rayons X, spectroscopie Infra Rouge et microscopie électronique à balayage.

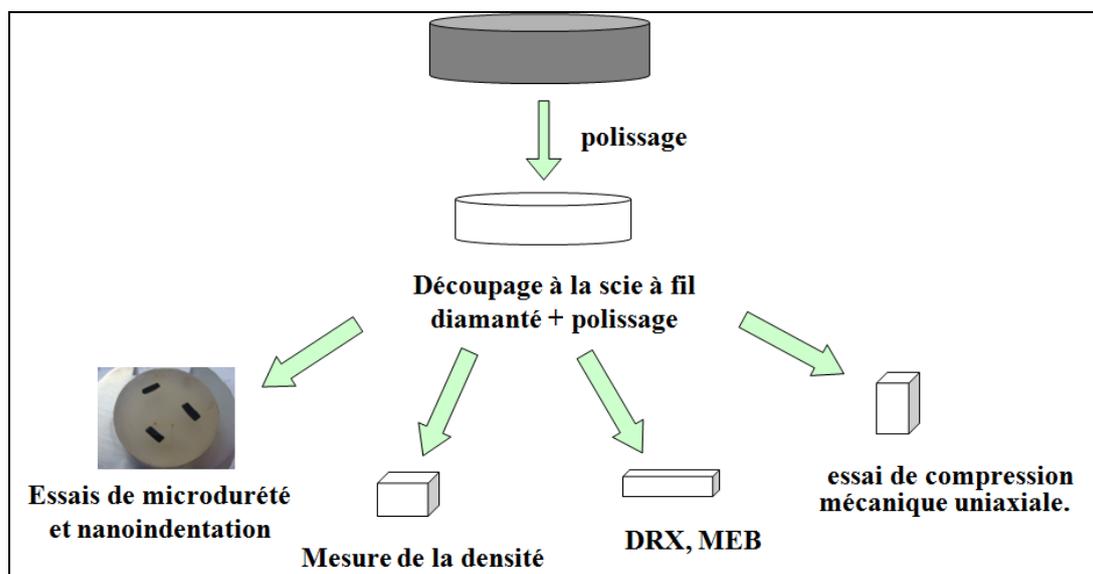


Figure 4.6 : Schéma représentatif pour les différentes caractérisations après SPS.

3. Analyse et caractérisation par diffraction des rayons X

Le dépouillement des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé à l'aide de différents logiciels dont notamment le logiciel Match (version 1.9) pour l'identification et la quantification des phases présentes dans le matériau.

- **Massifs obtenus à 50 MPa et 5mn :**

Les diffractogrammes des rayons X relatifs à la poudre d'hydroxyapatite synthétisée en milieu polyols calcinée à 250°C, et celles compactées à différentes températures de 800°C à 1000°C à une pression de 50 MPa et à un temps de palier de 5 mn, sont donnés dans la figure 4.7. Ces résultats montrent la présence d'une phase apatitique pure jusqu'au 900°C, Les profils sont caractéristiques d'une phase apatite unique (JCPDF n°09-0432), puis un très faible pourcentage d'une deuxième phase correspondant au phosphate tricalcique β (β -TCP), de formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ qui apparaît vers 950°C.

Les diffractogrammes des rayons X montrent la présence d'une seule phase apatitique jusqu'au une température de 900°C, dont tous les pics de diffraction peuvent être indexés dans le système hexagonal groupe d'espace $P6_3/m$. Par suite, lors de la compaction à une température de 950°C, un faible pourcentage (3 à 4 %) de la seconde phase (β -TCP) apparaît. Ce phénomène a été déjà observé sur les biocéramiques lors de leur calcination par le processus SPS selon Y.W. Gu et al [26-27].

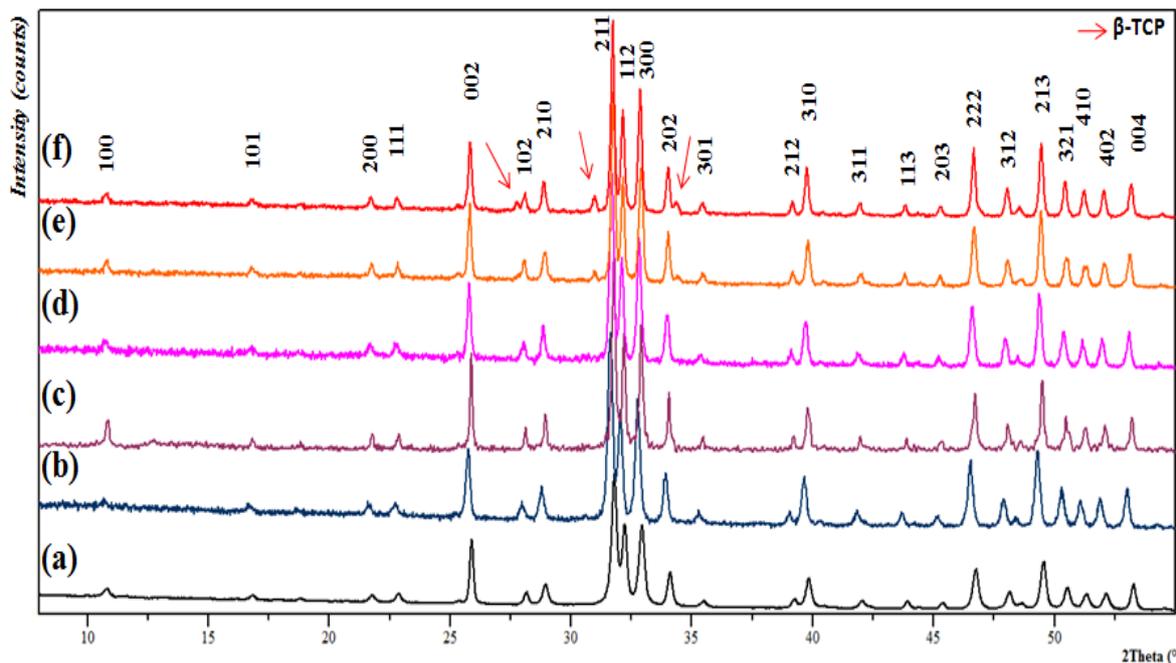


Figure 4.7 : Diffractogrammes des rayons X (a) poudre calcinée à 250°C et des échantillons massifs élaborés à partir de la poudre d'hydroxyapatite : (b) 800°C ; (c) 850°C ; (d) 900°C ; (e) 950°C ; (f) 1000°C.

Le traitement par la méthode de Debye Scherrer de la largeur intégrale des pics les plus intenses a permis de calculer la taille des cristallites, les deux pics les plus intenses des raies d'indice de Miller suivant (211) et (300) sont sélectionnés pour le calcul des tailles des cristallites par la méthode de Scherrer suivant l'équation (1):

$$d_{(hkl)} = K \lambda / B \cos\theta_{(hkl)} \quad (1)$$

Les valeurs calculées des paramètres a et c et du volume de maille, des hydroxyapatites synthétisées en milieu polyol et compactées par le processus SPS à différentes températures, déterminés par affinement Rietveld, ainsi les tailles des cristallites et des grains sont donnés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Tableau récapitulatif des résultats des échantillons d'hydroxyapatite densifiées.

<i>Echantillons</i>	<i>Taille des cristallites (nm)</i>	<i>Taille des grains (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>Volume de la maille (Å³)</i>
800-50-5	40,6 (± 4)	130 (±19)	9,4122 (8)	6,8812 (6)	527,93 (78)
850-50-5	43,2(± 3)	150 (±23)	9,4485 (8)	6,9013 (5)	533,51 (76)
900-50-5	52,1(±4)	160 (±26)	9,4084 (5)	6,8904 (3)	528,22 (45)
950-50-5	56,7(±4)	170 (±26)	9,4105 (5)	6,8853 (5)	528,06 (46)
1000-50-5	63,6(±5)	190 (±28)	9,4310 (5)	6,8889 (4)	530,64 (48)

- **Massifs obtenus à 100 MPa et 5mn :**

Les diffractogrammes des rayons X relatifs aux massifs d'hydroxyapatite synthétisée en milieux polyols et compactées par le processus SPS à différentes températures de 800°C à 1000°C à une pression de 100 MPa pendant 5 mn sont donnés dans la figure 4.8. Nous remarquons que les diffractogrammes montrent la présence d'une phase apatitique pure jusqu'au 950°C, Les profils sont caractéristiques d'une phase apatite unique (JCPDF n°09-0432), puis un très faible pourcentage d'une deuxième phase nommé phosphates tricalcique de type β - (β -TCP) qui apparaitre entre 950°C et 1000°C, alors que pour les massifs compactées à 50 MPa l'apparition de la seconde phase est nette vers 950 °C, comme discuté au paragraphe précédent.

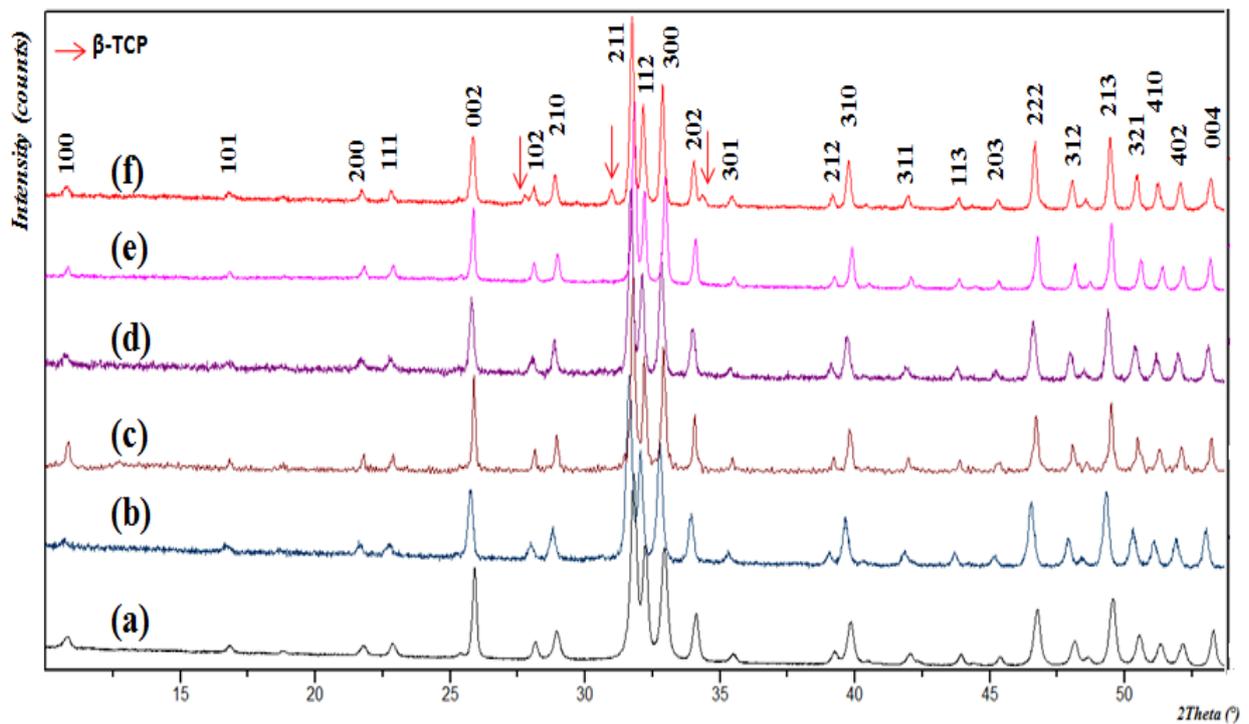


Figure 4.8 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons massifs élaborés à partir de la poudre d'hydroxyapatite : (a) poudre calcinée à 250°C ; (b) 800°C ; (c) 850°C ; (d) 900°C ; (e) 950°C ; (f) 1000°C.

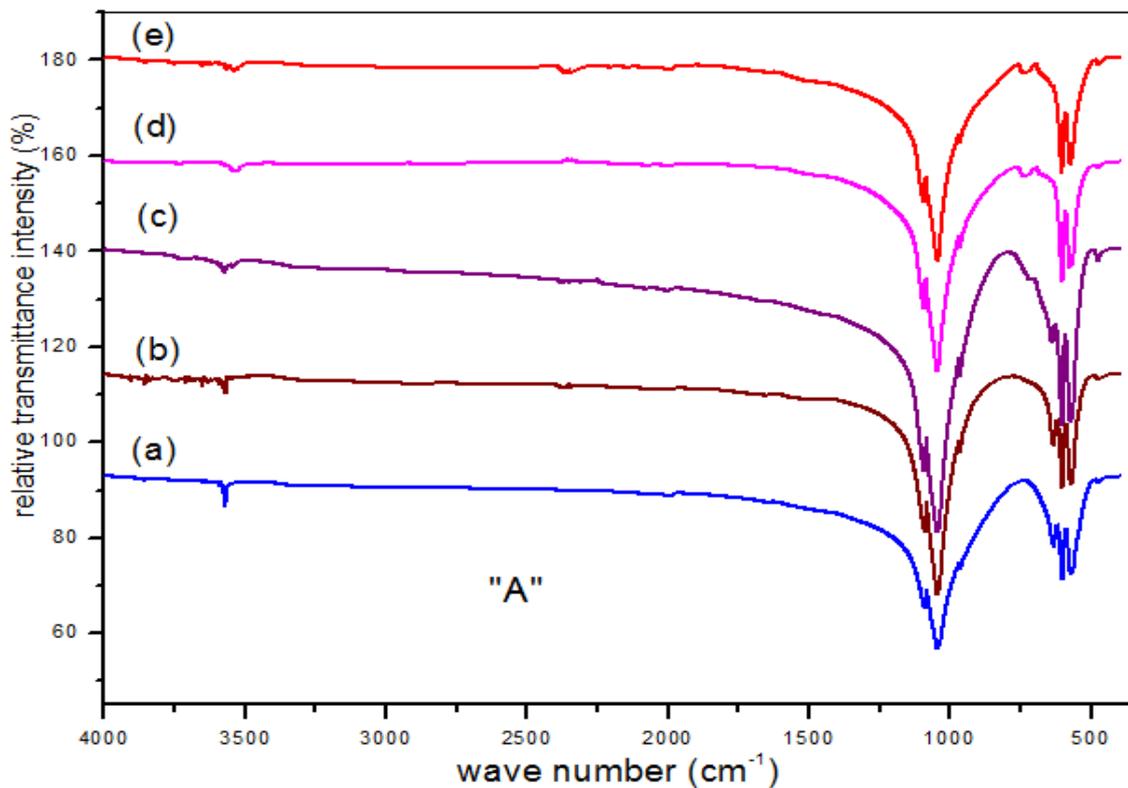
Les valeurs déterminées par affinement Rietveld des paramètres a et c et du volume de maille, ainsi les tailles des cristallites (suivant l'équation (1)) et les tailles des grains, déterminées par le logiciel "Image J", sont donnés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Tableau récapitulatif des résultats des échantillons d'hydroxyapatite densifiés.

Echantillons	Taille des cristallites (nm)	Taille des grains (nm)	a (Å)	c (Å)	Volume de la maille (Å ³)
800-100-5	40,2(±3)	100 (±19)	9,4480 (8)	6,9013 (5)	533,51 (76)
850-100-5	40(±4)	103 (±23)	9,3976 (9)	6,8629 (7)	524,90 (09)
900-100-5	50,6(±5)	110 (±36)	9,3989 (9)	6,8646 (6)	525,17 (86)
950-100-5	65(±4)	130 (±27)	9,3931 (7)	6,8689 (5)	524,85 (64)
1000-100-5	73(±4)	160 (±43)	9,3730 (4)	6,8656 (3)	522,36 (34)

4. Etude par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des molécules, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La pastille est formée en pressant un mélange de 1,5 mg de massif d'hydroxyapatite obtenue après compaction par SPS, préalablement broyée dans un mortier en agates, et 300 mg de KBr. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les spectres infrarouges des massifs d'hydroxyapatites A et B (compactés à 50 et 100 MPa) sont donnés par la figure 4.9.



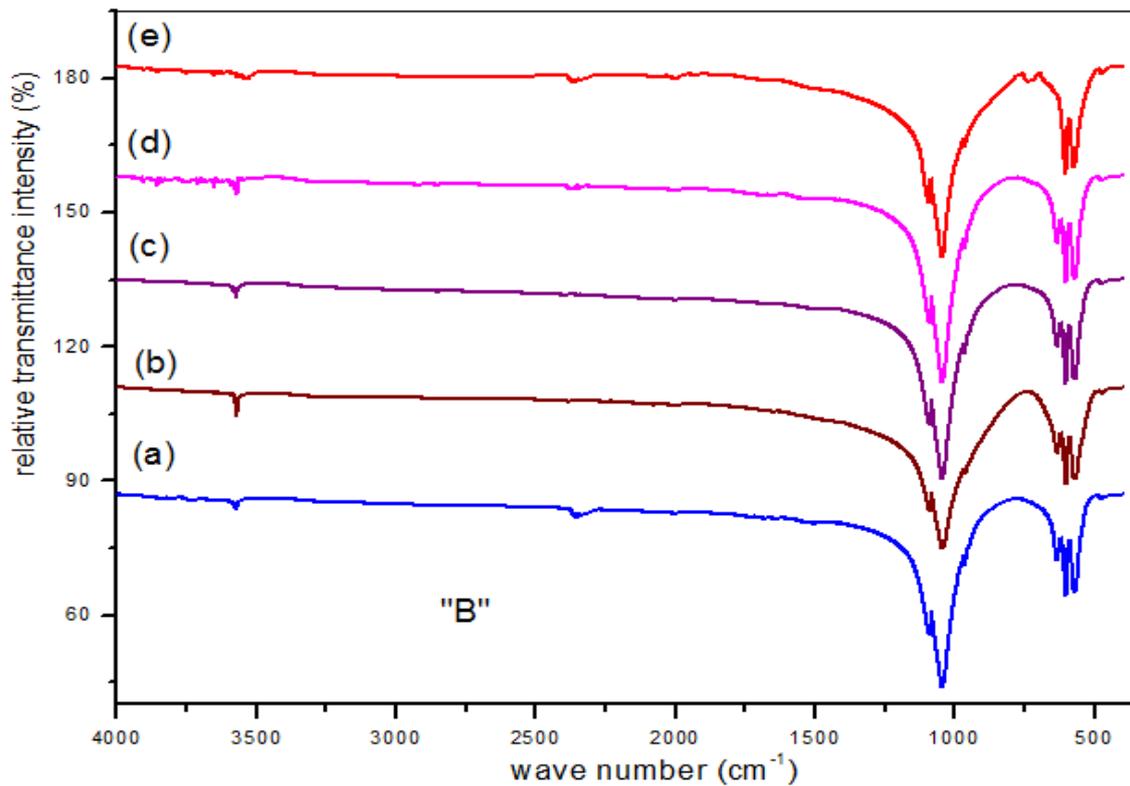


Figure 4.9: Spectres infrarouge des pastilles d'hydroxyapatite : A: à 50 MPa ;
 B : à 100 MPa
 a) 800°C ; b) 850°C ; c) 900°C ; d) 950°C ; e) 1000°C.

Les spectres infrarouges des pastilles compactés d'hydroxyapatite montrent la présence des bandes caractéristiques des groupements (OH⁻) et (PO₄³⁻) [28, 29]. Les positions des bandes ainsi que leurs intensités sont regroupées dans le tableau 4.4. Ces résultats montrent la présence des groupements OH⁻ à 3572 et 635 cm⁻¹. La largeur des pics constituant le spectre infrarouge donne une indication sur l'état de cristallinité de notre matériau. En effet, les bandes attribuées aux groupements PO₄³⁻ observées vers 1045 et 1094 cm⁻¹ deviennent de plus en plus fines après la consolidation et le frittage flash par le processus SPS. Par contre, les bandes observées entre 2000 et 2300 cm⁻¹ correspondent aux molécules CO₂ adsorbés.

Tableau 4.4 : Les longueurs d'onde des pics apatitiques

Bande IR (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
3574	épaulement	O-H, vibration de valence symétrique des ions OH ⁻
1094	forte	P-O, élongation antisymétrique des ions PO ₄ ³⁻
1046	forte	P-O, élongation antisymétrique des ions PO ₄ ³⁻
962	moyenne	P-O, élongation symétrique des ions PO ₄ ³⁻
635	épaulement	O-H, mouvement des vibrations des ions OH ⁻
603	forte	P-O, déformation antisymétrique des ions PO ₄ ³⁻
570	forte	P-O, déformation antisymétrique des ions PO ₄ ³⁻
472	faible	P-O, déformation symétrique des ions PO ₄ ³⁻

Notons, que les spectres infrarouges ne montrent pas la présence des bandes relatives aux groupements carbonates, qui sont habituellement observées vers 866 et 1450 cm⁻¹. Ceci montre la disparition de ces groupements et que le biomatériau obtenu est bien l'hydroxyapatite pure non carbonatée.

5. Mesure de la densité

Le principe de mesure de la densité se base sur le principe d'Archimède : « Quand un corps qui est immergé dans un liquide, il subit une poussée verticale. Cette dernière est juste égale à la force pondérale du liquide déplacé. Cette force ascensionnelle agit verticalement vers le haut ». La mesure de la densité des échantillons consolidés a été réalisée par la méthode d'Archimède. Le liquide utilisé à cet effet est l'eau distillée (à une température entre 18-20 °C). La densité relative correspond au rapport de la densité du matériau et sa densité théorique suivant la relation suivante :

$$d_r = \frac{\rho_{mes}}{\rho_{th}} \times 100$$

La densité théorique d'hydroxyapatite est de 3,156 g.cm⁻³ [30].

- **Massifs obtenus à 50 MPa:**

Le Tableau 4.5 ci-dessous regroupe les valeurs des masses volumiques et les densités relatives des échantillons densifiés à 50 MPa à différentes températures pendant différents temps de palier de compaction des nanopoudres d'hydroxyapatite synthétisées en milieu polyol (EG).

Tableau 4.5 : Echantillons densifiés entre 800 et 1000°C : valeurs de masse volumique et la densité relative en fonction du temps de compaction.

Température (°C)	Temps (mn)	ρ_{mes} (g.cm ⁻³)	d _r (%)
800	5	2,710	85,87
850	2	2,600	82,38
850	5	3,1038	98,34
850	10	2,841	90,02
850	15	2,66	84,28
900	2	2,935	92,99
900	5	3,153	99,8
900	10	3,095	98,06
900	15	3,046	96,51
950	5	3,143	99,6
1000	5	3,134	99,31

- **Massifs obtenus à 100 MPa:**

Dans le tableau 4.6 ci-dessous, nous regroupons les valeurs des masses volumiques mesurées et les densités relatives des échantillons densifiés à 100 MPa et à 5 mn à différentes températures de compaction des poudres nanostructurées d'hydroxyapatite synthétisées en éthylène glycol.

Tableau 4.6 : Valeurs de la densité en fonction des températures de compaction des nanopoudres d'hydroxyapatites à 100 MPa et 5 mn

Température (°C)	Temps (mn)	ρ_{mes} (g.cm ⁻³)	d _r (%)
800	5	2,818	89,31
850	5	3,116	98,73
900	5	3,142	99,57
950	5	3,144	99,82
1000	5	3,007	95,12

D'après ces deux tableaux, nous remarquons clairement que la densité relative est en fonction de trois paramètres : la durée de palier de compaction, la pression et la température de densification des poudres à utilisés.

5.1. Variation de la densité en fonction de la température et la pression

On observe que les valeurs de la densité relative des biomatériaux élaborés à faibles températures (800°C) sont légèrement inférieures à celles des matériaux élaborés à 900-950°C. A titre d'exemple, le biomatériau densifié à partir de la nanopoudre à 800°C durant 5 min, possède une densité relative égale à 85,87% alors que celui densifié dans les mêmes conditions mais à une température de 950°C possède une densité relative légèrement supérieure : 99,6 %. Toutes choses étant égales par ailleurs, l'augmentation de la pression contribue à améliorer la densité relative des échantillons élaborés.

5.2. Variation de la densité en fonction du temps de compaction

La figure 4.10 représente la variation de la densité relative pour différentes poudres initiales compactées sous une pression de 50 MPa en fonction du temps de palier de compaction.

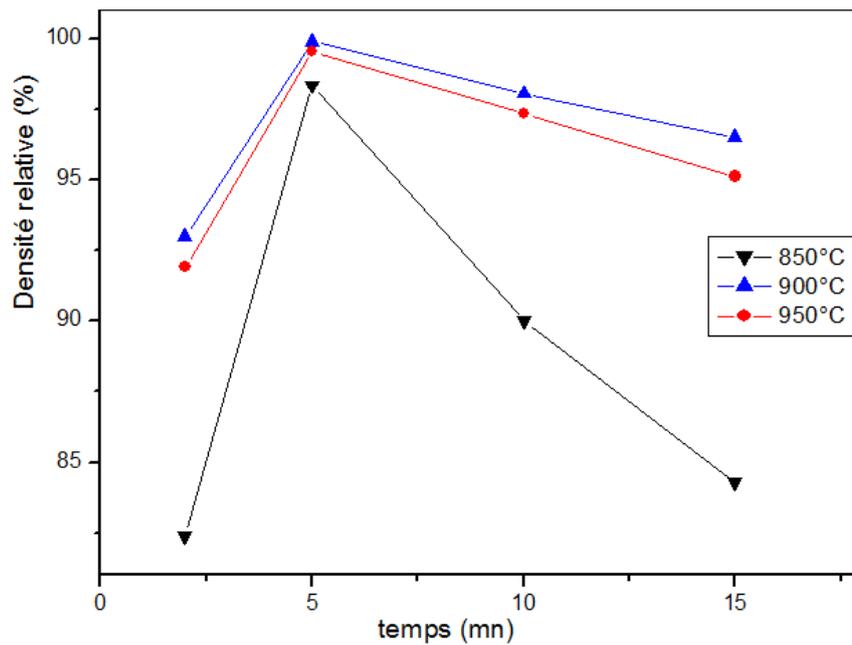


Figure 4.10: Densité relative des échantillons consolidés à partir des poudres d'HA en fonction du temps de compaction.

D'après la figure 4.10, toutes ces courbes sont croissantes jusqu'à une valeur de 5 mn puis nous remarquons, qu'elles décroissent et présentent la même allure indiquant une augmentation rapide de la densité relative de 2 à 5 min puis une diminution de la densité lorsque le temps de compaction devient de plus en plus long. Par exemple, la densité relative de l'échantillon densifié à 900°C augmente de 92,9 % à 99,8 % lorsque le temps de compaction varie de 2 à 5 min, puis légèrement décroît jusqu'à 96,5% à 15 mn. En plus, nous n'oublions pas l'importance de l'effet de pression qui joue un rôle sur la croissance des tailles des grains et par suite sur la densité des biomatériaux, aussi la présence de la seconde phase β -TCP dont la masse volumique est plus faible ($3,00 \text{ g cm}^{-3}$) que celle de l'hydroxyapatite [31].

Un phénomène similaire a été observé par Gu et al [26] lors de l'étude de la variation de la densité relative sur des poudres micrométriques d'hydroxyapatites compactées par SPS. Dans le travail cité, la méthode de synthèse utilisée consiste en une réaction entre l'acide ortho phosphorique et l'hydroxyde de calcium. Ces auteurs ont observé une augmentation linéaire de la densité relative en fonction de la température de frittage jusqu'à 950°C, puis une diminution à partir de 1000 °C (apparition du phosphate tricalcique).

6. Microscopie électronique à balayage et microstructure

Tous les massifs élaborés au cours de ce travail, à 5 mn et 50 - 100 MPa, ont fait l'objet d'observations systématiques en microscopie électronique à balayage. Ainsi nous avons constitué une série d'images donnant pour chaque échantillon une photo MEB et la distribution de tailles des particules présentes. La taille des particules a été déterminée grâce au logiciel Image J en comptant environ 200 grains.

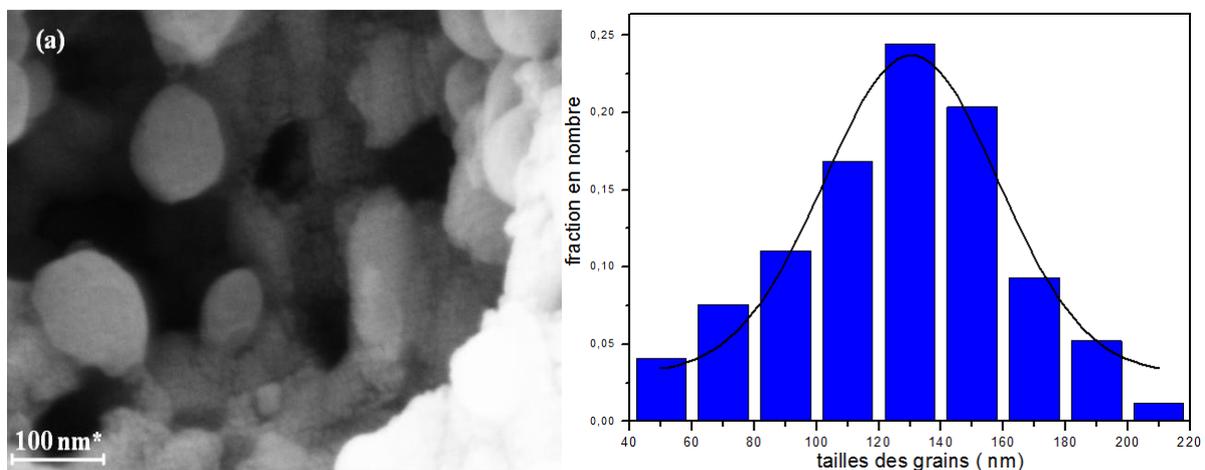
6. 1. Forme des grains

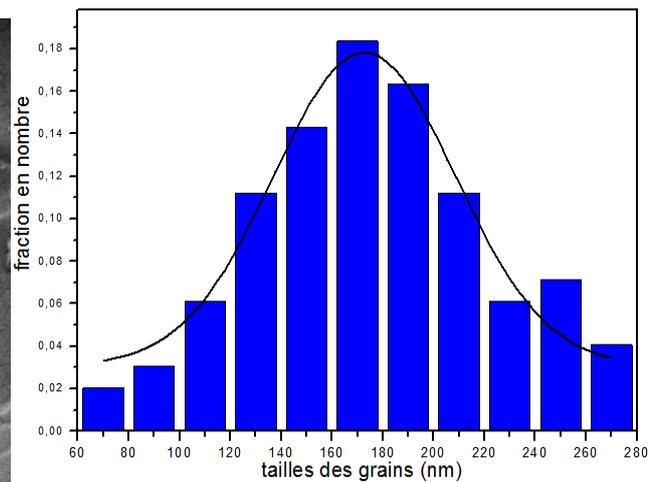
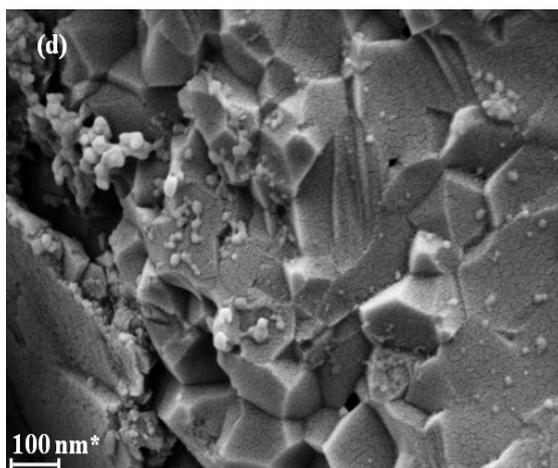
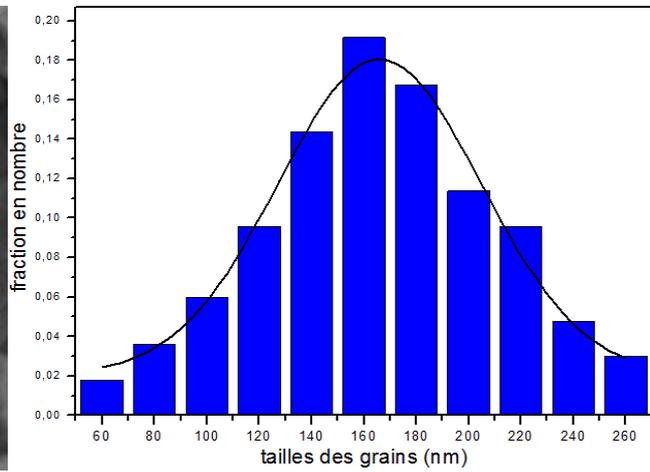
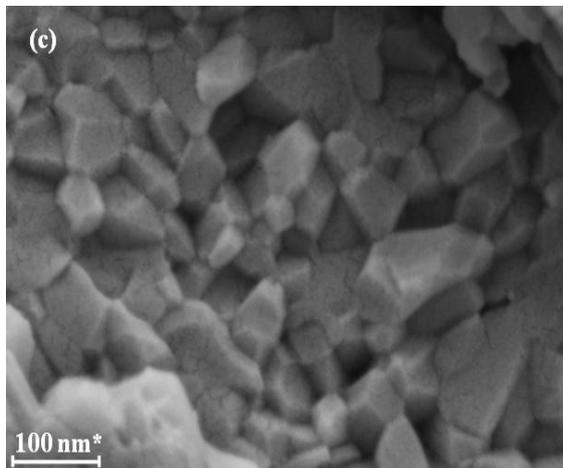
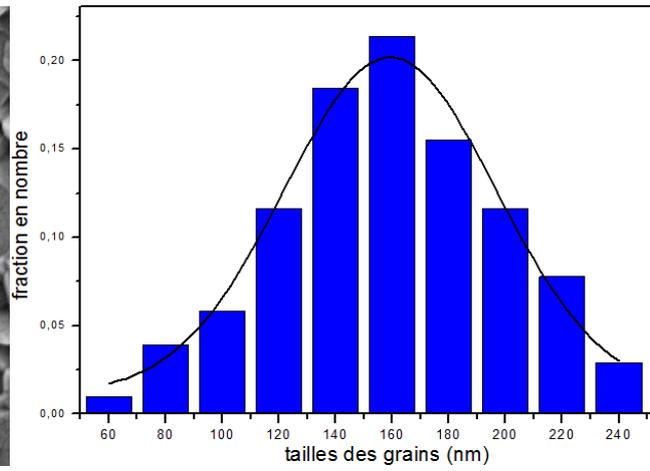
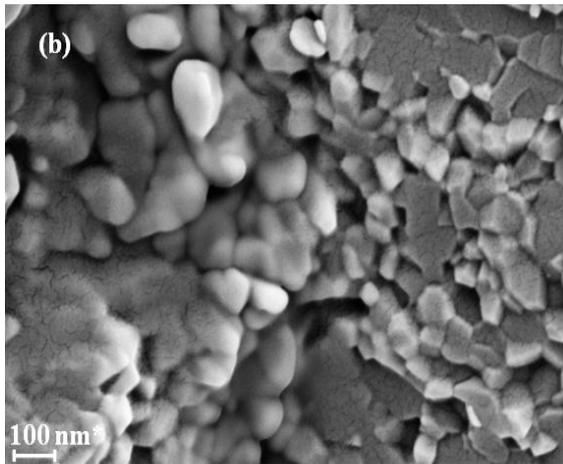
Le procédé de densification a entraîné un changement microstructural significatif. En effet alors que les particules de départ étaient sous formes d'aiguilles et de plaquettes, nous remarquons que les biomatériaux obtenus après la compaction par la méthode frittage flash présentent des grains polygonaux. Cette caractéristique est commune à tous les matériaux étudiés. Nous constatons que les grains polygonaux ne possèdent pas une organisation aussi régulière.

- **Massifs obtenus à 50 MPa:**

Nous pourrions attribuer ce phénomène au procédé SPS dans son ensemble : le type de chauffage, les vitesses de montée et de descente de température. L'ensemble de ces paramètres sont très rapides et aussi peuvent-être hétérogènes engendrant un gradient thermique à travers l'échantillon [32-35]. Cet ensemble de paramètres n'est pas de nature à favoriser une organisation microstructurale thermodynamiquement stable.

A titre d'illustration de cette microstructure, la Figure 4.11 représente les micrographies des images de la texture après consolidation à partir de nanoparticules d'hydroxyapatites synthétisées en EG ainsi leurs diagrammes de distribution de tailles des grains présents.





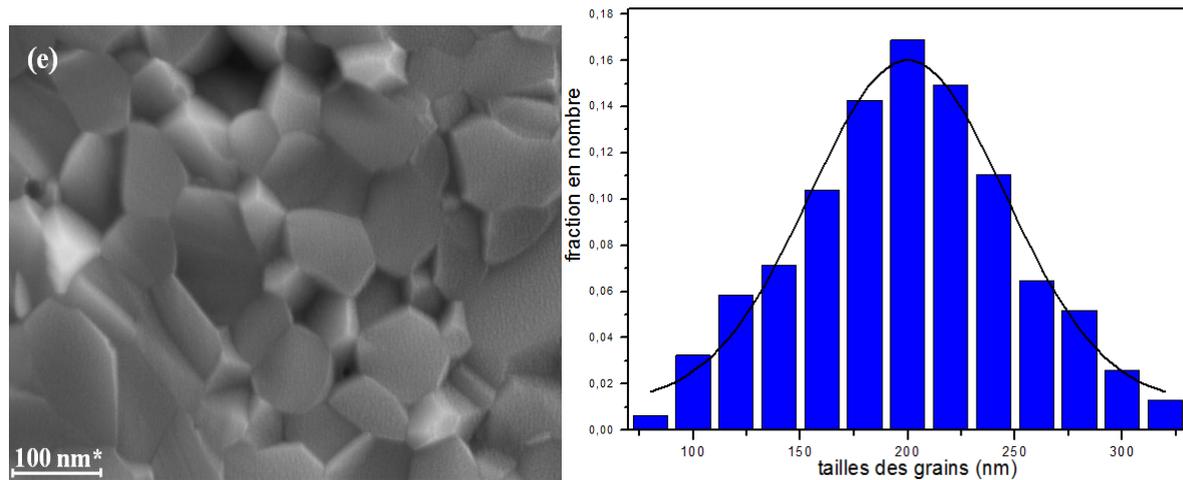
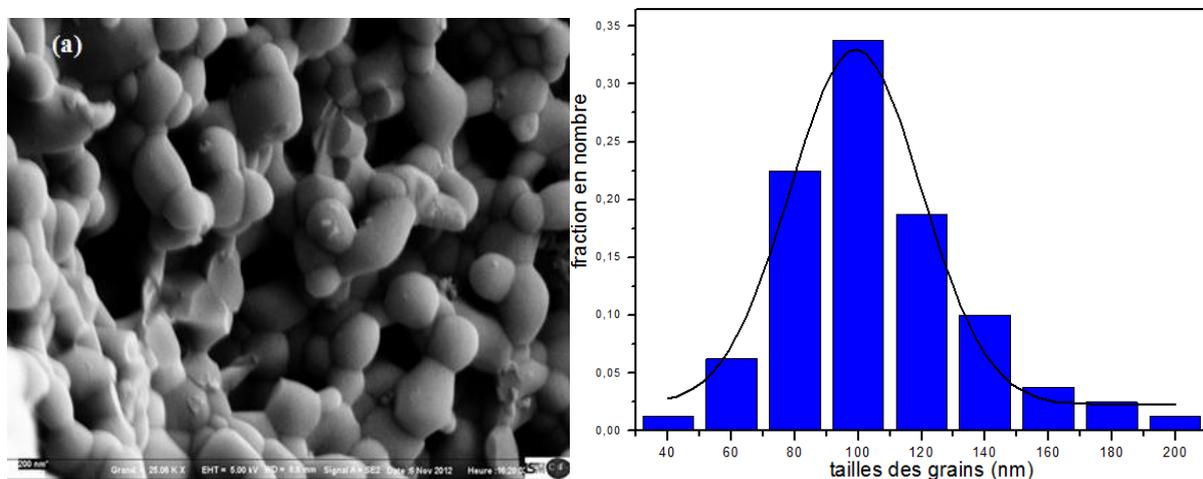
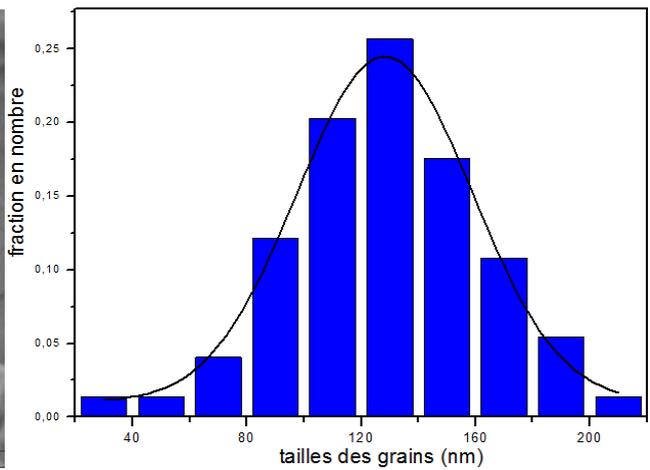
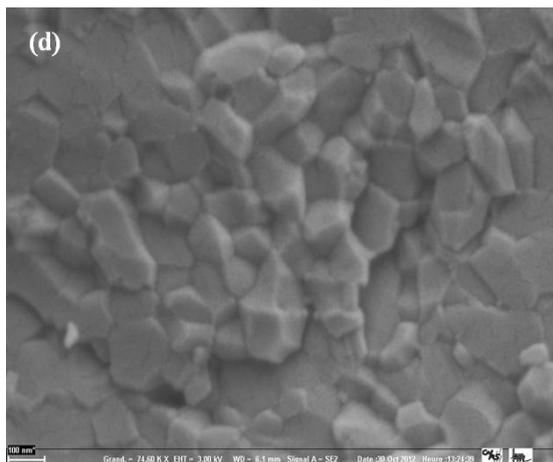
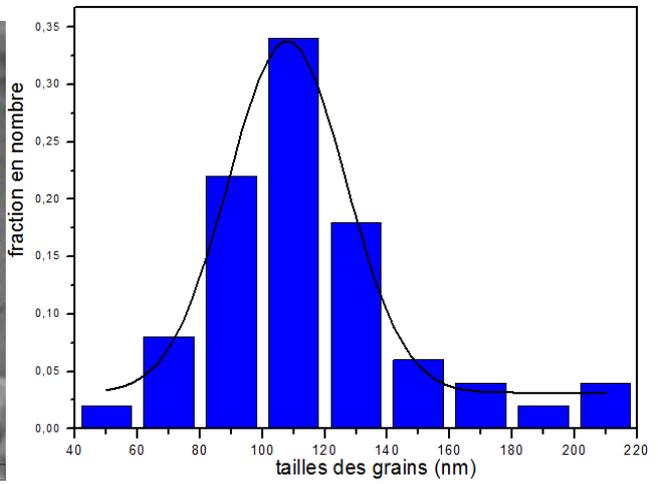
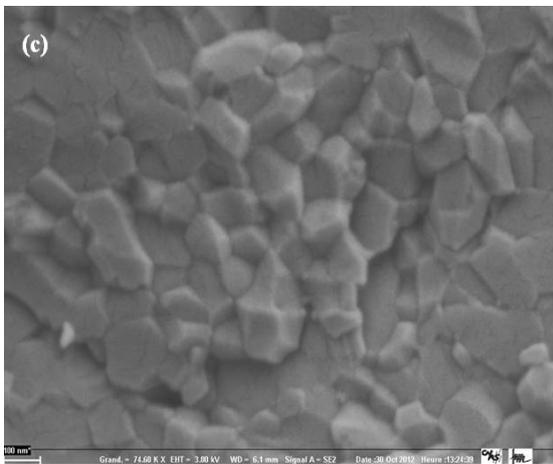
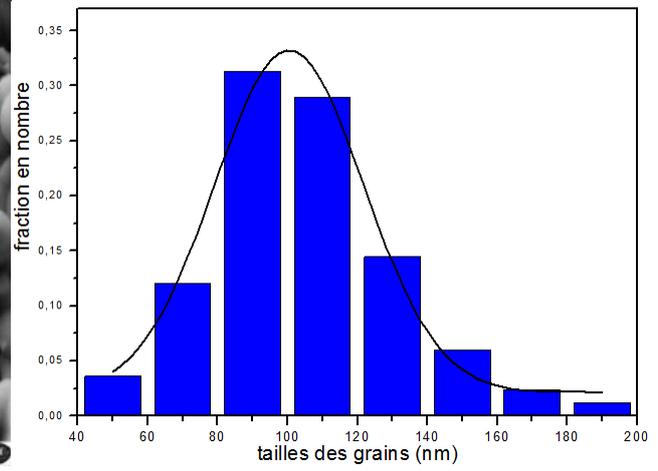
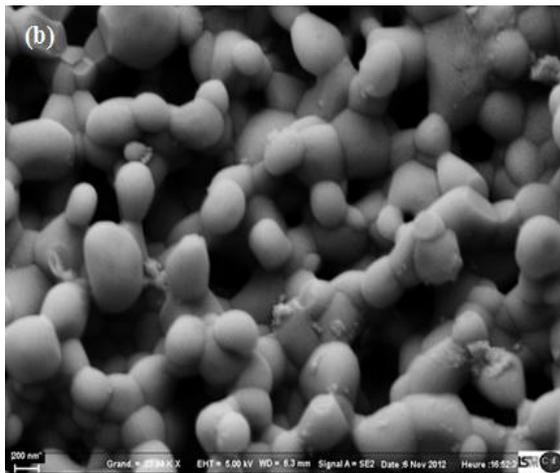


Figure 4.11: Images MEB des échantillons d'HA densifiés et leurs distributions des tailles de grains : (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C; (d) 950°C; (e) 1000°C.

- **Massifs obtenus à 100 MPa:**

Les images de la texture après consolidation des échantillons des biomatériaux d'HA obtenus présentent une microstructure où on observe à côté des grains polygonaux décrits plus haut, de nanoparticules de taille inférieure à 120 nm et de morphologie sphérique pour les échantillons densifiés à 800 et 850°C, alors que lors de l'augmentation de la température vers 900 °C, nous observons que les grains deviennent de plus en plus polygonaux avec une diminution de la porosité. A titre d'illustration de cette microstructure, la Figure 4.12 représente les micrographies des images de la texture des échantillons massifs obtenus à partir de nanoparticules d'hydroxyapatite synthétisées en EG ainsi leurs diagrammes de distribution de tailles des particules présentes.





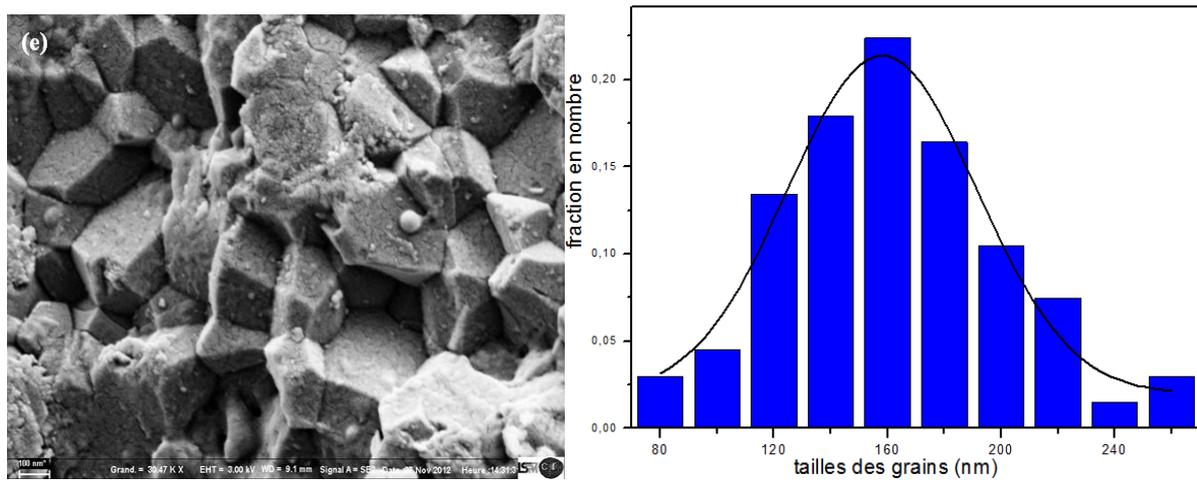


Figure 4.12: Images MEB des échantillons d'HA densifiés et leurs distributions des tailles de grains : (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C; (d) 950°C; (e) 1000°C.

Nous remarquons que la pression joue un rôle important dans le grossissement des grains, puisque la taille des grains a légèrement diminué quand la pression augmente de 50 à 100 MPa. Une évolution similaire a été reportée récemment par David Ehre et al dans leur étude de la céramique MgO obtenue par compaction à chaud [36]. Au cours des cycles de consolidation à une même température et même temps de palier, la taille des grains diminue de 130 à 27 nm quand la pression de consolidation augmente de 100 à 150 MPa.

6. 2. Porosité et croissance des grains

Une dernière caractéristique microstructurale des biomatériaux densifiés est la présence d'une certaine porosité entre grains observée pour certains échantillons. Cependant, comme la température de frittage a été augmentée jusqu'à 800°C et 850 °C, les échantillons frittés présentent très peu de porosité comme le montre la Fig. 4.11-a et b, Les résultats de MEB sont en corrélation avec la densité mesurée (tableau 4.5), alors que pour les massifs d'HA fritté à 900°C, qui ont montré que presque une pleine densification a été accomplie. L'augmentation de la température de frittage au-delà de 950°C a donné lieu à la croissance des grains. En parallèle, nous remarquons, d'après la diffraction des rayons X, l'apparition d'une seconde phase qui correspond après identification au phosphate tricalcique β (β -TCP).

D'une façon générale, nous observons une hétérogénéité de taille des grains dans tous les biomatériaux préparés. Un tel phénomène a été observé antérieurement pour plusieurs matériaux quelle que soit leur condition d'élaboration [26, 36]. La distribution est de type log-

normal, ainsi toutes choses étant égales par ailleurs, quand on augmente la température, on constate une augmentation significative de la taille des grains.

7. Discussion générale

Dans les paragraphes précédents, les différentes caractéristiques structurales et microstructurales de l'ensemble des biomatériaux nanostructurés élaborés au cours de ce travail ont été décrites en le comparant à la littérature. Cette discussion générale sera consacrée à l'influence de la méthode de consolidation par SPS sur les caractéristiques des biomatériaux et biocéramiques nanostructurés obtenus à partir des nanoparticules apatitiques. En effet, ce travail se base sur deux points. D'abord alors que les poudres apatitiques sont élaborées généralement en phase aqueuse, par voie sol-gel, par voie sèche ou bien par voie hydrothermale, ici ces biomatériaux sont élaborés sous forme de nanoparticules par hydrolyse forcée en milieu polyol à une température voisine de 140°C. Comme discuté au chapitre 3, le procédé utilisé ici permet l'obtention de biomatériaux cristallisés alors que les autres méthodes d'élaboration aboutissent généralement à un biomatériau faiblement cristallisé [37-39]. La seconde différence réside dans le traitement thermique appliqué pour améliorer la tenue mécanique de ces matériaux. Plusieurs travaux s'orientent vers cet axe d'amélioration des propriétés mécaniques d'hydroxyapatites tenant compte de leur bioactivité qui est largement acceptée pour la réparation et la reconstruction des défauts osseux [40, 41]. Des traitements thermiques classiques (chauffage simple) ont été utilisés [42-43]. De plus, Laurent Boilet et al ont fait appel à la méthode de compaction isostatique à chaud pour la consolidation des poudres apatitiques. Ce moyen de compaction permet l'obtention des valeurs de densité relative très proches de la valeur théorique [44].

Dans les paragraphes précédents, les différentes caractéristiques structurales et microstructurales des biomatériaux nanostructurés élaborés au cours de ce travail ont été décrites. La diffraction des rayons X laisse penser que les phases formées sont de structure apatitique (PDF 9-432). Aucune phase secondaire n'est détectée qu'au-delà de 900°C pour les massifs compactés à 50 MPa et 950°C concernant les massifs consolidés à 100 MPa où apparait la seconde phase de phosphates tricalciques de type β (β -TCP). Les spectres infrarouges des pastilles compactés d'hydroxyapatite montrent la présence des bandes caractéristiques des groupements (OH) et (PO₄³⁻), les positions des bandes ainsi que leurs intensités sont en accord avec celles de la littérature. Par suite, tous les échantillons élaborés possèdent une densité relative importante (presque toutes supérieures à 90 %) et de

ce fait selon Chaim et al [45] et Yan [46] la croissance des grains est contrôlée plutôt par les joints de grains que par les pores. Cette réussite de compaction a été, d'après plusieurs travaux, assurée par les innovations technologiques dans le domaine de consolidation par SPS. En effet, le procédé SPS induit un gradient de température significatif entre le moule en graphite et la poudre à compacter. La majeure partie du courant pulsé va donc traverser l'échantillon et élever sa température par effet Joule [47, 48]. De plus des hétérogénéités de température peuvent exister au sein même de la poudre entre particules. Il est admis qu'un haut gradient de température ainsi qu'une décharge plasma entre les nanoparticules sont générés grâce au procédé SPS. Ces phénomènes sont de nature à activer les surfaces des nanoparticules par l'élimination des films d'oxydes présents et des substances adsorbées [15]. Il existerait alors à la surface des nanoparticules un flux gazeux qui activerait le transport de matière accompagnant la densification selon Arsentyeva et al. [49]. D'autres mécanismes sont également possibles comme le glissement interparticules dans les cas des systèmes nanométriques [50].

8. Conclusion

En conclusion, nous avons décrit dans ce chapitre la consolidation des nanoparticules d'hydroxyapatite par frittage SPS. Les diffractogrammes des rayons X sont caractéristiques d'une phase apatite pure jusqu'au 900 - 950°C, respectivement à 50 et 100MPa, au-delà de ces températures, on constate la présence d'un très faible pourcentage (3%) d'une seconde phase du phosphates tricalciques de type β - (β -TCP). Les spectres infrarouges ont montré des bandes caractéristiques des groupements hydroxy et phosphate ((OH^-) et (PO_4^{3-})) similaires à celles de l'hydroxyapatite, et en bon accord avec la littérature pour les poudres d'HA traités thermiquement. Les matériaux consolidés atteignent une densité relative très élevée (99%) pour les températures de 900°C et 950°C et des pressions de 50 et 100 MPa respectivement pendant 5 min. La température de frittage et la pression jouent un rôle important sur la morphologie des particules par ce processus utilisé, la taille des grains des échantillons densifiés varie de 130 à 200 nm pour ceux frittés à 50 MPa, et de 100 à 160 nm pour celles consolidés à 100 MPa pendant 5 min.

Références bibliographiques :

- [1] A.G. Bloxam, *GB patent, n° 27 002*, (1906).
- [2] A.G. Bloxam, *GB patent, n° 9 020*, (1906).
- [3] A.L. Duval d'Adrian, *US patent, n° 1 430 724*, (1922).
- [4] S.L. Hoyt, *US patent, n° 1 843 768*, (1932).
- [5] G.F. Taylor, *US patent, n° 1 896 854*, (1933).
- [6] K. Inoue, *US patent, n° 3 241 956*, (1966).
- [7] C. Estournès, *Mise en forme de matériaux par frittage flash*, in *Techniques de l'Ingénieur*, (2006) 1–7.
- [8] Thomson Reuters, *All Databases : Spark Plasma Sintering*. Novembre (2013)
Available from: <http://apps.webofknowledge.com.gate6.inist.fr>.
- [9] J. Hong, L. Gao, S.D.D.L. Torre, H. Miyamoto, and K. Miyamoto, *Mater. Lett.*, 43(1-2) (2000) 27-31.
- [10] D.S. Perera, M. Tokita, and S. Moricca, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18(4) (1998) 401–404.
- [11] M. Tokita, *Adv. Sci. Technol.*, 63 (2010) 322-331.
- [12] O. Yanagisawa, T. Hatayama, and K. Matsugi, *Materia Japan*, 33(12) (1994) 1489–96.
- [13] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, and C. Estournes, *Adv. Appl. Ceram.*, 107 (2008) 159-69.
- [14] M. Tokita, *New Ceram.*, (1994) 63-74.
- [15] S.W. Wang, L.D. Chen, and T. Hirai, *J. Mater. Res.*, 15 (2000) 982-87.
- [16] T. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomida, T. Kamiya, and S. Saji, *Mater. Trans.*, 43(6) (2002) 1390-97.
- [17] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *J Mater Sci*, 41(3) (2006) 763-77.
- [18] D.M. Hulbert, A. Anders, D.V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E.J. Lavernia, and A.K. Mukherjee, *J. Appl. Phys.*, 104(3) (2008) 033305-033307.
- [19] Z. Sun, H. Hashimoto, W. Tian, and Y. Zou, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(6) (2010) 704-718.
- [20] W. ZeinEddine, P. Matteazzi, and J.-P. Celis, *Wear*, 297(1–2) (2013) 762-73.
- [21] W.M. Goldberger, B. Merkle, and D. Boss, *Adv. Powder. Metall. Part. Mater.*, 6 (1994) 91-102
- [22] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, *Mater. Sci. EnG. R*, 63(4–6) (2009) 127-287.

- [23] W. Kim, C.-Y. Suh, K.-M.Roh, J.-W.Lim, S.-L.Du, and I.-J. Shon, *Mater. Trans.*, 53(8) (2012) 1543-46.
- [24] R.S. Dohedoe, G.D. West, and M.H. Lewis, *Adv. Appl. Ceram.*, 104(3) (2005) 110-116.
- [25] M. Nygren, *J. Iron Steel Res. Int.*, 14 (2007) 99-103.
- [26] Y.W. Gu et al., *Biomaterials*, 23 (2002) 37–43.
- [27] T.Kijima, M. Tsutsumi, *J Am. Ceram. Soc.*, 62 (1979) 455–60.
- [28] A. SIÓARCZYK, C. Paluskiewicz, M. Gawlicki & Z. Paszkiewicz, *Ceram. Int.*, 23(1997) 297-304.
- [29] Y. Liu, D. Hou & G. Wang, *Mat. Chem. Phys.*, 86 (2004) 69-73.
- [30] E. Champion, S. Gautier, D. Bernache-Assollant, *J. Mater. Sci. : Mater. in Medic.* 7 (1996) 125-130.
- [31] J. Wang, L. L. Shaw, *Scrip. Mater.* 63 (2010) 593–6.
- [32] G.D. Dutel, D. Tingaud, P. Langlois, and G. Dirras, *J. Mater. Sci.*, 47(22)(2012) 7926-31.
- [33] A. Kamiya, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17(1)(1998) 49-51.
- [34] K. Matsugi, H. Kuramoto, T. Hatayama, and O. Yanagisawa, *J. Mater. Process. Technol.*, 146(2) (2004) 274-81.
- [35] J. Räthel, M. Herrmann, and W. Beckert, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29(8) (2009) 1419-25.
- [36] David Ehre, Rachman Chaim, *J Mater Sci* 43 (2008) 6139–6143.
- [37] H. Eshtiagh-Hosseini et al. *Materials Chemistry and Physics* (2007), 106, 310–16.
- [38] A. Bigi, M. Gandolfi, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri, S. A. Thomas, *Materials Scienes Forum*, 815 (1991) 79.
- [39] A. Bigi, G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 49(1993) 69.
- [40] Samira Jebahi, Mongi Saoudi, Riadh Badraoui, Tarek Rebai, Hassane Oudadesse, Zoubaier Ellouz, Hassib Keskes, Abdelfattah El Feki, Hafed El Feki, *The Korean Journal of Pathology*, 46 (2012) 48-54.
- [41] S. Jebahia, Oudadesse, N. Jardak, I. Khayat, H. Keskes, A. Khabir, T. Rebai, H. El Feki, A. El Feki, *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 71 (2013) 234—242.
- [42] S. Ramesh , K.L.Aw, R.Tolouei, M.Amiriyan, C.Y.Tan, M.Hamdi, J. Purbolaksono, M.A.Hassan, W.D.Teng, *Ceramics International* 39 (2013) 111–19.
- [43] O. Prokopiev, I. Sevostianov, *Materials Science and Engineering A* 431 (2006) 218–27.

- [44] Laurent Boilet, Michel Descamp, Emmanuelle Rguiti, Arnaud Tricoteaux, Jianxi Lu, Fabrice Petit, Véronique Lardot, Francis Cambier, Anne Leriche, *Ceramics International*, 39 (2013) 283–288.
- [45] R. Chaim, *Mater. Sci. Eng. A*, 2007. 443(1-2): pp. 25-32.
- [46] M.F. Yan, *Mater. Sci. Eng.*, 1981. 48(1): pp. 53-72.
- [47] X. Song, X. Liu, and J. Zhang, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 89(2)(2006) 494-500.
- [48] A. Sharma, K. Biswas, B. Basu, and D. Chakravarty, *Metall. Mater. Trans. A*, 42(7) (2011)2072- 84.
- [49] I.P. Arsentyeva, S. Milosevic, M.V. Nikolic, and S.M. Radic, *Sci. Sint.*, 29(1) (1997)3-15.
- [50] Y.E. Geguzin and Y.I. Klinchuk, *Poroshk. Metall. (Kiev)*, 7(1976) 17-25.

Chapitre V:

Propriétés mécaniques

1. Introduction

Les propriétés macroscopiques en l'occurrence ici les caractéristiques mécaniques dépendent essentiellement de trois paramètres microstructuraux : la porosité, la taille des grains et la composition chimique obtenues après frittage. Ces trois paramètres microstructuraux sont à leur tour gouvernés par les conditions de frittage SPS : notamment la température, la pression et le temps de compaction.

2. Microduretés et module de Young

La dureté d'un matériau est définie comme la résistance mécanique qu'un matériau oppose à la pénétration, d'un autre corps plus dur que lui, sous l'action d'une charge donnée. Le principe de l'essai d'indentation consiste à appliquer un indenteur de forme connue (bille, cône ou pyramide) à la surface du matériau à tester. Sous l'action de la charge d'indentation, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations élastique et plastique dans la zone de contact. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle persiste. Plus la charge appliquée est élevée, plus la taille de l'empreinte résiduelle est grande. Le nombre de dureté (H) est calculé par le rapport entre la charge appliquée (P) et une surface représentative de l'empreinte (A). La relation générale s'écrit :

$$H = \frac{P}{A} \quad (1)$$

Selon la nature de l'essai, l'aire considérée dans la relation (1) est soit l'aire réelle de contact, soit l'aire projetée de l'empreinte.

La microdureté des échantillons consolidés a été mesurée grâce à un microduromètre Vickers, en appliquant une force de l'ordre de 50 p (0,4906 N) durant un temps de 8s. Les mesures de nanoindentation ont été réalisées à l'aide d'un nanoindenteur équipé d'une pointe en diamant de type Berkovich. Cette mesure permet à la fois de déterminer la dureté Berkovich (H_B) et les modules de Young (E) des matériaux étudiés au moyen des courbes : charge-pénétration, dureté-pénétration et module de Young-pénétration. La figure 5.1 représente les courbes relatives à l'échantillon d'HA consolidé à 900-50-5 à titre d'exemple.

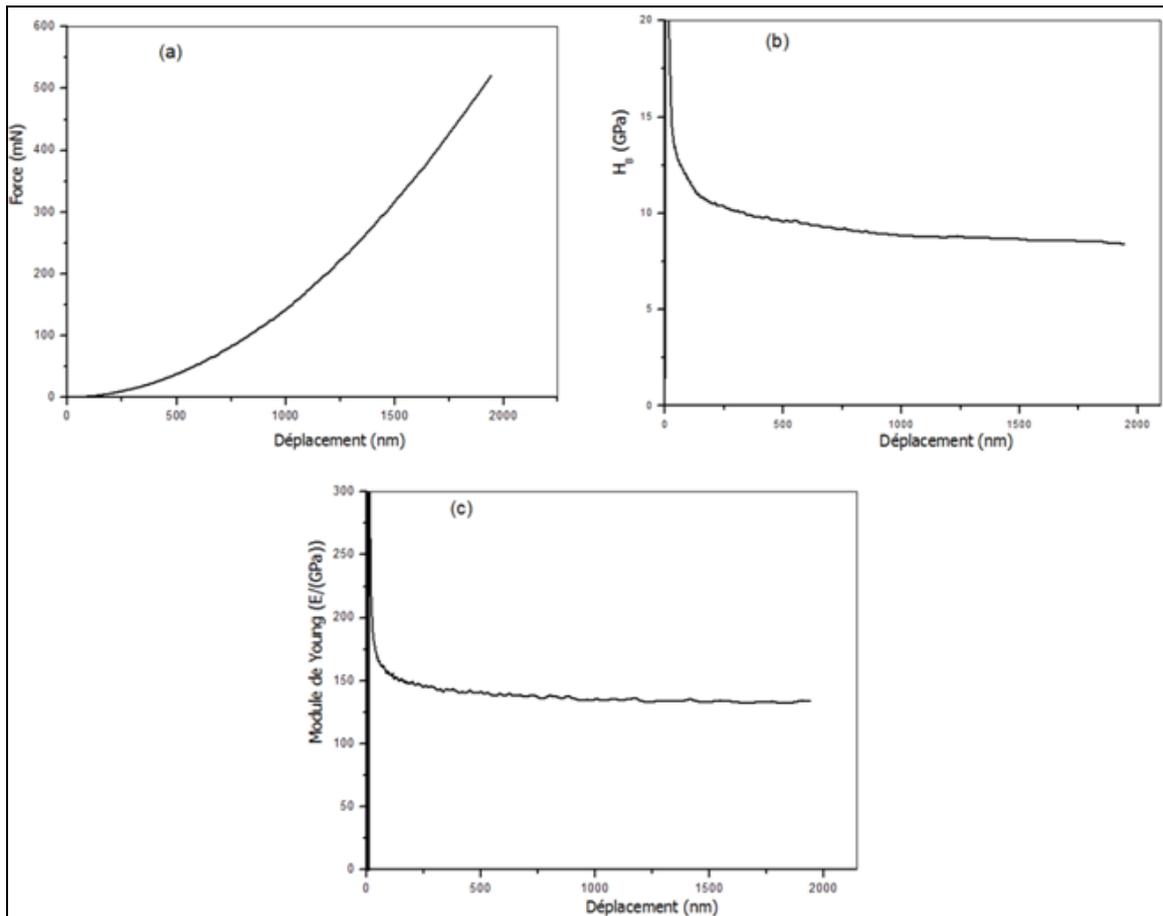


Figure 5. 1 : Exemples des courbes charge-pénétration (a), dureté-pénétration (b) et module de Young-pénétration (c) issues de la mesure par nanoindentation de l'échantillon 900-50-5.

2.1. Massifs élaborés à 50 MPa

La taille des grains des matériaux densifiés varie entre 130 nm et 190 nm en fonction des paramètres de densification (température, temps et pression). Cette légère variation entraîne une variation faible mais significative de la dureté. En effet comme nous le voyons sur la Figure 5.2, les courbes charges-déplacement sont très proches et presque superposables.

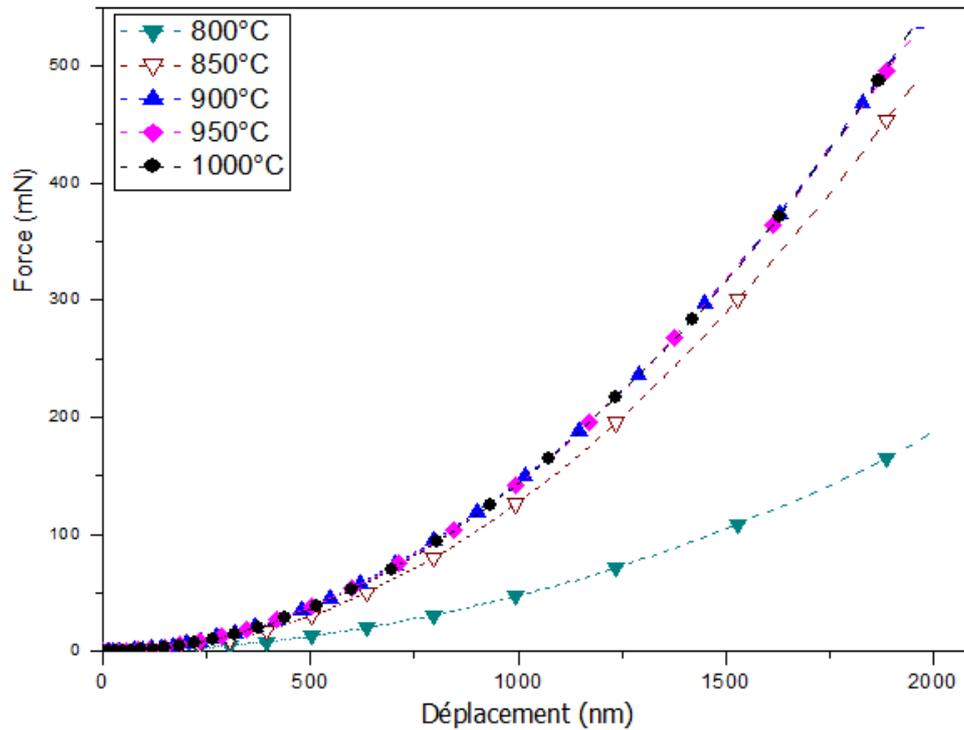


Figure 5. 2 : Courbe charge-déplacement des biomatériaux d'hydroxyapatites densifiés.

Le Tableau 5.1 regroupe les valeurs de dureté Vickers, Berkovich, le module de Young de ces échantillons, leurs porosités ainsi que la taille des grains correspondants pour les échantillons consolidés à partir du nanopoudres d'hydroxyapatite à 50 MPa pendant 5 minutes. Notons que le volume sondé par les deux pénétrateurs n'est pas identique. Le pénétrateur Vickers de taille plus importante est à même de sonder un volume plus grand (diamètre de l'empreinte D situé entre 30 et 40 microns, profondeur comprise entre 4 et 6 microns). Ce qui n'est pas le cas du pénétrateur Berkovich (Diamètre de l'empreinte : 14 microns et profondeur 2 microns)

Tableau 5.1 : Duretés Vickers et Berkovich, Module de Young des échantillons élaborés à 50 MPa.

Echantillons	Taille du grain (nm)	Porosité (%)	HV (GPa)	Nanoindentation (H /GPa)	Module de Young (E/GPa)
800-50-5	130 ± 19	14,13	2,71± 0,2	2,39 ±0,03	62± 4
850-50-5	150 ± 23	1,66	7,05± 0,16	7,26 ±0,03	104 ± 5
900-50-5	160 ± 26	0,2	7,38± 0,19	8,12 ±0,04	136 ± 6
950-50-5	170 ± 26	0,4	7,34± 0,18	8,10 ±0,03	134 ± 5
1000-50-5	190 ± 28	0,7	6,62 ±0,17	8,08 ±0,04	132 ± 6

Nous constatons tout d'abord que les valeurs de microdureté obtenues sont supérieures à celles d'hydroxyapatites frittées par d'autres méthodes de consolidation. En effet, nous pouvons citer les travaux de S. Ramesh et al [1] qui consistent en l'utilisation d'un four à micro-onde pour effectuer la compaction des poudres d'hydroxyapatites élaborées par la méthode de précipitation chimique entre l'hydroxyde de calcium et l'acide orthophosphorique. La dureté Vickers des matériaux ainsi obtenus atteint 6,4 GPa à une température de 1150 °C et à 32 min, pour une taille moyenne des grains environ égale à 0,25 µm. Par ailleurs, D. Veljovic' et al [2], ont mis en évidence l'effet de l'utilisation d'un four à micro-onde sur la microstructure d'hydroxyapatite. Le matériau obtenu présente une microstructure dense et uniforme après 15 min de frittage. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 130 nm à 900 °C et de 1,6 µm à 1200 °C. La dureté Vickers est égale à 3,45 à 900°C et atteint 4,85 GPa pour la température de 1200 °C.

Cette amélioration très nette de la dureté observée également pour tous les autres échantillons étudiés au cours de ce travail est manifestement liée à l'affinement de la taille des grains passant du domaine micrométrique au domaine nanométrique. De plus, le procédé utilisé dans ce travail permet l'obtention de biomatériaux cristallisés, conjuguée au traitement thermique appliqué qui améliore la tenue mécanique de ces biomatériaux.

La figure 5.3 représente la variation de la dureté Vickers (Hv) et la densité relative en fonction de température de consolidation des échantillons à 50 MPa pendant 5 min.

On remarque que ces deux caractéristiques suivent la même loi en fonction de la température : la dureté et la densité augmentent quand la température augmente.

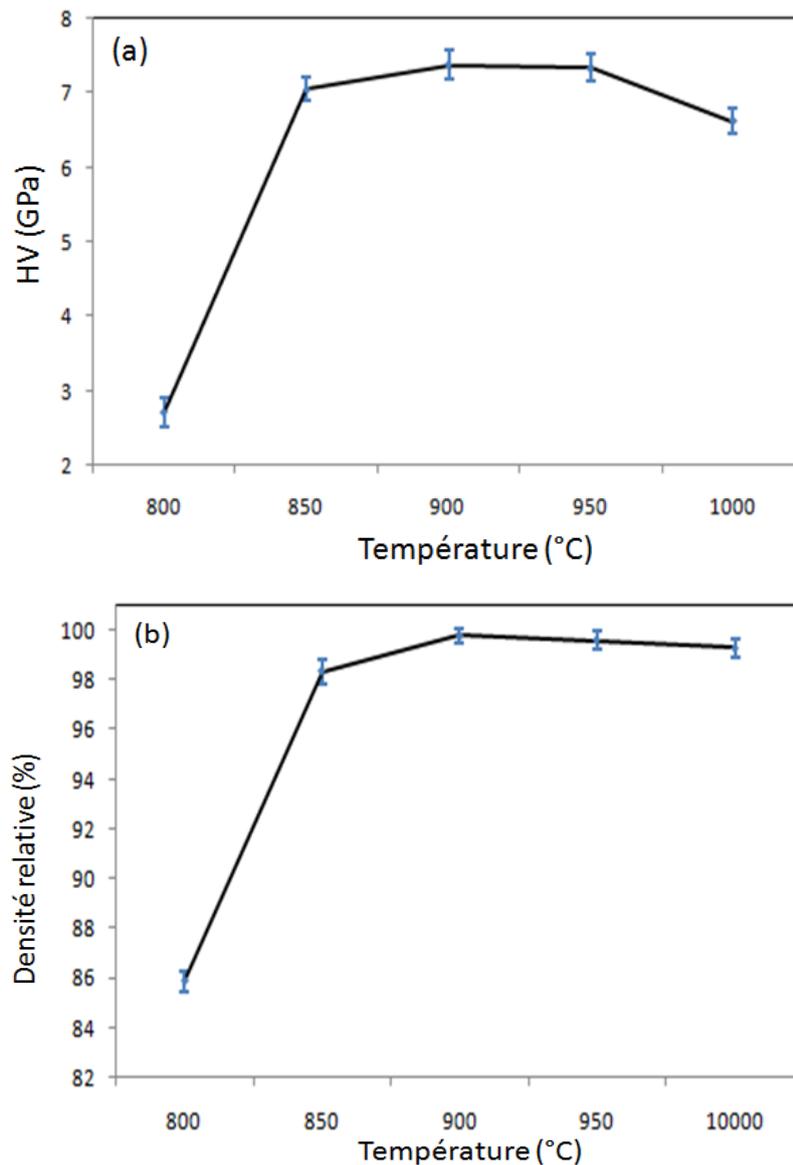


Figure 5.3 : Dureté Vickers (Hv)-températures (a) ; densité relative-températures (b).

Il est intéressant de noter que la dureté augmente rapidement pour les échantillons élaborés entre 800 à 850°C, puis une légère augmentation entre 850 et 900°C, enfin une stabilisation jusqu'à 950°C, ensuite nous remarquons une légère diminution vers 1000°C pourrait être due à l'apparition de la phase β -TCP.

Comme le montre la Figure 5.4, Nous remarquons que la dureté augmente jusqu'à la température de 900°C, puis diminue jusqu'à la température 1000°C. Dans le premier domaine de température (800-900°C), La loi de Hall-Petch n'est pas vérifiée car la dureté augmente quand la taille des grains augmente. Dans le second domaine de température (900-1000°C) la loi de Hall-Petch est bien vérifiée puisque la dureté diminue quand la taille des grains augmente [3, 4]. Sachant que dans ce dernier domaine de température, les résultats de diffraction des rayons X discutés plus haut ont montré l'apparition d'une deuxième phase de

β -TCP, qui présente une dureté inférieure à celle de l'hydroxyapatite. Nous observons alors deux phénomènes dans ce domaine, le premier fait augmenter la dureté (loi de Hall-Petch) et le second fait diminuer la dureté (présence de β -TCP). Le résultat final montre que c'est le premier phénomène qui prédomine.

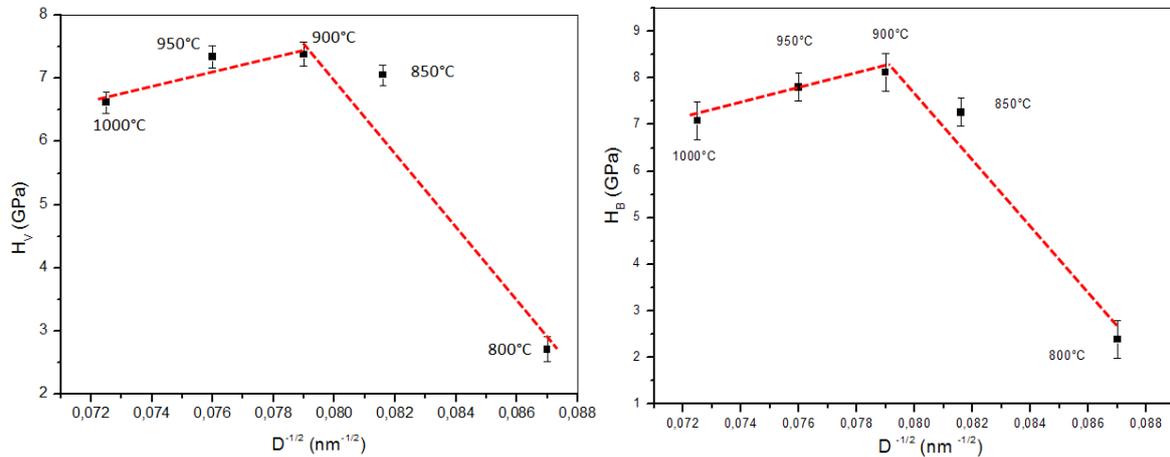


Figure 5. 4 : Variation de la microdureté H_v et la nanodureté H_B en fonction de l'inverse de la racine carré de taille du grain D .

En outre, ce phénomène a été observé aussi par David Ehre et al [5], sur une céramique MgO (figure 5.5). Dans ce cas, la loi de Hall-Petch s'applique aux grains de grande taille. Alors que pour les grains à l'échelle nanométrique la dureté augmente quand la taille des grains augmente conformément à l'inverse de la loi de Hall-Petch.

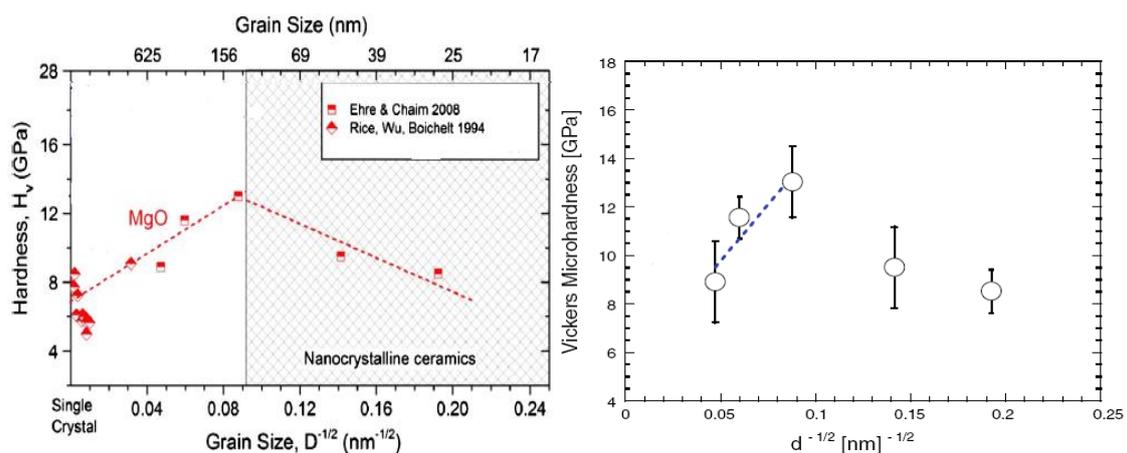


Figure 5. 5 : Evolution de la dureté en fonction de la taille des grains du nanocéramique MgO [5]

Dont le but de calculer les valeurs du module de Young en tenant compte de la porosité et de les comparer à celles mesurées, nous utilisons la relation proposée par R.W. Rice [6]. Cette dernière a été employée pour les céramiques fragiles et poreuses. Elle est représentée par l'équation suivante:

$$E = E_0 \exp(-bp)$$

Où b est une constante ($\approx 2,5$), E_0 est le module de Young pour un matériau à porosité nulle, c'est à dire de la densité théorique. En supposant $E_0 = 125$ GPa [7].

Les résultats trouvés du module de Young (E_1) sont récapitulés dans le tableau 5.2. Nous remarquons que ces valeurs sont comparables à la valeur de module de Young à porosité nulle (E_0) à l'exception de l'échantillon possédant une porosité élevée (14,13%).

Tableau 5.2 : Tableau récapitulatif des modules de Young mesurés, calculés en tenant compte de la porosité (E_1).

<i>Echantillons</i>	<i>Module de Young E (GPa)</i>	<i>Porosité (%)</i>	<i>E₁ (GPa) porosité</i>
800-50-5	62 ± 4	14,13	88
850-50-5	104 ± 5	1,66	120
900-50-5	136 ± 6	0,2	124
950-50-5	134 ± 5	0,4	123
1000-50-5	132 ± 6	0,7	122

Les valeurs du module de Young et de la nanodureté (H_B) mesurées pour l'ensemble des échantillons (figure 5.6) sont très proches de celles attendues en tenant compte uniquement de la porosité.

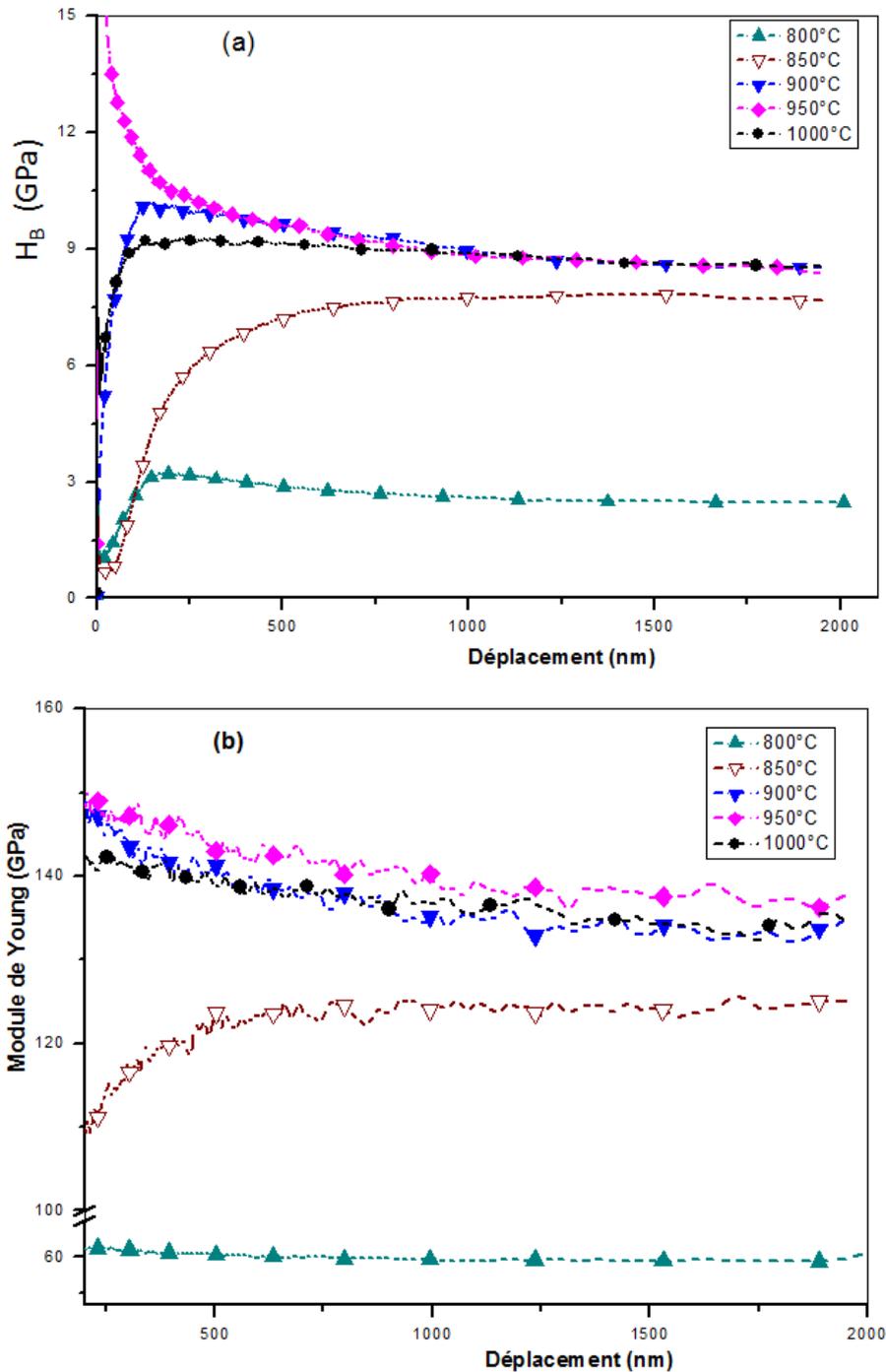


Figure 5. 6 : Nanoindentation : dureté Berkovich (H_B)- déplacement(a) ; Module de Young- déplacement (b)

Il est intéressant de noter que les valeurs de dureté trouvées ici sont sensiblement supérieures à celles obtenues pour des massifs d'hydroxyapatite compactés par le même processus SPS citées dans la littérature par Y.W. Gu et al [8], et qui se situent dans le domaine 3,8-5,6 GPa. De même les modules de Young mesurés aussi sont en bonne adéquation ou nettement supérieurs à ceux cités (75-107 GPa) pour une taille de grains voisine de 2-6 μm . Il est à noter que ces valeurs sont inférieures à E_0 .

2.2. Massifs élaborés à 100 MPa

La pression joue un rôle important sur la croissance de la taille des grains, cependant l'augmentation de 50 à 100 MPa entraîne une légère variation sur les propriétés mécaniques des échantillons élaborés. D'abord, la taille des grains des biomatériaux densifiés varie entre 100 nm et 160 nm en fonction des paramètres de densification (température, temps de palier et pression). Comme nous avons mentionné, au paragraphe précédent pour les échantillons densifiés à 50 MPa, cette légère variation entraîne une variation faible mais significative de la dureté. La figure 5.7 représente les courbes charges-déplacement, nous remarquons que les courbes sont très proches et presque superposables.

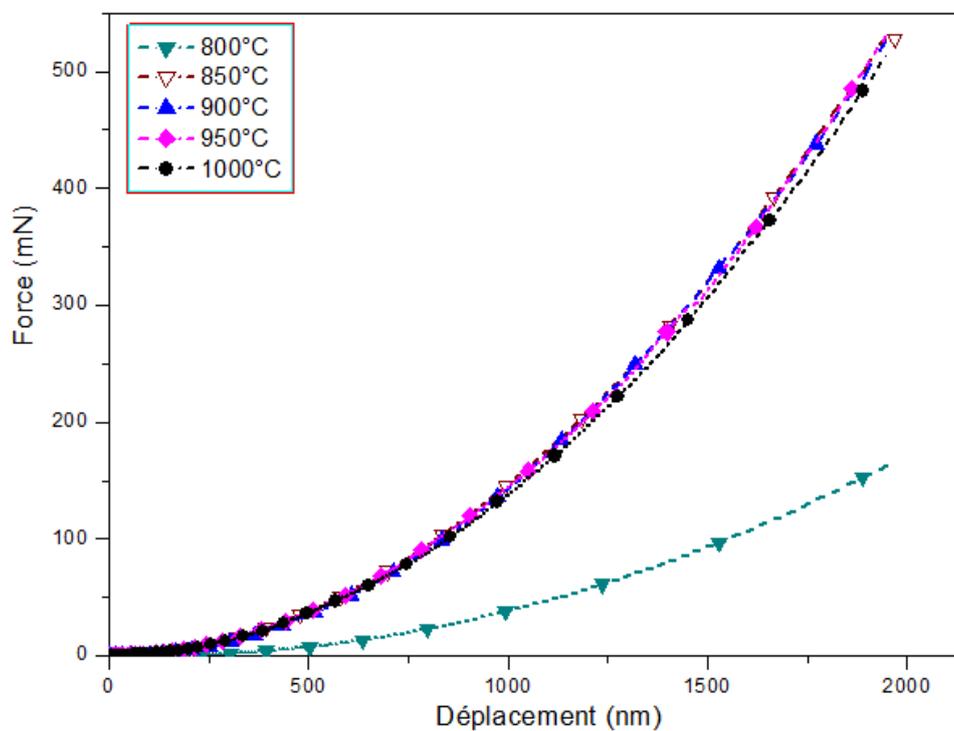


Figure 5. 7 : Courbe charge-déplacement des biomatériaux d'HA densifiés

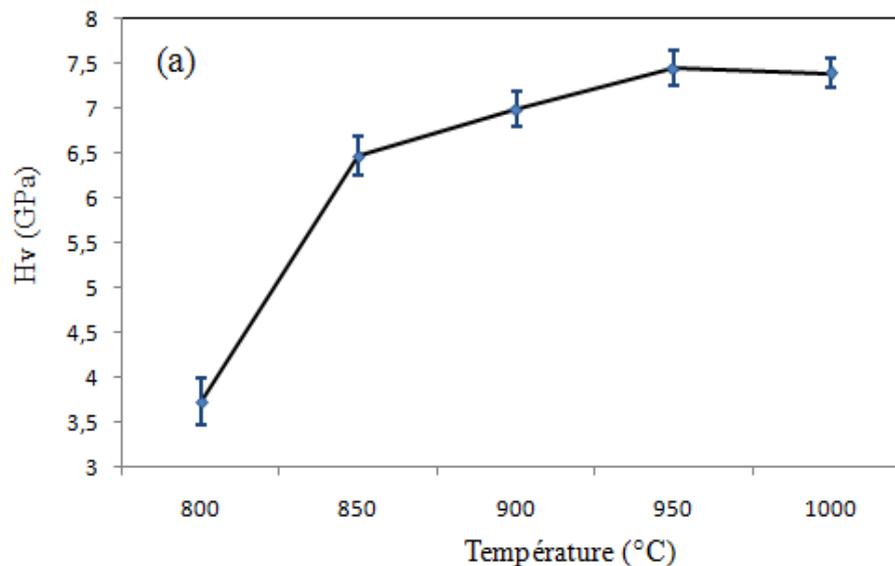
Le Tableau 5.3 regroupe les valeurs de dureté Vickers, Berkovich, le module de Young de ces échantillons, leurs porosités ainsi que la taille des grains correspondants pour les échantillons consolidés à partir du nanopoudres d'hydroxyapatite à 100 MPa pendant 5 minutes.

Tableau 5.3 : Duretés Vickers et Berkovich, Module de Young des échantillons élaborés à 100 MPa

Echantillons	Taille du grain (nm)	Porosité (%)	HV (GPa)	Nanoindentation (H/GPa)	Module de Young (E/GPa)
800- 100-5	100 ± 19	10,69	3,73± 0,26	2,17±0,06	46 ± 5
850-100-5	105 ± 23	1,27	6,47± 0,22	8,01±0,04	130 ± 6
900- 100-5	110 ± 36	0,43	6,99± 0,2	8,25±0,03	131 ± 5
950- 100-5	130 ± 27	0,18	7,45± 0,19	8,31±0,04	134 ± 5
1000- 100-5	160 ± 43	4,88	7,39 ±0,16	7,66 ±0,05	125 ± 6

Comme pour les échantillons élaborés à 50 MPa, les valeurs de dureté obtenues des massifs compactés à 100 MPa sont supérieures à celle de l'hydroxyapatite frittée par d'autres méthodes de consolidation citées dans la littérature. De plus, nous remarquons une légère amélioration de point de vue dureté par rapport à la pression de 50 MPa, elle est manifestement liée à l'affinement de la taille des grains ainsi qu'à la diminution de la porosité.

La figure 5.8 représente la variation de la dureté Vickers (Hv) et la densité relative en fonction de température de consolidation des échantillons à 100 MPa pendant 5 min.



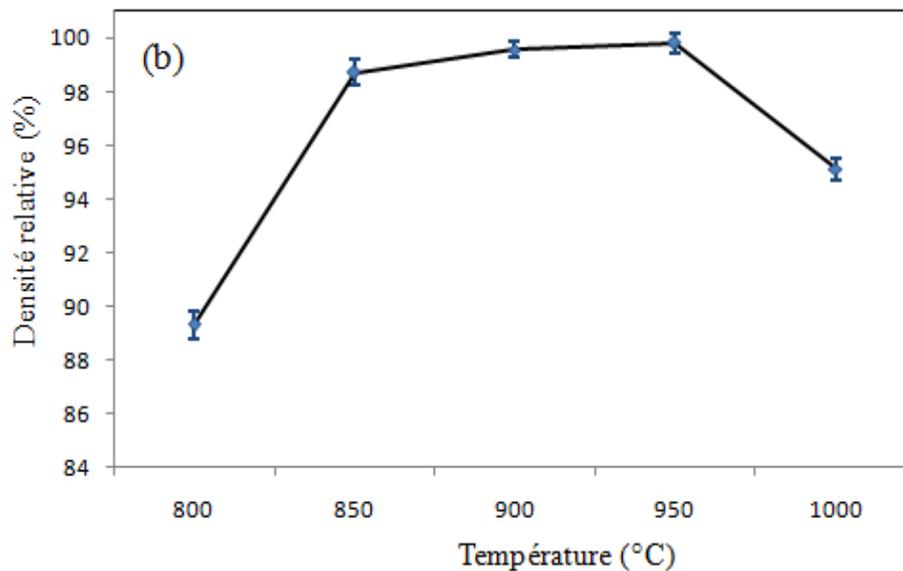


Figure 5.8: Dureté Vickers (H_v)-températures (a) ; densité relative-températures (b).

Comme il a été discuté au paragraphe 2.2, l'augmentation des températures de frittage de 800 à 1000°C induit l'augmentation de la taille des grains. La microdureté Vickers augmente jusqu'à un maximum obtenu correspondant à une température de 950°C, puis elle décroît progressivement sous les effets de la porosité et la croissance de la taille de grain. Alors que pour la densité relative, nous remarquons qu'elle varie de façon linéaire avec la température de frittage jusqu'au 950°C. Il est intéressant de noter que nous remarquons une rapide augmentation de la densité lorsque les échantillons élaborés ont été chauffés de 800 à 850°C. Par suite, une légère augmentation entre 850 et 950°C, ensuite nous remarquons une diminution de la densité relative qui pourrait être due à l'apparition de la seconde phase (β -TCP). Donc d'une façon générale, avec ce procédé de compaction et pour les conditions expérimentales appliquées ici, plus la taille des grains est faible, moins la densité est élevée, et plus la température de densification est grande, plus la densité est importante.

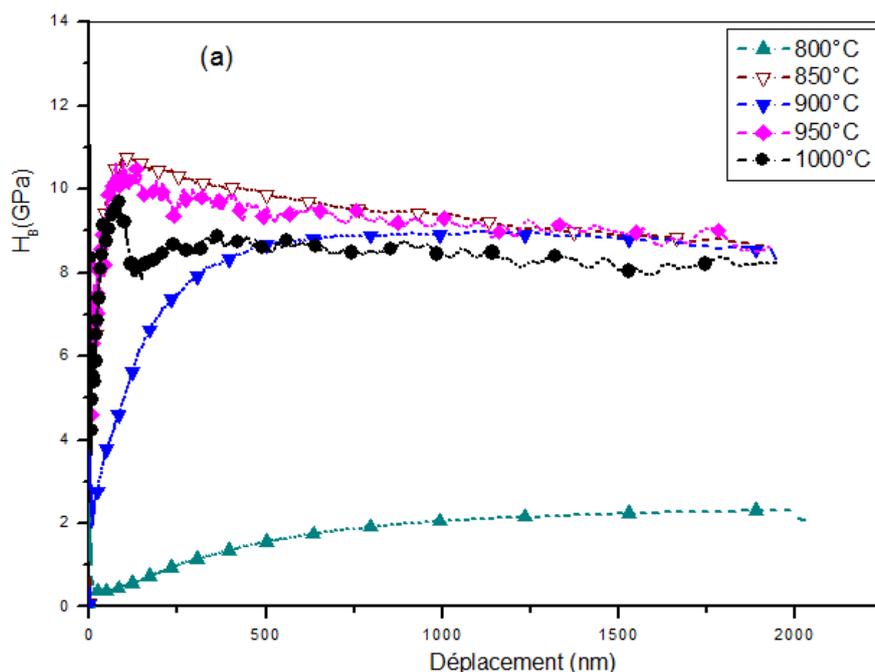
Les valeurs de module de Young calculées en utilisant l'équation de R.W Rice, notées E_1 sont reportées dans le tableau 5.4.

Les valeurs du module de Young mesurées pour l'ensemble des échantillons élaborés à 100 MPa pendant 5 min (figure 5.9) sont très proches de celles attendues en tenant compte uniquement de la porosité. L'écart n'excédant pas 1 % si l'on excepte les deux échantillons 800-100-5 et 1000-100-5 pour lequel cet écart est important.

Tableau 5.4 : Tableau récapitulatif des modules de Young mesurés, calculés en tenant compte de la porosité (E_1) et l'écart entre eux.

Echantillons	Module de Young E (GPa)	Porosité (%)	E_1 (GPa) porosité
800-100-5	46 ± 5	10,69	96
850-100-5	130 ± 6	1,27	121
900-100-5	131 ± 5	0,43	124
950-100-5	134 ± 5	0,18	124
1000-100-5	125 ± 6	4,88	111

Nous remarquons que les allures de nanodureté (H_B) (Figure 5.9) en fonction du déplacement dans la surface, pour les massifs frittés à 850, 900 et 950°C sont très proches et presque superposables. Par suite, comme nous avons décrit plus haut, les valeurs trouvées, dans notre travail, sont nettement supérieures à celles citées dans la littérature. En effet, Y.W. Gu et al [8] ont montré que la dureté Knoop de massifs d'hydroxyapatites compactées par SPS, augmente jusqu'à une valeur de 5,6 GPa (échantillon consolidé à 950 °C pendant 5 min à 30 MPa, taille des grains voisine de 4,8 μm). Ensuite, la dureté diminue à cause de l'apparition d'une seconde phase de phosphate tricalcique (TCP). De plus, ces auteurs ont montré que la variation du module de Young en fonction de la température de frittage suit la même évolution que celle de la dureté, avec une valeur moyenne de 108 GPa à 950 °C.



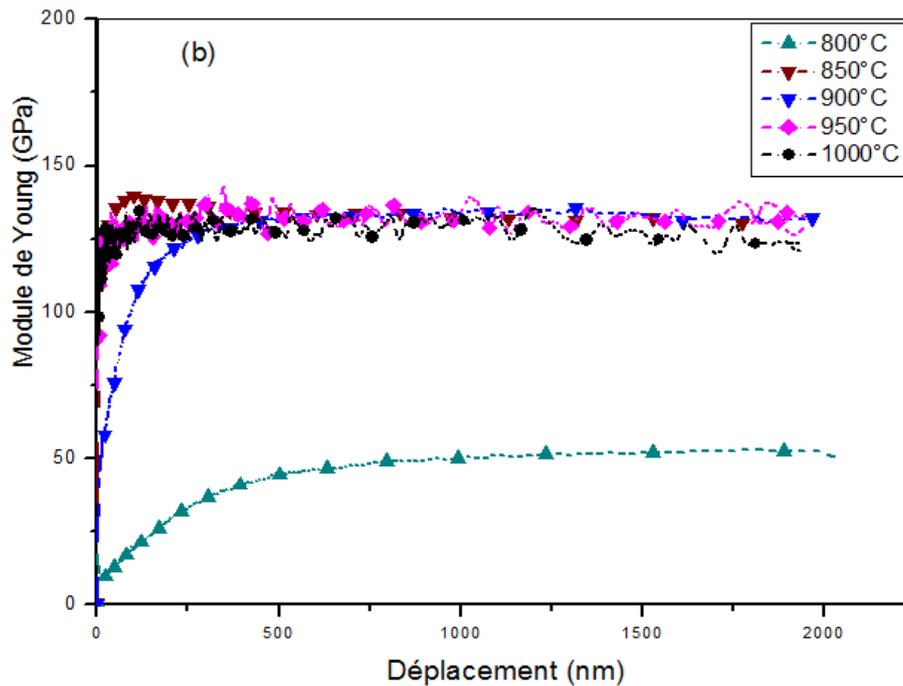


Figure 5.9: Nanoindentation : dureté Berkovich (H_B)- déplacement(a) ; Module de Young-déplacement (b).

Toutes choses étant égales par ailleurs, l'augmentation de la pression contribue à une légère amélioration à la fois de la densité relative et de la dureté des échantillons d'hydroxyapatites élaborés.

3. L'indentation pour déterminer la ténacité

3. 1. Principe de l'identification et formes des fissures

Dans la mesure où nous nous intéressons à une grandeur locale, la ténacité, par hypothèse constante sur le grain, des essais de caractérisations macroscopiques sont exclus (en outre, ces essais sont délicats à réaliser en raison du caractère fragile des biomatériaux étudiés). Des essais de micro-indentation peuvent nous permettre de mener à bien cette identification : l'échelle de cet essai est faible, et ne met pas en danger la structure indentée du point de vue de son intégrité microstructurale.

Le principe d'un tel essai est relativement simple. Lorsque l'on indente un biomatériau fragile par un indenteur à base carrée (Vickers), se crée tout d'abord une marque irréversible, et des fissures sont créées sous cette empreinte. Lors de la remontée de l'indenteur (la décharge de la zone indentée), ces fissures se propagent et débouchent au niveau de la surface. L'expérimentateur peut alors observer aux alentours de la marque carrée laissée par l'indenteur les traces des fissures semblant être générées à partir des coins de cette empreinte (figure 5. 10).

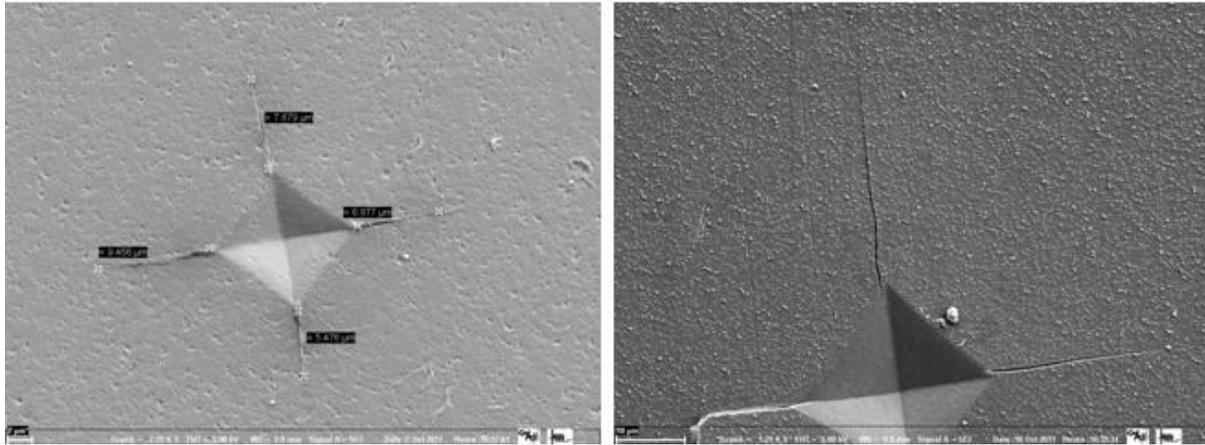


Figure 5.10 : Empreinte et fissures obtenues par indentation Vickers sur l'HA.

Cependant, sous la surface, la fissure peut prendre différentes formes. Lorsque la fissure est seulement développée aux extrémités de l'empreinte, elle est appelée de type Palmqvist [9] (dans de très rares cas, par exemple pour le cermet WC-Co, ou encore lorsque le rapport $c/2a$ est inférieur à 1 (figure 5.11)). Dans la suite, nous emploierons souvent le terme « type P » pour désigner cette forme de fissure. Lorsque l'indentation génère une fissure en demi-disque sous l'empreinte (cas plus courant), on lui donne le nom « Half Penny Crack » (fissure en demi-penny ou fissure radiale). Nous disons aussi qu'elle est de type médian que nous désignerons par « type M » dans la suite. La figure 5.10 schématise très bien les deux formes des fissures rencontrées.

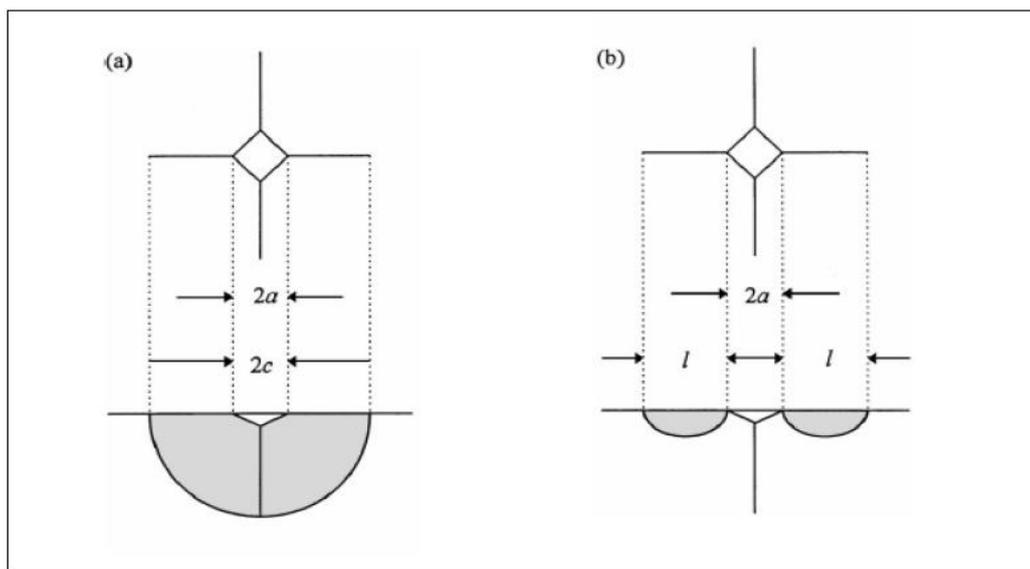


Figure 5.11 : Fissures sous indentation : (a) fissures radiales (type M)

(b) fissures de type Palmqvist (type P).

Pour déterminer le type de fissure, la première idée est d'effectuer un polissage de la surface indentée. Si les fissures restent en contact avec les extrémités des empreintes, alors la fissure est de type M. Dans le cas contraire, les fissures n'apparaissent donc pas en dessous de l'empreinte, la fissure est de type P. Nous avons suivi expérimentalement cette démarche, après polissage de la surface indentée, les fissures restent en contact avec les extrémités des empreintes et par suite la fissure est de type M. Des études récentes ont montré que le chemin de la fissure pouvait suivre d'autres voies. En effet, Lube [10] a étudié les profils des fissures par indentation en utilisant une méthode basée sur la décoration à l'acétate de plomb de la fissure obtenue par indentation Vickers de nitrures de silicium. Il a conclu qu'une partie des fissures observées répond à la définition donnée par Cook et Pharr [11] en accord aussi avec la fissuration de type Palmqvist. Ainsi, Lube suggère que le même matériau peut suivre les deux types de fissuration sous indentation. Ce comportement étant dépendant du niveau de charge appliquée. Ce résultat est en accord avec de nombreuses observations expérimentales. Par exemple, Matsumoto [12] a observé une fissuration de type P à des faibles valeurs de charge alors que les fissures de type M apparaissent pour les charges plus élevées.

Pour exprimer la ténacité, de nombreux modèles existent. Tous ces modèles s'appuient soit sur le type P, soit sur le type M de la fissure.

3. 2. Expressions de la ténacité

Plusieurs auteurs [13-16] ont proposé différentes relations pour exprimer la ténacité (K_{IC}) en fonction du type de fissure. Lorsque la fissure est de type Palmqvist (type P), les expressions de la ténacité relient la charge appliquée (P) à la demi-diagonale de l'empreinte (a) et la longueur de la fissure mesurée à partir de l'extrémité de l'empreinte (l). Quand la fissure est de type Median (type M), les relations montrent une dépendance de la charge appliquée (P) avec une longueur de fissure mesurée à partir du centre de l'empreinte (c). Certaines de ces relations font aussi intervenir les propriétés élasto-plastiques du matériau, c'est-à-dire le module d'élasticité (E) et la dureté (H).

Parmi les relations les plus employées, la relation proposée par Evans [17] et Shetty [15] s'écrivent :

$K_{ICM} = 0.0824 \frac{P}{c^{3/2}}$	Pour les fissures de type M
$K_{ICP} = 0.0319 \frac{P}{al^{1/2}}$	Pour les fissures de type P

Ces relations présentent l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance du module d'élasticité difficilement accessible pour certains matériaux.

3. 3. Résultats

La figure 5. 12 montre l'effet de la température de frittage sur la ténacité des différents échantillons élaborés. Il n'y a pas de changement significatif de la ténacité sous des températures différentes. En effet les ténacités varient dans un domaine étroit comme le montre le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Ténacité des massifs d'hydroxyapatites compactées par SPS.

<i>Température (°C)</i>	<i>Ténacité (MPa m^{1/2})</i>	
	<i>50 MPa</i>	<i>100 MPa</i>
800	0,83 ±0,03	0,83 ±0,02
850	1,4 ±0,02	0,85 ±0,01
900	1,6 ±0,02	0,87 ±0,01
950	0,93 ±0,02	0,93 ±0,01
1000	0,78 ±0,03	0,81 ±0,01

Une légère augmentation de la ténacité dans la gamme de températures de 800°C - 900°C pour les échantillons élaborés à 50 MPa et de 800°C - 950°C concernant les massifs élaborés à 100 MPa, et une diminution après 900°C et après 1000°C, respectivement pour les deux pression appliqués 50 et 100 MPa, observée. La variation de la ténacité en fonction de la température de frittage est due à l'influence combinée de la densité et de la taille des grains. Par conséquent, l'augmentation de la ténacité semble assez limitée. Cependant la ténacité de matériaux frittés ne diminue que légèrement avec l'augmentation de la porosité [18]. La légère diminution après 900 et 1000°C pourrait être due à la diminution de la densité et la croissance de la taille moyenne des grains de 150 à 170 nm.

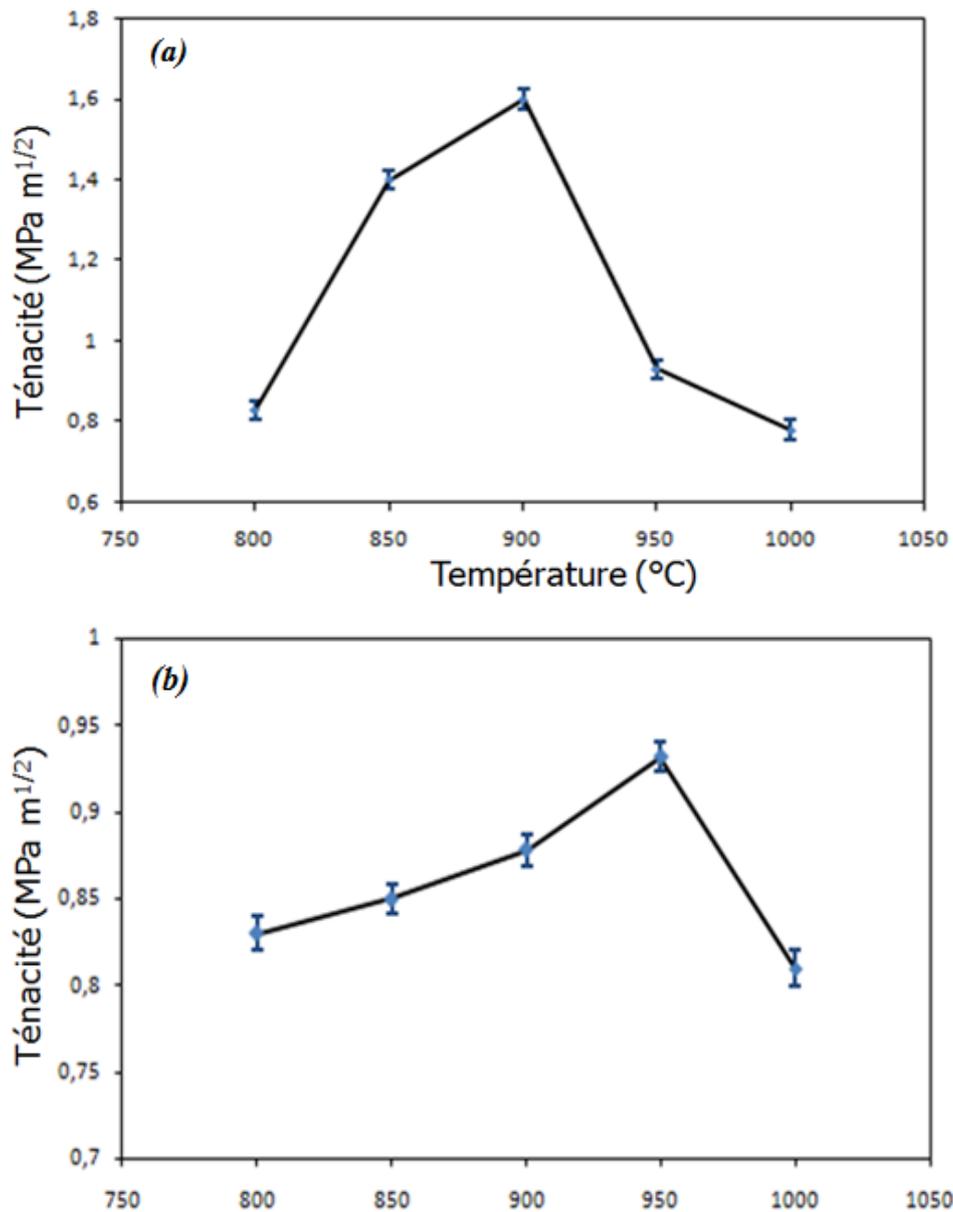


Figure 5.12 : Effet de la température de frittage sur la ténacité des massifs d'HA compactés par SPS : (a) à 50 MPa ; (b) à 100 MPa.

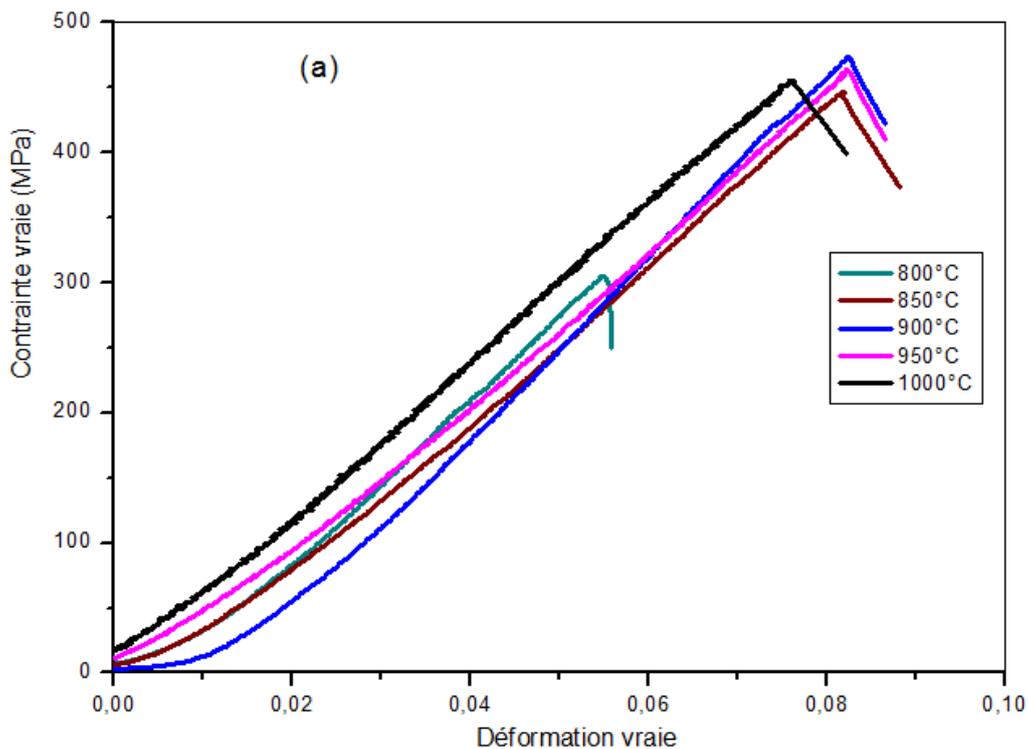
Ce phénomène est généralement observé dans les massifs compacts lorsqu'il s'agit d'un mécanisme trans-granulaire parce que la contribution majeure à la résistance de la fissuration est liée au croisement des joints de grains. Ceci indique que le frittage rapide à des températures élevées est bénéfique pour l'amélioration de la ténacité. Ces résultats sont relativement élevées au regard des résultats parus dans la littérature sur des biomatériaux (CNT-HA) ayant une taille moyenne comparable [19]. En outre, S. Ramesh et al [20] ont montré que les massifs d'hydroxyapatites frittées à différentes températures, présentent des valeurs de ténacité ne dépassant pas $1,24 \text{ MPa m}^{1/2}$ pour des tailles des grains de l'ordre de $0,8 \mu\text{m}$. De plus, quand la consolidation des hydroxyapatites est réalisée par chauffage micro-

ondes, la ténacité atteint $1,4 \text{ MPa m}^{1/2}$ à 1050 °C selon S. Ramesh et al [21], et la taille des grains est de l'ordre de 200 nm .

4. Essais de compression uniaxiale

Tous les essais de compression uniaxiale ont été réalisés à la température ambiante sur des parallélépipèdes de dimensions $2,3 * 2,3 * 3,8 \text{ mm}^3$ avec une vitesse de déformation de $3,47 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ces dimensions faibles ont été rendues nécessaires afin d'atteindre la rupture de l'éprouvette avant d'arriver à la force limite de la machine utilisée au cours de ces essais de l'ordre de 5000N . La confection des éprouvettes a été réalisée par polissage à papier SiC (jusqu'au grade 4000) à l'aide d'un support permettant de polir des faces perpendiculaires les unes par rapport aux autres.

Comme le montrent les courbes contrainte-déformation (Figure 5.13), les matériaux ne présentent pas un palier de ductilité témoignant de leur caractère fragile.



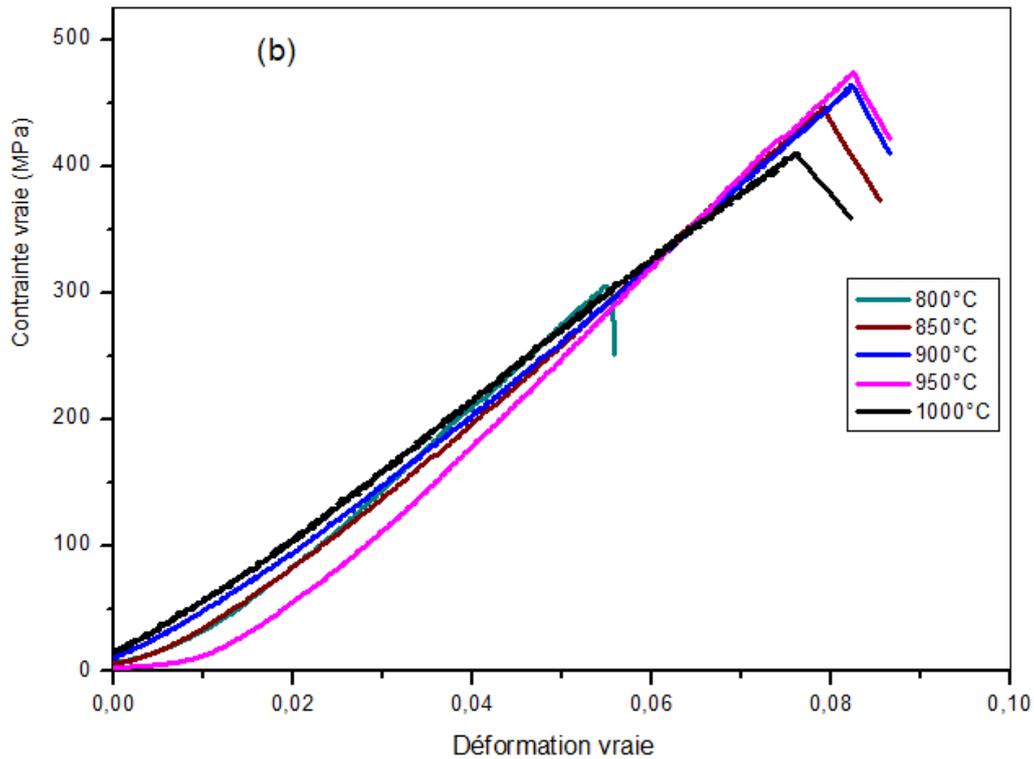


Figure 5.13 : Représentation des courbes contrainte/déformation des essais de compression uniaxiale des échantillons élaborés par SPS à : (a) 50 MPa ; (b) 100 MPa.

Comme il est impossible de déterminer la limite élastique à 0,2 %, car la rupture se fait dans la partie linéaire de la zone élastique, seule l'évolution de la contrainte maximale (résistance mécanique) sera discutée ici. La résistance mécanique dépend de la taille moyenne de grains et aussi de l'apparition de la deuxième phase à haute température. Si l'on excepte les échantillons où apparaît le phosphate tricalcique, on observe une augmentation de cette résistance quand la taille des grains augmente. Le tableau 5.6 regroupe la résistance mécanique et la déformation totale des échantillons élaborés à deux pressions 50 et 100 MPa pendant 5 mn.

Tableau 5.6 : Les caractéristiques mécaniques des massifs d'hydroxyapatites

Echantillons	50 MPa			100 MPa		
	Taille des grains (nm)	Résistance mécanique (MPa)	Déformation totale (%)	Taille des grains (nm)	Résistance mécanique (MPa)	Déformation totale (%)
800°C	130 ± 19	305	5,5	100 ± 19	305	5,5
850°C	150 ± 23	446	8,15	103 ± 23	447	7,91
900°C	160 ± 26	473	8,23	110 ± 36	464	8,22
950°C	170 ± 26	464	8,2	130 ± 27	474	8,23
1000°C	190 ± 28	455	7,62	160 ± 43	409	7,58

Nous remarquons que l'augmentation de la température de frittage par le processus SPS à partir de 800 à 900°C et à 950°C respectivement à 50 et 100 MPa, engendre une augmentation de la résistance mécanique de 305 à 474 MPa. Alors que l'apparition de la seconde phase d'une part, et la croissance de la taille de grain à haute température (1000°C) d'autre part, entraînent une diminution de la résistance mécanique. Nous remarquons que ces valeurs de résistance mécanique sont largement supérieures à celles citées dans la littérature par O. Prokopiev et I. Sevostianov [22], pour des poudres d'hydroxyapatites compactées de façon uniaxiale à 20 MPa, tout en utilisant des éprouvettes cylindriques, puis frittées dans un four électrique programmable pendant 3 h (la résistance mécanique ne dépasse pas 14 MPa).

Il est à noter que la déformation totale est due à l'ensemble "échantillon+éléments de la machine de traction" et de ce fait cette déformation totale n'est pas une caractéristique du matériau.

5. Discussion générale

L'ensemble de ce travail a été consacré aux biomatériaux densifiés à base de nanopoudre d'hydroxyapatite. L'amélioration des caractéristiques mécaniques de ces biomatériaux apatitiques ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Plusieurs travaux rapportés dans la littérature, tout en utilisant différents systèmes d'élaboration des nanoparticules d'hydroxyapatites, ont pour but l'amélioration des caractéristiques mécaniques. Ici les matériaux ont été élaborés par un procédé bottom-up combinant la chimie douce et une méthode de compaction no-conventionnelle le SPS aboutissant à des massifs 3D. Ainsi ces modes d'élaboration différents, utilisés dans notre travail, seront gardés à l'esprit

tout au long de la discussion en raison de leur influence sur le comportement mécanique des matériaux obtenus.

Les valeurs de dureté Vickers obtenues au cours de ce travail varient de 3 à 7,5 GPa. Elles sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature. A titre d'exemple, Li-Hong He et al [23] ont obtenu des massifs d'hydroxyapatites par compaction uniaxiale à 100 MPa dans une matrice en acier trempé à l'aide d'une presse hydraulique. Par suite, ces massifs sont frittés dans un four électrique. Selon Li-Hong He et al, la dureté atteint une valeur de 8 GPa pour une force appliquée de 0,4 N, et la taille moyenne des grains est de 0,84 μm . Par contre, la dureté ne dépasse pas 5 GPa d'après D. Veljovic' et al [2], lors de l'utilisation d'un four à micro-onde automatisé (à différentes températures pendant 15 min) pour le frittage des massifs d'hydroxyapatites compactées à 100 MPa. La taille des grains varie de 130 nm à 900 $^{\circ}\text{C}$ et à 1,6 μm à 1200 $^{\circ}\text{C}$. De plus, Y.W. Gu et al [8] ont utilisé le même processus c'est-à-dire le frittage flash par SPS pour la compaction des poudres d'hydroxyapatites synthétisées par mélange d'acide phosphorique et nitrate de calcium dissout dans l'eau distillée. Ils ont trouvé un maximum de dureté Knoop de l'ordre de 5,6 GPa à une température de frittage de 950 $^{\circ}\text{C}$ à 30 MPa pendant 5 min, la taille des grains étant de l'ordre de 4,6 μm . Aussi, les valeurs de module de Young trouvées ici, dépassent 133 GPa pour les deux pressions appliquées (50 et 100 MPa). Ces valeurs sont supérieures à celles données par Y.W. Gu et al (110 GPa à 950 $^{\circ}\text{C}$ pendant 5min). Par ailleurs, ces auteurs ont trouvé des valeurs de la ténacité (1,25 MPa $\text{m}^{1/2}$) comparables à celles trouvées durant notre travail, alors que ces valeurs sont supérieures à celles obtenues dans le cadre de l'étude réalisée par Hench [24] sur des échantillons consolidés par une technique de frittage classique. Une diminution de la ténacité avec l'augmentation de la taille des grains est généralement observée dans les massifs lorsque le mécanisme de fissure est transgranulaire parce que la contribution majeure à la résistance à la fissuration est liée à l'existence des joints de grains [25]. Ceci indique que le frittage rapide à des températures élevées est responsable de l'affinement de la taille des grains, et qu'il est bénéfique pour l'amélioration de la ténacité. Enfin, il existe très peu de travaux sur les caractéristiques mécaniques (Limite élastique, résistance mécanique) des systèmes nanostructurés à base de nanopoudre d'hydroxyapatite. En effet la majeure partie des travaux est consacrée à la dureté et du greffage par d'autres substituant durs, à titre d'exemple nous pouvons citer les résultats trouvés par X. Miao et al [26]. Ils ont montré que le renforcement des céramiques d'hydroxyapatite renforcées par un mélange bioverres-PLGA (copolymère d'acide lactique et glycolique) est responsable de l'amélioration de la résistance à la rupture en compression qui atteint alors 7,7 MPa. Ici à l'aide d'un procédé

bottom-up combinant chimie douce et méthode compaction no-conventionnelle le SPS nous avons réussi à élaborer des hydroxyapatites pures nanostructurées possédant des valeurs de résistance à la rupture plus élevées voisines de 450 MPa.

6. Conclusion

En conclusion, nous avons décrit dans ce chapitre les caractéristiques des massifs obtenus par une stratégie bottom-up combinant chimie douce et compaction par SPS. Plusieurs types d'essais mécaniques ont été conduits: dureté Vickers, nanoindentation, ténacité et essai de compression. La dureté Vickers des matériaux nanostructurés élaborés au cours de ce travail, varie de 3 à 7,5 GPa. Les valeurs de la ténacité sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature. En plus, les essais de nanoindentation ont donné des valeurs de module de Young et de dureté Berkovich supérieures à celles citées dans la littérature aussi. Les essais de compression uniaxiale ont été réalisés sur des parallélépipèdes d'hydroxyapatites. Ces biomatériaux ne présentent pas un palier de ductilité témoignant de leur caractère fragile mais présentent des valeurs de résistance mécanique importantes et nettement supérieures à celles trouvées dans la littérature.

Références bibliographiques

- [1] S. Ramesh, K.L. Aw, R. Tolouei, M. Amiriyani, C.Y. Tan, M. Hamdi, J. Purbolaksono, M.A. Hassan, W.D. Teng, *Ceramics International* 33 (2007) 1363–1367.
- [2] Dj. Veljovic', I. Zalite, E. Palcevskis, I. Smiciklas, R. Petrovic', Dj. Janac'kovic', *Ceramics International* 36 (2010) 595–603.
- [3] E.O. Hall. *Proceedings of the Physical Society. Section B.* (1951).
- [4] N.J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, **173** (1953) 25.
- [5] David Ehre, Rachman Chaim, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 6139–6143.
- [6] R.W. Rice, *Academic Press, New York* (1977) p. 200.
- [7] R.R. Kumar, M. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* 338 (2002) 230–236.
- [8] Y.W. Gu, N.H. Loha, K.A. Khora, S.B. Tora, P. Cheang, *Biomaterials* 23 (2002) 37–43.
- [9] S. Palmqvist, *Translation n° BISI 1865, of Jernkontorets Annaler* 141 (5) (1957) 300.
- [10] T. Lube T, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 211.
- [11] R.F. Cook, G.M. Pharr, *Journal of American Ceramic Society*, 73 (1990) 787.
- [12] R.L.K. Matsumoto, *Journal of American Ceramic Society*, 70 (1987) 366.
- [13] K. Tanaka, *Journal of Materials Sciences*, 22 (1987) 1501.
- [14] K. Niihara, *Journal of Materials Science Letters*, 2 (1983) 221.
- [15] D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer, A. H. Clauer, *Journal of Materials Science*, 20 (1985) 1873.
- [16] M. T. Laugier, *Journal of Materials Science Letters*, 6 (1987) 355.
- [17] A. G. Evans, E. A. Charles, *Journal of American Ceramic Society*, 59 (1976) 371.
- [18] L. Coronel, J.P. Jernot, F. Osterstock, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 4866–72.
- [19] S.K. Sarkar, M.H. Youn, I.H. Oh, B.T. Lee, *Mater Sci Forum*, 534-536 (2007) 893-896.
- [20] S. Ramesh, C.Y. Tan, I. Sopyan, M. Hamdi, W.D. Teng, *Science and Technology of Advanced Materials*, 8 (2007) 124–130.
- [21] S. Ramesh, C.Y. Tan, S.B. Bhaduri, W.D. Teng, I. Sopyan, *J. Mater. Process. Tech.*, 206 (2008) 221–230.
- [22] O. Prokopiev, I. Sevostianov, *Materials Science and Engineering A*, 431 (2006) 218–227.
- [23] Li-Hong He, Owen C. Standard, Tiffany T.Y. Huang, Bruno A. Latella, Michael V. Swain, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 577–586.
- [24] L.L. Hench, Bioceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (7) (1998) 1705–28.
- [25] S.W. Freiman, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 (1988) 392–402.

- [26] X. Miao, L.P. Tan, L.S. Tan, X. Huang, *Mater. Scienc. and Engine. C* 27 (2007) 274-279.

Conclusion générale

L'un des problèmes des substituts osseux en céramique d'hydroxyapatite est leur fragilité. Ainsi, ils risquent d'être endommagés lors de leur mise en place par le chirurgien. Notre objectif a été de développer des substituts osseux présentant des propriétés mécaniques optimisées, afin de les rendre plus résistants aux contraintes de compression. Ce travail constitue une nouvelle contribution à l'étude des biomatériaux nanostructurés. Ces biocéramiques compacts sont facilement implantables au niveau osseux ou dentaire. Le présent travail propose un procédé "bottom-up" pour l'élaboration de biomatériaux massifs nanostructurés d'hydroxyapatites en s'attachant à étudier l'influence des paramètres de ce procédé sur les comportements mécaniques des massifs obtenus.

Pour y parvenir nous nous sommes appuyés sur une méthodologie rigoureuse allant de la synthèse de l'hydroxyapatite jusqu'à les caractérisations physico-chimiques (les rayons X, l'Infrarouge IR, RMN...) et mécaniques. Par ailleurs, nous avons synthétisé l'hydroxyapatite en utilisant deux solvants, l'éthylène glycol et le propanediol. Cela nous amène à conclure que la synthèse dans le milieu polyol donne des poudres nanométriques de tailles inférieures à celles obtenues par synthèse en milieu aqueux.

Les résultats trouvés par les rayons X, en milieu polyol, montrent la présence des groupements carbonates. Ces résultats sont confirmés par ceux trouvés par la technique Infrarouge et RMN du solide. En effet, les bandes principales relatives aux groupements d'hydroxyapatite sont détectées par Infrarouges, avec la présence des bandes relatives aux groupements carbonates. En plus, l'étude par RMN du ^{31}P en phase solide montre bien l'existence des groupements phosphates avoisinant des groupements carbonates de l'apatite. En revanche, l'analyse thermique montre que l'évolution des courbes ATG, ATD et DSC sont semblables à celles existant dans la littérature. Nous remarquons l'existence, qualitative et quantitative, des quatre types de pertes, en fonction de la température.

En ce qui concerne l'étude morphologique, les résultats trouvés montrent que les particules sont à l'échelle nanométrique. Les histogrammes de distribution en tailles révèlent que les plaquettes sont de longueur moyenne égale à 160 nm et de largeur 70 nm avec une épaisseur presque constante de l'ordre de 15 à 20 nm. Alors que les aiguilles sont de longueur moyenne 170 nm.

La stratégie "bottom-up" pour l'élaboration de matériaux massifs nanostructurés à base des nanopoudres d'hydroxyapatites combine la méthode de chimie douce, ici le procédé

polyol et un moyen de consolidation non-conventionnel : le frittage flash SPS. La méthode de chimie douce a l'avantage de permettre l'obtention d'un ensemble d'échantillons de nanoparticules de morphologie et de taille contrôlables. Le frittage flash SPS constitue un procédé permettant l'élaboration d'un matériau par consolidation de poudres constituées des nanoparticules sans une croissance exagérée de ces dernières.

Enfin, nous avons étudié l'influence de la structure nanométrique de l'apatite synthétisée en milieu polyol sur les propriétés mécaniques déterminées par Spark Plasma Sintering (SPS). Dans ce travail, le procédé SPS a été appliqué pour obtenir un biomatériau massif nanostructuré doué des performances mécaniques désirées. En effet il est généralement admis que le procédé SPS induit un gradient de température significatif entre le moule en graphite et la poudre à compacter. Par ailleurs, leur comportement mécanique dépend de la taille des grains et des paramètres de compactions. Leurs performances mécaniques sont améliorées en termes de résistance mécanique, déformation totale et de dureté élevées. Comparés à d'autres biocéramiques utilisés dans l'industrie, les massifs d'hydroxyapatites nanostructurés élaborés par SPS possèdent des performances morphologiques proches mais des performances mécaniques améliorées avec une dureté pouvant atteindre 9 GPa.

Comme perspectives, ce travail mérite d'être poursuivi et approfondi dans plusieurs directions. De plus, Les substitutions ioniques peuvent affecter la chimie et la structure de surface de l'hydroxyapatite et donc avoir des influences sur le comportement du matériau dans le milieu biologique. Par suite, grâce aux liaisons Si-O développées par la substitution phosphates – silicates, la fonctionnalisation de surface des hydroxyapatites silicatées peut être envisagée. Ainsi, le greffage de principes actifs ou de molécules organiques capables de fixer par la suite une séquence d'acides aminés reconnue par les cellules responsables de la formation osseuse pourrait être envisagée sur ces biomatériaux.

Résumé :

L'hydroxyapatite est un biomatériau bioactif largement utilisé pour la réparation et la reconstruction des défauts osseux, cependant, son efficacité est souvent limitée par sa faible densité. Le présent travail constitue une nouvelle contribution à l'étude des biocéramiques compacts nanostructurés qui sont considérés comme étant des matériaux facilement implantables au niveau osseux et dentaire. Des nanoparticules anisotropes d'hydroxyapatites ont été synthétisées par hydrolyse forcée en milieu polyol, en vue d'améliorer les caractéristiques mécaniques des biocéramiques apatitiques. Les nanopoudres obtenues ont été consolidées par le processus non-conventionnel tel que le frittage flash (spark plasma sintering, SPS) aboutissant à des massifs d'hydroxyapatites nanostructurés 3D. Ces derniers ont montré des performances morphologiques similaires à celles utilisés dans l'industrie, d'autre part, elles ont montré des performances mécaniques améliorées avec une dureté allant jusqu'à 9 GPa.

Abstract:

Hydroxyapatite is a biomaterial bioactive largely used for the reparation and the reconstruction of the bone and dental defects. However, the performance of the hydroxyapatite is limited by its low density. The present work forms a new contribution in the study of compact nanostructured biomaterials. These later are considered as facile implantable materials to bones and dents. Anisotropic nanoparticle hydroxyapatites were synthesized by forced hydrolysis in a polyol medium in order to ameliorate the mechanic characteristics of bioceramic hydroxyapatites. The obtained nanopowders were consolidated by the non-conventional process spark plasma sintering (SPS) resulting to 3D nanostructure massive hydroxyapatites. The morphological performances were found to be similar to that which used in industries. On the other hand, the elaborated massive nanostructures have shown an ameliorated mechanical performance with 9 GPa hardness.