Thèse de doctorat

Université de Limoges

Université de Limoges

École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (ED 522)

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Camille Ortali

Le 30 novembre 2017

Synthèse et consolidation à basse température de biocéramiques en apatite phosphocalcique carbonatée

Thèse dirigée par **Isabelle Julien** et **Éric Champion**

JURY :

Rapporteurs

Mme Fabienne AUDUBERT, Directeur de recherche (HDR), DEC, CEA, Cadarache
M. Jean-Marc HEINTZ, Professeur, ICMCB, INP, Université de Bordeaux

Examinateurs

Mme Sylvie FOUCAUD, Professeur, SPCTS, Université de Limoges
M. Christophe DROUET, Chercheur CNRS (HDR), CIRIMAT, INP, Université de Toulouse
Mme Isabelle JULIEN, Maître de Conférences, SPCTS, Université de Limoges
M. Eric CHAMPION, Professeur, SPCTS, Université de Limoges

Droits d’auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** » disponible en ligne : *http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/*

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Being a philosopher, I have a problem for every solution.

Robert Zend

Failure is the key to succes ; each mistake teaches us something.

Morihei Ueshiba - O Sensei

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire **Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface** de l'Université de Limoges (UMR CNRS 7315).
Je souhaite tout d'abord remercier le directeur du Laboratoire **Monsieur Thierry Chartier** et la responsable de l'axe 4, **Madame Sylvie Foucaud**, qui m'ont accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mes encadrants de thèse **Monsieur Éric Champion** et **Madame Isabelle Julien** pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ces trois années. Merci **Éric** pour votre disponibilité et vos nombreux conseils scientifiques. Merci **Isa** pour ta disponibilité, tes conseils, ta patiente et… pour m'avoir materné pendant ces trois années.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes différents membres de jury qui ont eu l'amabilité de juger mon travail :
Le Pr. **Sylvie Foucaud**, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.
Le Pr. **Jean-Marc Heintz**, du laboratoire ICMCB de l'université de Bordeaux, et le Dr. **Fabienne Audubert**, directeur de recherche au CEA à Cadarache, pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et pour leur intérêt des problématiques soulevées dans ces travaux.
Et le **Dr. Christophe Drouet**, Chargé de recherche au sein de au sein de laboratoire CIRIMAT de l'université de Toulouse, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie également **Feu, La région Limousin** ainsi que le **LabEx Sigma Lim** pour leurs financements institutionnels. Merci également au **Groupe Français de la Céramique GFC** pour m'avoir alloué une bourse d'aide à la mobilité qui m'a permis d'aller faire des manipulations au Laboratoire **CIRIMAT** dans l'équipe PPB.

Je remercie mes collègues de l'équipe Biocéramiques. Un grand Merci à **Chantal Damia** et **Patricia Pascaud** pour leurs conseils, leur gentillesse. Un immense Merci à **Emeline Renaudie**, pour toute l'aide technique que tu as pu apporter à ce travail

BY-NC-ND

et notamment lors de mes innombrables synthèses. Merci également aux collègues doctorants, post-docs, CDD et ATER de l'équipe que j'ai eu l'occasion de côtoyer **Marie** (qui m'a transmis sa passion du thé), **Eddy**, **Nadia** (qui m'a supporté pendant deux ans dans le bureau, donnez-lui une médaille !!!!), **Amandine** (merci pour tous tes conseils, ton soutien et toutes ces innombrables discussions que nous avons eu pendant ces trois années), **Delphine**, **Betty**, **Mohammed**, **Marianne**, **David** et **Evelyne.**
Merci également à tous mes stagiaires : **Jonathan**, **Guillaume**, **Rémi**, **Alexandre-Benoit** et **Marion**.

J'ai eu l'occasion de réaliser des manipulations au sein de l'**équipe PPB** au Laboratoire **CIRIMAT** à Toulouse. Je tiens ainsi à remercier **Christophe DROUET** pour avoir accepter de s'impliquer dans cette thèse. Merci pour tous tes conseils, pour ta disponibilité et toute l'aide que tu as pu m'apporter (pour la spectro FTIR essentiellement). Je souhaite également remercier toutes les personnes (thésards et personnels du laboratoire) que j'ai pu cotoyer lors de mes deux séjours au CIRIMAT, pour la qualité de l'accueil qu'ils m'ont réservé, leur gentillesse et tous les moments passés.

Un immense Merci aussi à **Marion Vandenhende** pour toute l'aide que tu as pu m'apporter lors des essais SPS et pour tes conseils.

Merci plus généralement au personnel technique du Laboratoire pour la formation qu'ils m'ont prodigué et leurs nombreux conseils: **Solange** pour ses conseils lors des analyses thermiques, **Marina** les caractérisations des poudres et l'ICP, **Etienne** pour son aide sur le four tubulaire et les essais méca, **Richard** et **Marc** pour la DRX, **Julie** pour les caractérisations spectroscopiques, l'équipe microscopie au grand complet pour leurs nombreux conseils (et pour avoir unanimement critiqué mes échantillons : pourquoi faire du micro quand on peut faire du nano, j'aime les complications !!!) : **Ariane** qui m'a formé sur le MEB-FEG, **Pierre** pour tous ses conseils et pour avoir réalisé tous mes cliches TEM, et **Yann**, **Patrice**, **Héloïse** et **Raphaël**.

BY-NC-ND

Je remercie aussi les collègues d'enseignement de l'IUT : **Romain**, **Nicolas** et **Olivier** sans oublier **Chérifa.** (PS : Non, on ne gâche pas du Monbazillac avec de la PIZZA !!!).

Je remercie également toutes les personnes que j'ai pu croiser dans les couloirs ou pendant les pauses (café ou repas) : **Jenny** (merci également pour tes conseils sur Jana2006), **Sébastien** (de rien pour le café sur ton T-shirt, ça m'a fait plaisir !), **Alex'**, **JR**, **Fabien**, **Lyna** et **Alex** (du gang des allergiques de l'axe 3), **Virginie** (qui nous a initié aux expressions Ch'ti et nous a fait découvrir les fameuses pèches au Thon), **Benjamin**, **Cyrielle** (J'ai nommé Miss Catastrophe ou Miss Murphy, merci pour tout ton soutien, et pour ces moments sympas passés à Toulouse), **Mathias**, **Daniel**, **Jérôme**, **Laure** et **Blandine** (les Miss Mojito), **Antoine** (merci d'avoir intégralement refait la « déco » de ma voiture, un an après je retrouve toujours des confettis), **Baptiste**, **Léna**, **Amélie**, **Jérémy**, **Imane** et tant d'autres que j'ai dû oublié…

Je voudrais également remercier mes amis proches, j'ai nommé les **IRREDUCTIBLES** de la promo M1 2012-2013 : **Julie** (ma rivale en terme de débit de parole), **Elodie** (la sportive du groupe), **Lolo** (Humoriste en herbe ou futur commentateur sport), **Fabien** (pour le quota de roux ;)) et **Rémy** (Motard / aventurier). Merci à vous tous pour tous ces bons moments passés ensembles, ces trois années n'auraient pas été les même sans vous !

Enfin, je remercie toute **ma famille** pour m'avoir soutenue durant toutes ces années et merci de m'avoir supporté et encoragé ces trois dernières années.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Table des abréviations

- Réactifs et matériaux

ACP	Phosphate de calcium amorphe
ANB	Apatite nanocristalline biomimétique
C_AHA	Apatite carbonatée de type A
C_{AB}HA	Apatite carbonatée de type AB
C_BHA	Apatite carbonatée de type B
CDHA	Hydroxyapatite déficitaire en calcium (*Calcium Déficient HydroxyApatite*)
δ ou β -CPP	Pyrophosphate de calcium δ ou β
DCPA	Diphosphate de dicalcium anhydre, monétite
DCPD	Diphosphate de dicalcium dihydraté, brushite
HA	Hydroxyapatite (phosphocalcique)
MCPM	Phosphate monocalcique monohydraté
OCP	Phosphate octacalcique
SBF	Fluide corporel simulé (*Simulated Body Fluid*)
α ou β -TCP	Phosphate tricalcique α ou β
TTCP	Phosphate tetracalcique

- Techniques et méthodes de caractérisation

ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	Théorie Brunauer, Emmett et Teller (mesure de surface spécifique)
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
HP	Hot Pressing (Frittage sous charge)
ICDD	International Center of Diffraction Data
ICP/OES	Plasma à couplage inductif - spectrométrie d'émission optique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
PDF	Powder diffraction file
SAED	Diffraction Electronique en Sélection d'Aire
SM	Spectrocopie de masse
SPS	Spark Plasma Sintering (Frittage flash)

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Sommaire

Droits d'auteurs ..... **iii**

Remerciements ..... **vii**

Table des abréviations ..... **xi**

Sommaire ..... **xiii**

Introduction générale **2**

Chapitre I. Revue bibliographique **6**

I.1. Matériaux pour le comblement osseux **6**

I.1.1. Le tissu osseux 6

I.1.1.1. Structure et composition du tissu osseux 6

I.1.1.2. Remodelage osseux 8

I.1.2. Les biomatériaux pour le comblement osseux et leurs caractéristiques 9

I.2. Les céramiques phosphocalciques **11**

I.2.1. Les apatites phosphocalciques 13

I.2.1.1. L'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique 13

I.2.1.2. Les apatites phosphocalciques carbonatées 14

I.2.1.3. Les apatites phosphocalciques nanocristallines biomimétiques 24

I.2.2. Les phosphates de calcium amorphes 28

I.2.2.1. Structure 28

I.2.2.2. Voies de synthèse 30

I.2.2.3. Stabilité thermique 30

I.2.2.4. Intérêt des phosphates de calcium amorphes 31

I.3. Frittage des apatites carbonatées et des apatites nanocristallines **32**

I.3.1. Frittage à haute température des apatites carbonatées 33

I.3.2. Frittage à basse température des apatites nanocristallines 34

I.3.2.1. Consolidation sous charge à basse température 34

I.3.2.2. Consolidation par Spark Plasma Sintering 34

I.4. Objectifs de l'étude **36**

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des poudres **40**

BY-NC-ND

II.1. Synthèse des poudres phosphocalciques 40

II.1.1. Synthèse des poudres de phosphates de calcium carbonatées : C_xT_y 40

II.1.1.1. Préparation des solutions précurseurs 40

II.1.1.2. Montage et synthèse 40

II.1.1.3. Paramètres de synthèse 41

II.1.2. Synthèse des poudres phosphocalciques non carbonatées 42

II.1.2.1. Synthèse d'une poudre d'apatite phosphocalcique : CDHA 42

II.1.2.2. Synthèse d'une poudre d'apatite nanocristalline biomimétique : ANB 43

II.1.2.3. Synthèse d'une poudre de phosphate de calcium amorphe : ACP 43

II.1.3. Post carbonatation de la surface des poudres par échanges ioniques en solution 44

II.2. Caractérisation des poudres phosphocalciques carbonatées par synthèse directe 45

II.2.1. Étude de l'influence de la température de synthèse 45

II.2.1.1. Analyses par diffraction des rayons X 45

II.2.1.2. Analyses morphologiques : observations microscopiques 50

II.2.1.3. Mesure de densité et de surface spécifique 52

II.2.1.4. Analyses spectroscopiques 54

II.2.1.5. Analyses chimiques 66

II.2.1.6. Discussion 69

II.2.2. Étude de l'influence de la carbonatation 72

II.2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X 72

II.2.2.2. Analyses morphologiques : observations microscopiques 73

II.2.2.3. Mesures de densité et de surface spécifique 75

II.2.2.4. Analyses spectroscopiques 76

II.2.2.5. Etude de la teneur en carbonates 77

II.2.2.6. Détermination du rapport molaire Ca/P 78

II.2.2.7. Discussion 78

II.3. Caractérisation des poudres phosphocalciques post-carbonatées par échanges de surface. 81

II.3.1. Analyse par DRX 81

II.3.2. Analyses morphologiques des poudres synthétisées 82

II.3.3. Mesures de densité et de surface spécifique des poudres 84

BY-NC-ND

II.3.4. Analyses spectroscopiques 85
II.3.4.1. Caractérisation générale des spectres 85
II.3.4.2. Quantification des carbonates 86
II.3.4.3. Analyse du domaine 800-400 cm^{-1} 87
II.3.4.4. Étude des bandes carbonates 88
II.3.5. Analyses chimiques 90
II.3.6. Discussion 90
II.4. Conclusion 93
Chapitre III. Comportement thermique et consolidation basse température 96
III.1. Comportement thermique des poudres 96
III.1.1. Etude par diffraction des rayons X 96
III.1.1.1. Analyse de poudres calcinées 96
III.1.1.2. Analyses par DRX en température 98
III.1.2. Analyses thermiques 101
III.1.2.1. Poudres non carbonatées et post-carbonatées par échanges ioniques 101
III.1.2.2. Poudres carbonatées pendant la synthèse 106
III.1.3. Résumé 111
III.2. Consolidation des poudres à basse température par SPS 113
III.2.1. Etude de la densification des céramiques obtenues 114
III.2.1.1. Influence de la température de synthèse des poudres 116
III.2.1.2. Influence de la teneur en carbonates lors de la synthèse des poudres 117
III.2.1.3. Influence de la post carbonatation des poudres par échanges ioniques 118
III.2.1.4. Influence de la pression 119
III.2.2. Caractérisations physicochimiques 120
III.2.2.1. Influence de la température de synthèse 120
III.2.2.2. Influence de la teneur initiale en carbonates lors de la synthèse 123
III.2.2.3. Influence de la post carbonatation des poudres par échanges ioniques 126
III.2.2.4. Discussion 130
III.2.3. Caractérisation de la composition chimique des matériaux 131
III.2.3.1. Calcul du rapport molaire Ca/P après SPS 131

BY-NC-ND

III.2.3.2. Evaluation de la teneur en carbonates 131

III.2.3.3. Etude par spectroscopie Infrarouge des céramiques consolidées 134

III.2.4. Discussion 149

III.2.4.1. Bilan pour les différents composés 149

III.2.4.2. Mécanismes mis en jeu lors de la consolidation par SPS 152

III.2.5. Evaluation de la résistance mécanique 158

En résumé : 161

Conclusion générale 164

Références bibliographiques 168

Table des illustrations 181

BY-NC-ND

Introduction générale

BY-NC-ND

Introduction générale

Le tissu osseux est un organe biologique qui se renouvelle en permanence d'environ 10% par an. Cependant, suite à une lesion, ce processus naturel de régénération peut être insuffisant dans certaines situations, lorsque les pertes de substance osseuse sont importantes. Pour restaurer ces défauts osseux, la chirurgie utilise souvent des matériaux de substitution, d'origine naturelle ou synthétique. La partie minérale de l'os est assimilée à une apatite phosphocalcique poly-substituée lacunaire et peu cristallisée décrite par la formule chimique simplifiée suivante [1]: $Ca_{8,3}(PO_4)_{4,3}(CO_3)_{1,0}(HPO_4)_{0,7}(CO_3,OH)_{0,3}$.

Pour remplacer cette phase inorganique de l'os, l'hydroxyapatite phosphocalcique synthétique (HA) de composition chimique ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) et de structure cristalline très similaires à l'os est couramment utilisée. L'HA utilisée en tant qu'implant de substitution osseuse, est en effet biocompatible et permet de conduire la repousse osseuse à sa surface, à l'interface entre la céramique et l'os. Toutefois, ce matériau bioactif est trop faiblement résorbable en milieu biologique pour être adapté à une ostéointégration rapide de l'implant et pour favoriser la régénération osseuse.

Afin d'approcher la composition chimique de l'os minéral où les ions carbonate (CO_3^{2-}) sont présents entre 3 et 8% et d'accroître ainsi la résorbabilité du matériau, l'incorporation de ces ions dans la structure de l'HA a été étudiée dans de nombreux travaux. Les ions carbonate peuvent se substituer aux ions hydroxyde (substitution de type A) et aux ions phosphate (substitution de type B) de l'hydroxyapatite. Si la littérature indique que les propriétés biologiques des hydroxyapatites carbonatées semblent être supérieures à celles de l'HA, leur instabilité thermique est un inconvénient majeur. L'élaboration d'implants céramiques est rendue délicate car la décomposition des apatites carbonatées apparaît dès 450°C sous air, c'est-à-dire avant d'atteindre les températures permettant de consolider et de densifier ces matériaux par frittage.

Des solutions permettant de fritter ces apatites carbonatées à haute température ont été trouvées au cours de la décénie précédente. L'utilisation d'atmosphère contrôlée en pression de gaz CO_2 et H_2O permet de déplacer l'équilibre de décarbonatation vers les plus hautes températures et offre la possibilité de fritter des pièces entre 800°C et 1000°C en fonction de la teneur du matériau en carbonates [2,3]. Les pièces obtenues sont néanmoins hautement cristallines contrairement à l'os minéral naturel qui est peu cristallisé.

Afin de s'affranchir de la décomposition du matériau à haute température et de préserver une structure faiblement cristallisée plus favorable à la bioréactivité du matériau, la consolidation des apatites carbonatées à basse température est envisagée (< 400°C).

BY-NC-ND

Des poudres d'apatite nanocristalline biomimétique (non carbonatées), constituées de nanocristaux d'apatite peu cristallisées et entourés d'une couche phosphocalcique hydratée non apatitique ont été étudiées dans l'optique d'approcher les propriétés physico-chimiques du minéral osseux naturel. Les espèces ioniques présentes dans cette couche hydratée sont caratérisées par une importante mobilité qui favorise la bioactivité du matériau, lui conférant des caractéristiques physico-chimiques et une réactivité similaire à celle de la phase minérale de l'os [4–6]. Cependant il n'est pas possible de fritter ce type d'apatite à haute température en conservant les propriétés du matériau. Un tel traitement conduirait à la disparition de la couche hydratée de surface et à une forte augmentation de cristallinité. C'est pourquoi le frittage de ces apatites à basse température (< 400°C) a été étudié. L'efficacité du frittage flash par Spark Plasma Sintering (SPS) à basse température (150°C) a donc été démontré [7–9]. Les matériaux céramiques ainsi élaborés conservent ces propriétés dont la faible cristallinité et la présence d'une couche hydratée.

La présente étude se situe dans ce contexte. L'objectif est de consolider à basse température des apatites carbonatées de composition mimant celle de la phase minérale de l'os en préservant leur faible cristallinité afin d'accroître les propriétés biologiques des biomatériaux céramiques de réparation osseuse. Des poudres de phosphate de calcium carbonatées ont été préparées dans différentes conditions et leurs propriétés physicochimiques étudiées. Elles ont ensuite été traitées par SPS à basse température en s'attachant à comprendre les différents processus et évolutions physico-chimiques mis en jeu lors de la consolidation de céramiques.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré aux rappels bibliographiques. La composition du tissu osseux, les mécanismes de remodelage osseux ainsi que les caractéristiques d'un substitut osseux y sont détaillés. Puis, l'hydroxyapatite (HA) est présentée. Les caractéristiques et les propriétés des apatites carbonatées sont ensuite détaillées ainsi que celles des apatites nanocristallines biomimétiques et des phosphates de calcium amorphes, également utilisés dans ces travaux. La fin de ce chapitre se concentre sur les résultats des études précédemment réalisées sur le frittage des apatites carbonatées à haute température et sur la consolidation à basse température des apatites nanocristallines biomimétiques.

Le chapitre II est dédié à la synthèse et la caractérisation des poudres de phosphates de calcium carbonatés. Les différentes voies de synthèse utilisées sont tout d'abord exposées. Puis, les différentes poudres préparées sont caractérisées. Leur structure, leur morphologie et leur composition chimique sont déterminées. Une première partie étudie l'influence de la température de synthèse et une seconde celle de la quantité de carbonates initialement introduits lors de la synthèse. Une troisième partie est focalisée sur une autre voie de carbonatation au cours de laquelle les carbonates sont introduits par échange de surface après la synthèse sur des poudres de phosphate de calcium non carbonaté.

BY-NC-ND

Le chapitre III s'intéresse aux aspects thermiques. Dans un premier temps, le comportement thermique des poudres est détaillé. Dans un second temps, le frittage des poudres par SPS à basse température est étudié. Une attention particulière est portée aux différentes caractéristiques physico-chimiques des céramiques élaborées. L'objectif est d'une part de préciser la structure et la composition chimique des matériaux et d'autre part, de conforter et compléter les hypothèses émises lors de précédents travaux sur la consolidation à basse température d'apatites non carbonatées pour expliquer les phénomènes intervenant lors de la consolidation des céramiques d'apatites carbonatées.

BY-NC-ND

Chapitre I :
Revue bibliographique

BY-NC-ND

Chapitre I. Revue bibliographique

I.1. Matériaux pour le comblement osseux

I.1.1. Le tissu osseux

I.1.1.1. Structure et composition du tissu osseux

L'os naturel, considéré comme un matériau composite, est constitué de cellules et d'une matrice extracellulaire. Cette dernière est composée de fibres de collagène intégrées à une structure minérale. L'os présente deux types d'architectures différentes : l'os cortical (compact) et l'os trabéculaire (spongieux). L'os trabéculaire, composant la partie interne de l'os, soit 20% en masse du squelette adulte, est situé sous la partie corticale constituée de lamelles osseuses. Il se distingue par sa grande porosité (30 à 90%) qui offre une grande surface d'échanges métaboliques grâce à sa porosité. L'os cortical, composant la partie externe de l'os soit 80% en masse du squelette adulte, caractérisé par sa rigidité et sa structure dense (5 à 30% de porosité), est responsable de la bonne résistance mécanique de l'os. Sa structure, représentée en Figure 1, met en évidence sa microstructure composée d'unités structurales élémentaires organisées en lamelles circulaires disposées autour de vaisseaux sanguins formant des ostéons orientés de façon longitudinale.

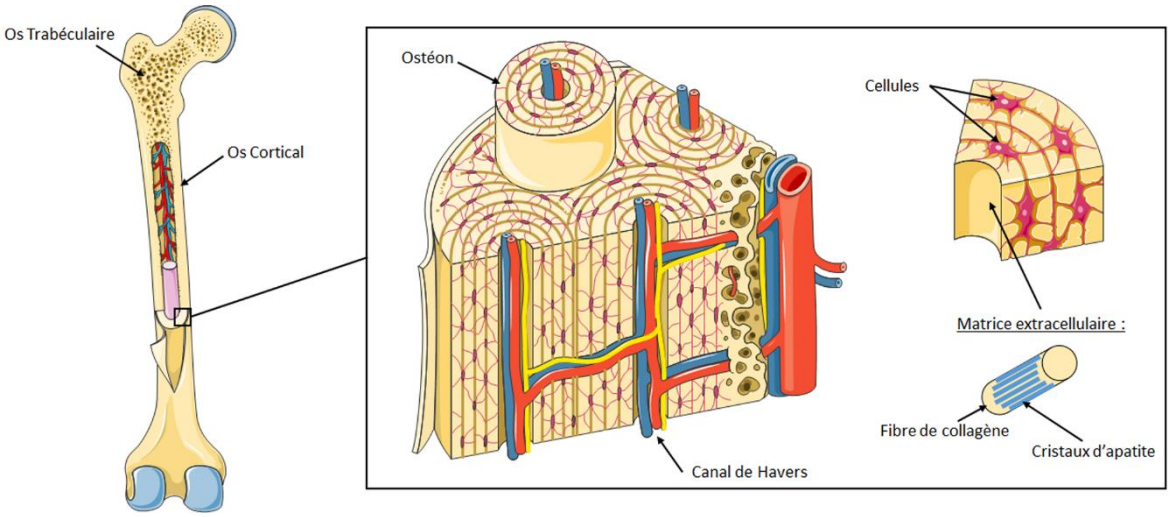


Figure 1 : Représentation schématique de l'os à différentes échelles, d'après Servier Medical Art (site web : http://smart.servier.com/)

✓ ***Composition et structure de la partie minérale de l'os***

La partie minérale de l'os, constituant 60% massique du tissu osseux constituée de plaquettes de formes irrégulières et nanométriques (30 à 45 nm pour 5 nm d'épaisseur) est une apatite phosphocalcique [10,11]. Cette apatite est faiblement cristallisée dans le cas de l'os, comme en témoigne le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) visible en Figure 2.

BY-NC-ND

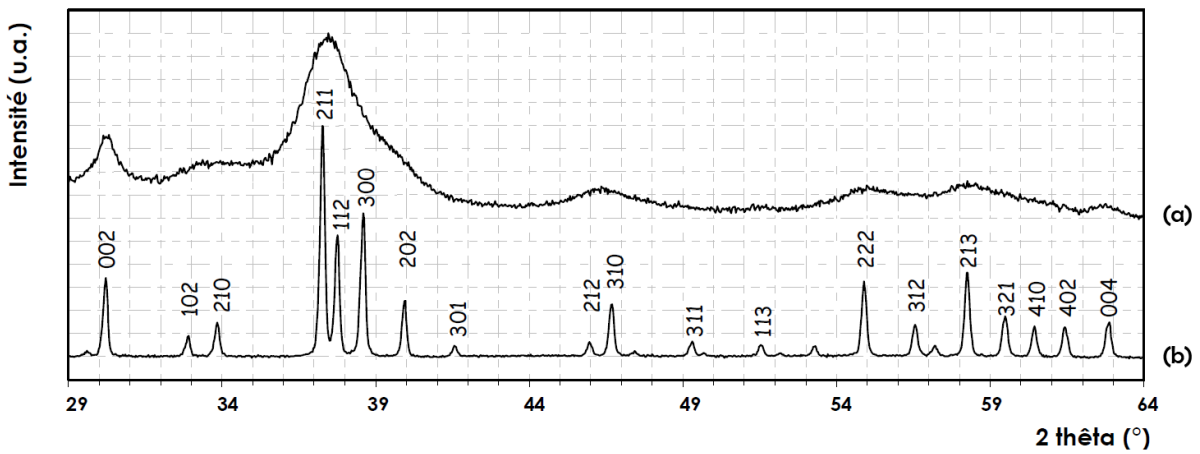


Figure 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X du minéral osseux de rat âgé d'1 mois (a) et de l'hydroxyapatite (b). [9]

Elle est poly-substituée et non-stœchiométrique par rapport à l'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Le rapport atomique Ca/P est donc différent de celui de l'hydroxyapatite stœchiométrique (Ca/P = 10/6 = 1,667). La littérature rapporte que la phase inorganique de l'os contient de nombreux éléments comme le montre le Tableau 1. L'ion carbonate CO_3^{2-}, qui se substitue soit aux ions hydroxyde OH^- ou soit aux ions phosphate PO_4^{3-}, est, avec l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-}, l'un des ions substitués prépondérants. Il représente 3% à 8% massiques de la partie minérale de l'os selon Legros *et al.* [1]. On retrouve également de nombreux autres ions mais en quantités plus faibles. C'est le cas de certains éléments mineurs tels que le sodium, le magnésium ou encore le chlore, en quantités variables dans la structure, alors que d'autres comme le fluor, le strontium ou le fer ne sont présents qu'à l'état de traces. Par ailleurs, de nombreuses études portant sur l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du minéral osseux, renseignent sur la nature des environnements chimiques présents dans la partie inorganique de l'os. Elles ont mis en évidence l'existence d'environnements ioniques, phosphocalciques principalement, ne faisant pas partie de la structure cristalline de l'apatite osseuse, qualifiés d'environnements non apatitiques [12–16]. Enfin des recherches plus récentes ont démontré que les nanocristaux de ce minéral présentaient une couche hydratée phosphocalcique en surface où sont présents ces environnements non apatitiques [5].

Legros *et al.* [1] a proposé une formule générale de la phase inorganique de l'os (eq I.1) obtenue à partir de l'os périostique animal :

$$Ca_{8,3}\square_{1,7}(PO_4)_{4,3}(HPO_4,CO_3)_{1,7}(OH,CO_3)_{0,3}\square_{1,7} \quad \textit{où } \square \textit{ représente les lacunes} \quad \textit{(eq I.1)}$$

Or, depuis, des études ont indiqué que la composition de l'os humain différait de celle de l'animal. Ainsi, Combes *et al.* [17] proposent la formule (eq I.2), sans distinguer la présence d'une couche hydratée en surface des cristaux. Cette formule est établie à partir de la composition chimique du minéral osseux selon le modèle simplifié d'une apatite déficitaire en calcium [18], sans tenir compte de la teneur en sodium, présent en quantité non négligeable :

BY-NC-ND

$$Ca_{8,1}Mg_{0,2}\square_{1,7}(PO_4)_{4,3}(HPO_4)_{0,5}(CO_3)_{1,2}(OH)_{0,3}\square_{1,7} \qquad (eq\ I.2)$$

La capacité de l'apatite biologique à accepter des substitutions entraine la formation de lacunes, qui augmentent la solubilité du tissu osseux [19]. On rappellera aussi que la composition chimique du tissu minéral osseux évolue avec le vieillissement : la proportion de carbonates augmente alors que la quantité d'espèces chimiques non apatitiques et d'ions hydrogénophosphate décroit avec l'âge [18,20].

Eléments majeurs (%$_{massique}$)		***Eléments mineurs (%$_{massique}$)***		***Certains des éléments à l'état de traces (ppm)***	
Éléments/ions	Composition de l'Os	**Éléments/ions**	Composition de l'Os	**Éléments/ions**	Composition de l'Os
Ca	25,4	**Cl**	0,13	**Al**	29
P	11,6	**K**	0,0047	**F**	400
C (total)	16,7	**Mg**	0,27	**Fe**	76
CO_3	5,6	**Na**	0,53	**Sr**	70
N	4,9	**S**	0,08	**Zn**	205
Rapport molaire Ca/P : 1,69					

Tableau 1 : Composition chimique en pourcentages massiques du minéral osseux (Résultats tirés de l'analyse de tissus humain séchés) [17] d'après [21] .

I.1.1.2. Remodelage osseux

Le tissu osseux présente la particularité d'être renouvelé tout au long de la vie. Les cellules qui constituent l'os sont responsables de ce remodelage osseux. Cela permet notamment de réparer des microtraumatismes subis par ce tissu, de lutter contre la dégénérescence osseuse, et enfin d'adapter l'os en termes de composition chimique et de résistance mécanique en fonction des sollicitations mécaniques auxquelles il est soumis. Deux types de cellules participent à ce remodelage osseux : les cellules **ostéoclastes** qui ont pour rôle de résorber la matrice osseuse et les cellules **ostéoblastes** qui interviennent dans la formation de l'os. La Figure 3 représente les différentes étapes du remodelage osseux.

La première phase est la phase de **résorption**. Les cellules pré-ostéoclastiques fusionnent en ostéoclastes qui vont se déposer dans un défaut de matrice osseuse et résorber l'os par dégradation de la matrice organique et dissolution de la phase inorganique. La phase qui suit est la phase **d'inversion du processus**. Les ostéoclastes qui viennent de résorber une partie du tissu osseux se détachent. Ils sont remplacés par des cellules appelées macrophages qui nettoient les défauts osseux restant. Des facteurs de croissance sont également libérés pour attirer les cellules pré-ostéoblastiques et favoriser leur différenciation en ostéoblastes. Ensuite intervient la phase de **formation** où les ostéoblastes comblent la cavité creusée par les ostéoclastes en formant une nouvelle matrice organique appelée ostéoïde qui est par la suite minéralisée. Dans cette étape, certains ostéoblastes sont « emmurés » dans l'os nouvellement formé et deviennent des ostéocytes. Enfin, la phase de **quiescence** termine ce processus, c'est une étape de minéralisation secondaire où il y a accumulation de minéral dans la matrice osseuse.

BY-NC-ND

Des cellules bordantes sont finalement placées dans un état latent qui peut durer plusieurs années. Elles recouvrent la surface du nouvel os, empêchant les ostéoclastes d'y accéder et de le résorber.

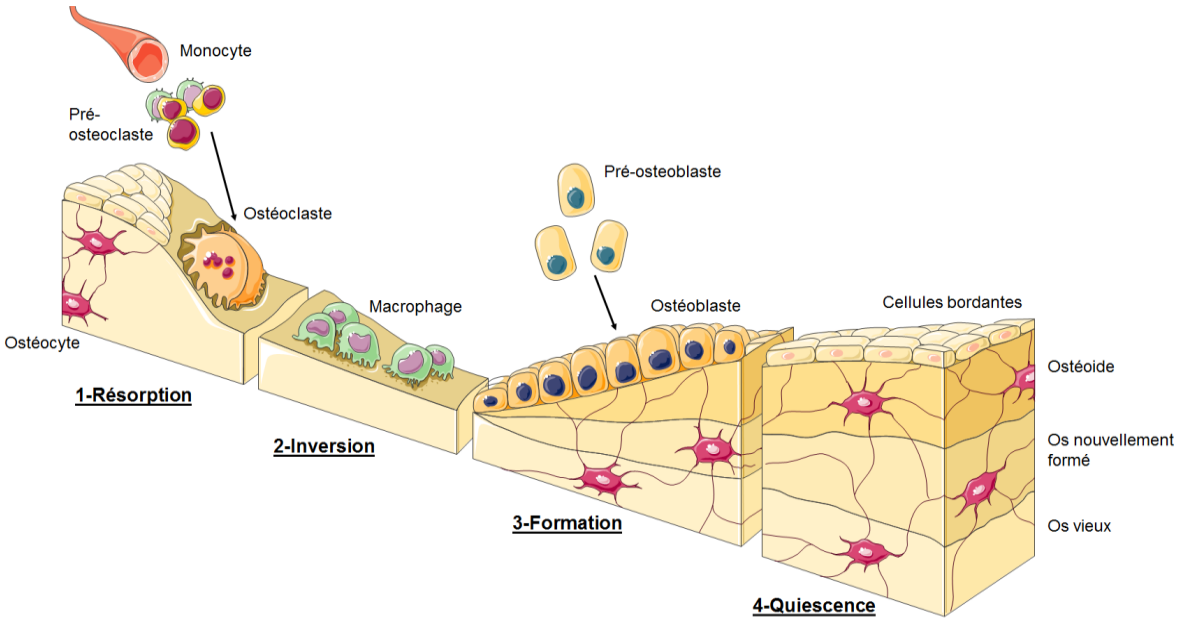


Figure 3 : Représentation schématique des différentes étapes du remodelage osseux, d'après Servier Medical Art (site web : http://smart.servier.com/)

I.1.2. Les biomatériaux pour le comblement osseux et leurs caractéristiques

La Société Européenne des Biomatériaux a défini le biomatériau comme étant : « Un matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, qu'il participe à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle ». Malgré les mécanismes de remodelage osseux présentés précédemment, il arrive dans certaines conditions, liées à des pertes osseuses, résultant de maladies ou d'importantes fractures, que la réparation de l'os ne puisse se faire seule. Ainsi, depuis très longtemps, l'humanité a cherché des solutions afin de pallier aux lésions osseuses. Les recherches historiques et archéologiques ont mis évidence que dès la Préhistoire, l'être humain utilisait des matériaux d'origine naturelle telle que du bois, des coquillages, des os humains ou animaux pour faire des substituts dentaires et/ou osseux. Depuis, des alternatives plus fructueuses ont eu lieu [22–25] avec tout d'abord la première **xénogreffe**, c'est-à-dire une greffe d'os d'origine animale à partir d'un crane de chien, par l'allemand Job-Van Meek'ren en 1668. Ce type de greffe est néanmoins problématique d'un point de vue compatibilité entre les tissus de deux espèces. Par la suite, le premier succès pour une **autogreffe** où le greffon provient directement du même patient est attribué à Van Merren en 1810. Dans ce cas, la greffe est uniquement possible pour de petites quantités de substance. Si le volume à combler est trop important, d'autres solutions doivent être considérées. Enfin, en 1865 eut lieu la première **allogreffe** par Ollier, dans ce cas le greffon provient d'un individu différent (donneur) du patient lui-même (receveur). Cependant, en raison de divers problèmes dûs, d'une part à la morbidité des prélèvements et, d'autre

BY-NC-ND

part aux risques potentiels infectieux et immunologiques que présentent ces greffes, d'autres alternatives de greffes osseuses ont été recherchées. Aujourd'hui, de nombreux matériaux sont utilisés en tant que substituts osseux. On retrouve des polymères (polyméthacrylate de méthyle PMMA, polyéthylène PE, …), des métaux (alliages en titane TA6V, …) et des céramiques (alumine Al_2O_3, bioverres, phosphates de calcium (CaP) avec parmi eux l'hydroxyapatite (HA)).

Un substitut osseux doit répondre à un certain nombre de critères. Idéalement, il devra être :

- ✓ ***Biocompatible et non toxique***

Le matériau doit être accepté par le système immunitaire du patient afin d'éviter des inflammations et des rejets. Une attention particulière devra être portée sur l'absence de toxicité du matériau implanté à court terme mais aussi à long terme où les produits secondaires issus de la dégradation du matériau devront également être non toxiques.

- ✓ ***Bioactif***

Le matériau doit avoir la capacité de générer, par une succession de réactions de surface, une liaison intime à l'interface entre le matériau et le tissu receveur. Cette aptitude est en opposition à la bio inertie où le matériau n'initiera pas de réponse lorsqu'il sera introduit dans le tissu biologique [26,27]. Dans le cas des substituts osseux, ce phénomène de bioactivité se manifeste par la formation d'une couche de phosphate de calcium analogue au minéral osseux en termes de structure et composition chimique sur la surface de l'implant. On parlera alors d'ostéointegration, généralement définie comme la faculté de ce matériau à adhérer à la surface du tissu osseux receveur sans qu'il y ait formation d'une couche de tissus fibreux à l'interface matériau vivant.

- ✓ ***Biorésorbable***

Un matériau est qualifié de biorésorbable lorsqu'il peut être décomposé naturellement par l'organisme dans lequel il est implanté, sans nécessiter d'aide extérieure pour son élimination (mécanique, chimique, …). Etant donné que l'implant est amené à disparaitre au profit d'un os néoformé grâce à l'activité cellulaire, enzymatique, bactérienne ou virale, la résorbabilité est un paramètre clef à maîtriser pour aboutir à la disparition adaptée du substitut. La vitesse de résorption doit alors être contrôlée afin d'avoir une résorption concomitante avec la génération de tissu osseux néoformé.

- ✓ ***Ostéoconducteur, ostéoinducteur et ostéoformateur***

Le matériau, s'il est ostéoconducteur, doit pouvoir recevoir la repousse osseuse, par colonisation cellulaire et vasculaire à partir de l'os « hôte » au contact du matériau implanté. Pour être qualifié d'ostéoinducteur, il faut qu'il soit capable d'induire une différenciation cellulaire afin d'assembler une matrice osseuse minéralisable. Enfin, si le matériau permet l'ensemble des phénomènes physiologiques

BY-NC-ND

contribuant à la croissance osseuse, au remodelage osseux et à la réparation des lésions osseuses, de se produire, on dit de lui qu'il est ostéoformateur.

- ✓ ***Autres paramètres***

D'autres paramètres clefs sont également à prendre en compte pour la réalisation d'un substitut osseux. En effet, il doit être suffisament stable mécaniquement afin d'une part, de répondre aux sollicitations mécaniques, qui sont dépendantes de l'application visée, et d'autre part de favoriser l'ostéointegration de l'implant en stimulant mécaniquement le tissu osseux grâce à une bonne répartition des contraintes entre l'implant et l'os.

En outre, il est essentiel de contrôler la porosité de l'implant, c'est-à-dire la taille des pores et les interconnections entre ceux-ci, afin de permettre la colonisation cellulaire et tissulaire de l'implant ainsi que sa vascularisation.

I.2. Les céramiques phosphocalciques

De nos jours, grâce à des connaissances plus approfondies sur la structure et la composition de l'os, les matériaux les mieux adaptés sont proposés. Parmi les biomatériaux utilisés en tant que substituts osseux, les céramiques phosphocalciques présentent un attrait particulier en raison de leur composition chimique proche de celle de la phase minérale osseuse. Ces matériaux sont utilisés depuis une centaine d'année, la première implantation du phosphate tricalcique (TCP) ayant eu lieu en 1920 par Albee et Morrison [28].

Les phosphates de calcium existent sous de nombreuses phases comme en témoigne le diagramme de phases CaO-P_2O_5 en présence d'eau en Figure 4.

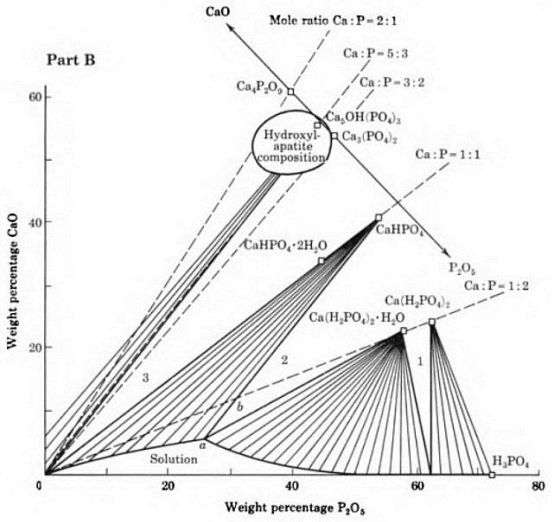


Figure 4 : Diagramme d'équilibre de phases du système CaO-P_2O_5-H_2O illustrant les relations conduisant aux compositions des phosphates de calcium stables [29,30]

BY-NC-ND

Ils peuvent être séparés en deux groupes distincts : les orthophosphates de calcium et le pyrophosphate de calcium $Ca_2P_2O_7$. Les orthophosphates de calcium (Tableau 2) possèdent un ou plusieurs groupements PO_4^{3-} dans leur structure. Ce sont des sels de l'acide phosphorique H_3PO_4 qui peuvent former des composés contenant les ions $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} par neutralisation de l'acide par l'oxyde de calcium CaO. On dit d'eux qu'ils sont mixtes s'ils possèdent plusieurs types d'ions orthophosphate comme, par exemple, l'apatite déficitaire en calcium (CDHA) qui présente dans sa structure des ions phosphate PO_4^{3-} et hydrogénophosphate HPO_4^{2-} [31].

Le Tableau 2 regroupe les différents orthophosphates de calcium existants ainsi que leur rapport molaire Ca/P et leur solubilité à 25°C en milieu aqueux [32]. Ces deux paramètres sont des caractéristiques clés de ces matériaux.

Composé	Abréviation	Formule Chimique	Ratio Ca/P	Solubilité ($g.l^{-1}$)
Phosphate monocalcique monohydraté	MCPM	$Ca(H_2PO_4)_2, 2H_2O$	0,50	~ 18
Phosphate monocalcique anhydre	MCPA	$Ca(H_2PO_4)_2$	0,50	~ 17
Diphosphate de dicalcium dihydraté, brushite	DCPD	$CaHPO_4, 2H_2O$	1,00	~ 0,088
Diphosphate de dicalcium anhydre, monétite	DCPA	$CaHPO_4$	1,00	~ 0,048
Phosphate octacalcique	OCP	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4, 5H_2O$	1,33	~ 0,0081
Phosphate tricalcique α	α-TCP	$\alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2$	1,50	~ 0,0025
Phosphate tricalcique β	β-TCP	$\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2$	1,50	~ 0,0005
Phosphate de calcium amorphe	ACP	$Ca_xH_y(PO_4)_z, nH_2O$, $n = 3 – 4,5$	1,2 – 2,2	*
Hydroxyapatite déficitaire en calcium	CDHA	$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$	1,5 – 1,67	~ 0,0094
Hydroxyapatite	HA	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	~ 0,0003
Fluoroapatite	FA	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,67	~ 0,0002
Phosphate tetracalcique	TTCP	$Ca_4(PO_4)_2O$	2,0	~ 0,0007

* Ne peut être mesuré précisément pour les ACP.

Tableau 2 : Les différents orthophosphates de calcium existants, leur abréviation anglaise , leur composition chimique et leur solubilité à 25°C [32,33]

Le rapport molaire Ca/P, plus ou moins proche de celui du minéral osseux (égale à 1,38 d'après l'eq I.1 ou égal à 1,69 d'après l'eq I.2) , influe au même titre que la solubilité sur la résorbabilité in vivo de l'implant. Cependant, ces deux paramètres ne sont pas suffisants pour prédire la vitesse de résorption du matériau considéré. Il faut encore prendre en compte l'état de surface du matériau, c'est-à-dire sa surface spécifique liée à sa porosité ouverte mais également la température, le pH et les concentrations ioniques du fluide biologique [34]. Une échelle de la vitesse de dégradation proposée à pH = 7,0 à partir des isothermes de solubilité des phosphates de calcium en milieu aqueux a été proposée par Bohner :

BY-NC-ND

MCPM > TTCP ≈ α-TCP > DCPD > DCPA > OCP > α-TCP > CDHA > HA [35]. De cette façon, il est possible d'utiliser ces phosphates de calcium selon leur vitesse de résorption pressentie en fonction de l'application utilisée.

Par la suite, ne seront présentés que les matériaux qui interviennent dans cette étude, c'est-à-dire l'hydroxyapatite, les apatites carbonatées, les apatites nanocristallines et les phosphates de calcium amorphes.

I.2.1. Les apatites phosphocalciques

I.2.1.1. L'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique

Le terme **apatite** regroupe les composés de structure généralement hexagonale de composition variée dont la formule générique est ($Me_5(XO_4)_3Y$) où Me désigne un cation métallique divalent, XO_4 un anion trivalent et Y un anion monovalent. Ces matériaux ont été décrits par Werner en 1786 qui leur a donné le nom d'apatites provenant du grec ἀπαταω (apatan) signifiant tromper, en raison de la fréquente confusion de ces minéraux avec des pierres précieuses (améthystes). L'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique (HA), de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, est à l'heure actuelle le phosphate de calcium le plus utilisé en tant que substitut osseux grâce d'une part à son faible coût de production industrielle et d'autre part à sa structure cristalline et à sa formule chimique proche de celle de la partie inorganique de l'os. Malgré sa biocompatibilité, le comportement de l'HA en milieu biologique, c'est-à-dire sa réponse bioactive face au tissu vivant est relativement éloignée de celle de l'os minéral. En effet, comme l'indique le Tableau 2, l'hydroxyapatite est, avec la fluoroapatite, l'un des phosphates de calcium ayant la solubilité la plus faible. Elle sera donc peu résorbable ; l'ostéointégration de ce matériau étant très faible, il ne convient pas à des applications pour lesquelles une résorption est souhaitée [36,37]. C'est la raison pour laquelle des travaux se sont penchés sur les céramiques composites HA/β-TCP afin d'allier la bonne résistance mécanique de l'HA avec la bonne solubilité du phosphate tricalcique β-TCP [38,39]. Ces systèmes biphasés (BCP pour Biphasic Calcium Phosphates) sont aujourd'hui également utilisés comme implants de substitution osseuse.

La structure cristalline de l'hydroxyapatite phosphocalcique, dont la représentation schématique est visible en Figure 5, est une structure hexagonale dont le groupe d'espace est $P6_3/m$ (n°176). Ses paramètres de maille sont les suivants : a = 9,418 Å, c = 6,884 Å selon sa fiche PDF (Powder Diffraction File) n°00-009-432 de la basse ICDD (International Center of Diffraction Data). Cette structure est composée d'un empilement de tétraèdres PO_4 qui composent le squelette de la structure apatitique [40]. Cet empilement forme deux types de tunnels perpendiculaires au plan (001) indiqués sur la Figure 5. Le premier est occupé par quatre atomes de calcium et est centré sur les axes ternaires de la structure. Le second type de tunnels est délimité par six atomes de calcium, et centré sur les ions OH^-.

BY-NC-ND

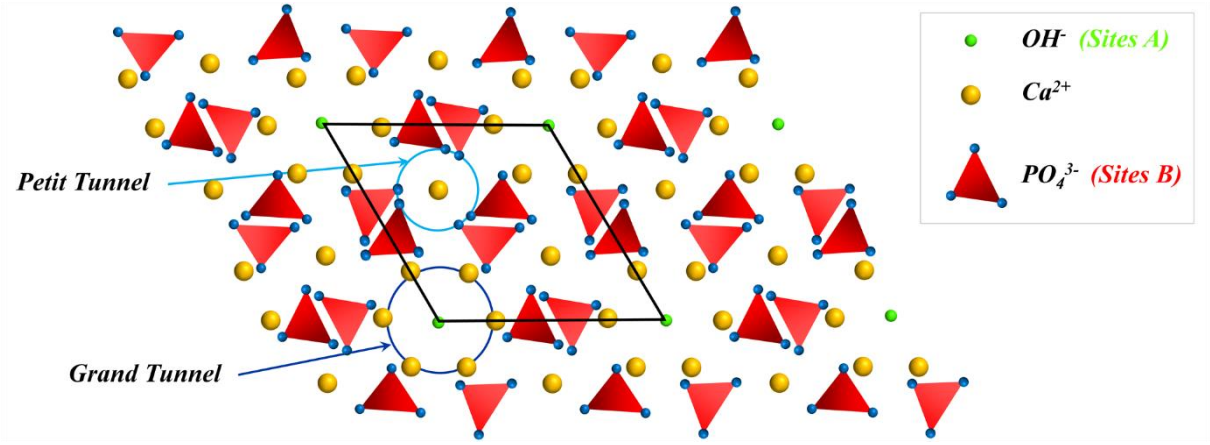


Figure 5 : Représentation de la structure cristalline de l'hydroxyapatite HA : projection sur le plan (001)

Cette structure cristalline peut accepter des substitutions ioniques. Des cations métalliques pourront alors être substitués à la place du calcium. Des anions monovalents ou bivalents comme les carbonates CO_3^{2-} ou le fluor F^- peuvent aussi se retrouver substitués aux hydroxydes en sites A, ions fortement mobiles en raison de la taille des grands tunnels. Enfin, des anions, bi-, tri- ou quadrivalents peuvent être substitués aux tétraèdres de phosphates en sites B. Lorsque ces substitutions se font par des ions de charges et tailles différentes, elles vont généralement se traduire par l'apparition de lacunes en sites cationique et/ou dans les tunnels à la place des ions OH^- pour assurer l'électroneutralité du matériau [41]. Cela amène à la formulation d'apatites non stœchiométriques, cette différence de stœchiométrie entrainant une modification des propriétés physicochimiques du matériau, notamment [3,42] :

- Une diminution de l'état de cristallinité avec l'augmentation de l'écart à la stœchiométrie par rapport à l'HA.
- Une augmentation de la solubilité avec l'apparition de lacunes.
- Une modification de la stabilité thermique.

L'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique, actuellement utilisée dans de nombreuses applications en chirurgie osseuse, est biocompatible et ostéoconductrice, cependant c'est un matériau peu résorbable [43]. C'est la raison pour laquelle de nombreux chercheurs se sont intéressés aux substitutions ioniques de ce matériau, par des carbonates notamment, dans le but d'améliorer la réponse biologique des apatites.

I.2.1.2. Les apatites phosphocalciques carbonatées

Le minéral osseux est une apatite phosphocalcique non stœchiométrique polysubstituée comme l'a rappelé le paragraphe I.1.1.1. Il existe une multitude de substitutions mais la présente étude se focalise sur la substitution par les carbonates dans les apatites. En effet, la littérature a mis en évidence la présence prépondérante des ions carbonate dans l'apatite naturelle osseuse. De ce fait, les apatites carbonatées sont envisagées en tant que substituts osseux dans le futur.

BY-NC-ND

I.2.1.2.1. Substitutions

Les ions carbonate CO_3^{2-} peuvent se substituer en deux types de sites au sein de la structure de l'hydroxyapatite phosphocalcique [44].

En **site A**, ils prendront la place des groupements hydroxydes OH^- dans les grands tunnels apatitiques. L'apatite formée sera alors une apatite phosphocalcique carbonatée de **type A** que l'on appellera par la suite **C_AHA** [45]. Sa formule chimique est la suivante :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2y}(CO_3)_y\square_y \qquad (eq\ I.3)$$

où y ($0 \leq y \leq 1$) indique la quantité d'ions carbonate substitués dans la structure. Le symbole □ représente les lacunes d'ions hydroxyde générées par cette substitution. Elle entraine par ailleurs un changement du volume de la maille cristalline. Ces modifications ont été montrées pour la première fois par LeGeros [46]. Depuis, ces observations ont été affinées et il s'avère que le remplacement des ions hydroxyde par des ions carbonate engendre une contraction de la maille hexagonale dans la direction *c* et génère son expansion le long de la direction *a*. En outre, passé une certaine valeur du taux de substitution ($y \geq 0{,}84 - 0{,}9$), la structure cristalline passe d'hexagonale à monoclinique et son groupe d'espace devient P*b* avec a = 9,557 Å, $b \approx 2a$ et c = 6,872 Å [45,47,48].

Les carbonates peuvent également se substituer aux tétraèdres de phosphates dans les **sites B**. Ce matériau sera alors une apatite phosphocalcique carbonatée de **type B** qui sera notée **C_BHA**. Sa formule chimique simplifiée proposée par Labarthe *et al.* [49] est la suivante :

$$Ca_{10-x}\square_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x}\square_x \qquad (eq\ I.4)$$

avec x ($0 \leq x \leq 2$), la quantité de carbonates substituée aux phosphates. Néanmoins, les quantités de calcium et d'hydroxydes mesurées expérimentalement ne coïncidant pas avec cette formule, Labarthe *et al.* proposa une seconde formule (eq I.5) [49].

$$Ca_{10-x+u}\square_{x-u}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x+2u}\square_{x-2u} \qquad (eq\ I.5)$$

où x ($0 \leq x \leq 2$) est la quantité de carbonates substitués aux phosphates et u ($0 \leq 2u \leq x$) admet le comblement de certaines des lacunes par le couple [Ca, $(OH)_2$]. Malgré d'autres modèles existants [3,50], c'est cette formule qui est aujourd'hui utilisée pour désigner les apatites carbonatées de type B pures sans substitution du calcium par d'autres cations [3,48]. Similairement aux C_AHA, la carbonatation en site B entraine un changement des paramètres de maille. Dans ce cas, selon Landi *et al.*, le paramètre *c* augmente légèrement avec cette substitution. Par ailleurs, LeGeros *et al.* ont observé que le paramètre *a* diminue avec l'insertion de carbonates en site B, ces ions étant de plus petite taille que les phosphates [46,51].

Enfin, il existe un troisième type d'apatite carbonatée résultant de la combinaison des deux substitutions évoquées précédemment. On parlera de substitution mixte de **type AB**, les matériaux de ce type seront par la suite désignés par l'acronyme **C_{AB}HA**. La partie inorganique de l'os présente les

BY-NC-ND

deux sortes de substitutions, elle est donc considérée comme une apatite polysubstituée dont la carbonatation est de type AB [48,50]. En combinant les formules des équations (eq I.4) et (eq I.5), Lafon propose la formule suivante pour les décrire :

$$Ca_{10-x+u}\square_{x-u}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x+2u-2y}(CO_3)_y\square_{x-2u-y} \qquad (eq\ I.6)$$

avec : ($0 \leq x \leq 2$), ($0 \leq 2u \leq x$) et ($0 \leq y \leq 2\text{-}x+2u$).

On peut toutefois retrouver une formule simplifiée de type :

$$Ca_{10-x}\square_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x-2y}(CO_3)_y\square_{x-y} \qquad (eq\ I.7)$$

où ($0 \leq x \leq 2$) et ($0 \leq y \leq 2\text{-}x$).

L'ajout de ces ions carbonate dans la structure de l'HA offre la possibilité d'approcher la composition chimique de l'os. Ces substitutions permettraient alors d'améliorer les performances biologiques du biomatériau.

I.2.1.2.2. Intérêts biologiques des apatites carbonatées

Des études comparatives ont été menées pour observer la dissolution des apatites carbonatées en milieu acide pour simuler l'activité des ostéoclastes ou dans du milieu physiologique simulé (SBF pour Simulated Body Fluid). Doi *et al.* ont démontré qu'une apatite carbonatée à 6% en masse se dissolvait bien plus rapidement que l'hydroxyapatite en milieu acide (pH = 5). Le stade de décomposition de l'apatite carbonatée atteint après 30 secondes d'imprégnation en milieu acide ne l'est qu'au bout de 3,8 jours par l'hydroxyapatite stœchiométrique. Les auteurs soulignent cependant que cette apatite carbonatée se dissous 10 fois plus lentement que le minéral osseux (fémur bovin) [37]. Tadic *et al.* ont poussé ce type d'étude plus loin en comparant l'état de cristallinité des phosphates de calcium carbonatés. Ils ont ainsi comparé un phosphate de calcium amorphe (ACP) carbonaté et une apatite nanocristalline carbonatée contenant 3 à 5% en masse de carbonate à de l'HA notamment. Après immersion des matériaux pendant 72h en milieu acide (pH = 4,4), ils ont mesuré la masse relative de matériau restant. L'étude montre que l'ACP carbonaté est le plus dissous : 62,5% de masse restante contre 75,5% de masse pour l'apatite nanocristalline carbonatée et 94,4% pour l'hydroxyapatite. Toutefois, la cristallinité, la taille des grains et la surface spécifique de ces matériaux étant différentes, il est difficile d'isoler l'influence de chaque paramètre de l'influence de la teneur en carbonates des poudres [52]. Bang *et al.* [53] ont de leur côté étudié le relargage des ions des phosphates de calcium en milieu physiologique simulé. Ils rapportent que les résultats de relargage du calcium qu'ils obtiennent pour les apatites carbonatées sont plus importants que ceux obtenus par Gu *et al.* [54] dans le cas de l'hydroxyapatite stœchiométrique. Or les valeurs numériques trouvées dans les publications ne semblent pas correspondre aux conclusions données par Bang *et al.* (approximativement 2,3 $mmol.L^{-1}$ de Ca relargué pour l'HA contre 0,6 $mmol.L^{-1}$ pour la CHA à 7 jours) et les masses de céramiques étudiées étant non fournies dans les deux cas, il est en réalité difficile de conclure.

BY-NC-ND

Les études *in vitro* de ces céramiques ont montré que si dans l'ensemble les résultats semblent prometteurs, ceux-ci peuvent différer d'une étude à l'autre. Les tests de viabilité réalisés par Melville *et al.* à l'aide de cellules souches embryonnaires de souris sur des apatites carbonatées de 2,5% à 5% massique démontrent que ces matériaux sont viables (viabilité > 95%). Ils révèlent aussi une légère diminution du nombre de cellules mortes avec l'accroissement de la teneur en carbonates mais ces différences n'étant pas significatives les auteurs en déduisent que la réponse biologique reste identique quelle que soit la teneur en carbonates [55]. Par ailleurs, Adams *et al.* ont démontré une meilleure différenciation de cellules MG63 d'origine humaine au bout d'un temps très court (24h) lorsque le matériau est plus faiblement carbonaté (3,88% massique). En revanche, la prolifération cellulaire est plus importante lorsque la composition massique en carbonates passe de 3,88% à 5,82%, ce qui implique que plus de cellules seront capables de se différencier au bout d'un temps plus long [56].

La culture de pré-ostéoblastes MC3T3-E1 réalisée par Pieters *et al.* sur des apatites carbonatées de 3,45 à 16,09 % en masse a mis en évidence que seules les céramiques carbonatées au-delà de 11% en masse supportaient l'adhésion et la prolifération cellulaires [57]. En revanche, Germaini *et al.* démontrent que l'adhésion et la prolifération cellulaire d'ostéoblastes MC3T3-E1 est possible sur des céramiques apatitiques présentant un taux de carbonates de 4,4% [58].

De même, les études de cultures de cellules ostéoclastiques présentent de nombreuses divergences. Si la plupart des études s'accordent sur l'observation d'une meilleure résorption de l'apatite carbonatée comparée à celle de l'hydroxyapatite en présence d'ostéoclastes [58–60], les observations sur la différenciation de ces cellules divergent. Spence *et al* montrent une diminution de la différenciation des ostéoclastes sur les CHA comparées à l'HA alors que Germaini *et al.* montrent que la différenciation cellulaire est légèrement plus élevée pour les CHA par rapport à l'HA [58].

Enfin les essais *in vivo* ne montrent que des résultats partiels. Par exemple, Habibovic *et al.* ont étudié la réponse biologique de différentes apatites carbonatées sur un modèle de défaut osseux chez la chèvre [61]. Toutefois, en raison d'une part, des différentes compositions et structures des céramiques produites et d'autre part de l'absence de comparaison avec l'hydroxyapatite, les résultats très différents n'ont pas permis aux auteurs de conclure sur une quelconque tendance [61]. Markovic *et* al ont implanté des apatites carbonatées chez le rat mais n'ont pas fourni la teneur en carbonates ni comparé les résultats avec l'HA [62]. Des études plus complètes ont tout de même été menées. Landi *et al.* ont par exemple comparé *in* vivo chez le lapin une apatite carbonatée à 9% en masse avec l'hydroxyapatite stœchiométrique. L'étude a montré que les CHA étaient biocompatibles, ostéoconductrices avec une bonne ostéointegration. Les résultats ont prouvé que cette composition avait une meilleure ostéoconduction que l'HA et se résorbait plus tôt [51].

D'un point de vue général, ces études de dissolution, *in vitro* et *in vivo* dévoilent des observations prometteuses qui font de l'hydroxyapatite carbonatée un bon candidat en terme de substitut

BY-NC-ND

osseux pour favoriser la régénération osseuse. Cependant, il est important de rappeler que ces matériaux présentent des morphologies (rugosité, porosité, …) et cristallinités variées. Alors que ces paramètres ne sont pas pris en considération dans la majorité des études, ils peuvent aussi impacter les résultats biologiques (*in vitro* et *in vivo*) [52,63]. Cela empêche alors d'attribuer ces réponses biologiques uniquement à la composition du matériau.

I.2.1.2.3. Les voies de synthèse

Généralement, l'élaboration des biocéramiques phosphocalciques passe tout d'abord par la synthèse des poudres avant de les mettre en forme, les consolider et les densifier. Celle-ci se fait soit à haute température, généralement par voie sèche, soit à basse température par voie liquide. De nombreuses méthodes de synthèse permettent de réaliser des apatites carbonatées. On distinguera ici les méthodes pour élaborer l'apatite carbonatée de type A et l'apatite carbonatée de type B. Le Tableau 3 regroupe des différentes méthodes de synthèse que l'on peut trouver.

Méthode	Type de carbonatation	Références
Haute température : voie solide		
Calcination d'HA sous flux de CO_2 à 800°C-1000°C	C_AHA	[45,64]
Réaction solide-solide entre $CaCO_3$ et l'α-TCP	C_{AB}HA	[65]
Basse température : voie liquide		
Imprégnation d'HA dans de l'eau saturée en CO_2	C_AHA	[66]
Précipitation par décomposition de sels	C_BHA	[2,67–71]
Précipitation par neutralisation de la chaux par l'acide phosphorique	C_{AB}HA	[72]
Sol-Gel	C_{AB}HA	[73–75]
Hydrolyse	C_BHA	[57,76]
Hydrothermal	C_{AB}HA	[77–79]
Mécano-chimique	C_BHA	[80]
Irradiation micro-onde	C_BHA	[81]
Nanoémulsion	C_BHA	[82,83]

Tableau 3 : Récapitulatif des différentes méthodes de synthèse d'apatites phosphocalciques carbonatées.

- ✓ ***Cas de l'apatite carbonatée de type A.***

La carbonatation de l'hydroxyapatite en sites A consiste à échanger les ions OH^- présents dans les tunnels apatitiques de la structure de l'HA avec des CO_3^{2-}.

Cette substitution est communément réalisée à haute température. Une poudre d'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique est portée en température à 800 - 1000°C sous flux de CO_2 sec pendant 15 à 144 heures [64]. La quantité de carbonates substitués est fonction de la température, la durée du traitement thermique et des pressions partielles en CO_2 et H_2O. La carbonatation s'effectue selon l'équilibre suivant (eq I.8) [45] :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + yCO_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2y}(CO_3)_y\square_y + yH_2O \qquad (eq\ I.8)$$

BY-NC-ND

Une autre voie pour carbonater les sites A des hydroxyapatites est rapportée par Nordström *et al*. Cette méthode consiste à carbonater l'hydroxyapatite à basse température par imprégnation de la poudre d'HA dans de l'eau déionisée saturée en CO_2 pendant deux mois [66]. La réaction de carbonatation qui s'opère ici par échanges ioniques est la même que précédemment (eq I.8) [72]. En revanche, du fait de l'importante durée de cette carbonatation, c'est la première voie qui est couramment retrouvée dans la littérature pour carbonater les sites A.

✓ ***Cas des apatites carbonatées de type B et AB.***

Comme en fait état le Tableau 3, il existe de très nombreuses méthodes pour réaliser des apatites carbonatées de type B. Bien qu'il soit possible de réaliser une C_BHA à haute température par réaction à l'état solide, celle-ci est très souvent réalisée en voie liquide.

Parmi toutes ces techniques, la méthode par précipitation en voie aqueuse est la plus courante. Par exemple, il est possible de réaliser une précipitation par neutralisation de la chaux par l'acide phosphorique (méthode utilisée historiquement pour former les phosphates de calcium) ; l'apport de carbonate, dans ce cas, se fait grâce à la saturation de l'eau en dioxyde de carbone par barbotage de CO_2 ajouté à la solution d'acide phosphorique [72]. L'avantage de cette synthèse est de ne pas apporter dans la composition du matériau de résidus de synthèse tels que des ions nitrate, sodium ou ammonium. Néanmoins, il est difficile par cette méthode de maîtriser la quantité de carbonates insérés dans le matériau. Par ailleurs, cette technique ne permet pas de former une apatite carbonatée de type B pure mais une apatite carbonatée mixte, des ions carbonate pouvant s'insérer pendant le barbotage dans les sites A de l'apatite.

Aujourd'hui, la voie la plus citée dans la littérature est la précipitation par double décomposition de sels de calcium $Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$ et de sels de phosphates et de carbonates $(NH_4)_2HPO_4$ et NH_4HCO_3 respectivement. Cette synthèse peut être réalisée par précipitation nommée « directe » dont la méthode a été proposée par LeGeros *et al.* [44] : la solution de calcium est versée dans la solution de phosphate et carbonate, le sel de carbonate était un carbonate de sodium ($NaHCO_3$). L'apatite formée est alors une apatite carbonatée de type B sodée. La précipitation peut aussi être « indirecte » si à l'inverse la solution de phosphate et carbonate est ajoutée à la solution de calcium [2,84]. Dans les deux cas l'addition se fera de manière lente à haute température (90°C-95°C) et pH basique.

Le contrôle des paramètres suivants est important afin de maîtriser la composition et la morphologie finale des poudres synthétisées :

- le pH,
- la température,
- le temps de maturation et de vieillissement du précipité,

BY-NC-ND

- la nature des réactifs
- le débit d'ajout de réactifs,
- la concentration des réactifs,
- la proportion des réactifs (rapports molaires Ca/P et C/P),
- l'atmosphère du réacteur de synthèse.

Ces méthodes de synthèse utilisant des nitrates de calcium et des carbonates d'ammonium ainsi que des phosphates d'ammonium peuvent entrainer la conservation d'ions indésirables tels que les nitrates NO_3^- ou des ammoniums NH_4^+, résidus de la précipitation. Ces ions sont facilement éliminés lorsque les poudres sont lavées à l'eau distillée puis filtrées sur Büchner. Par ailleurs, il est possible pour les ions ammonium de se substituer aux ions calcium en l'absence d'ions alcalins dans le milieu. Mais dès lors que le milieu contient des ions alcalins, l'insertion de ceux-ci dans la structure de l'apatite est privilégiée par rapport aux ammoniums [84,85].

La composition des poudres est également étroitement corrélée au pH du milieu de synthèse. Son élévation entraine une augmentation de la carbonatation de la poudre ainsi qu'un accroissement du rapport molaire Ca/P. Cependant, s'il est inférieur à 7,5 dans le cas de la méthode dite « directe » ou inférieur à 9 dans le cas de la méthode « indirecte », la poudre pourra être biphasée avec l'apparition de calcite $CaCO_3$. S'il est supérieur à 11,5, cela entrainera la formation de chaux CaO dans le milieu [49,67,86]. L'apparition d'ions hydrogénophosphate en sites B a aussi été mise en évidence pour certains pH du milieu réactionnel [50,85,87]. La teneur de ces ions, responsables de la sous-stœchiométrie des apatites déficitaires en calcium, s'accroit avec la chute du pH. En effet, pour maintenir les ions phosphate PO_4^{3-} stables, il est nécessaire de maintenir le pH élevé, comme l'indique la Figure 6. Si le pH est abaissé, c'est d'abord la formation des ions HPO_4^{2-} qui est favorisée voire celle des $H_2PO_4^-$ à pH encore plus faible. Dans le cas de la synthèse d'HA à 95°C, Raynaud *et al.* ont observé leur disparition à partir du pH ≥ 8 [88].

De plus, Vignoles et Labarthe *et al.* ont observé que la température de synthèse impacte la composition de la poudre. Avec la diminution de température, la poudre voit sa teneur en carbonates s'accroître [49,67]. Raynaud *et al.* ont par ailleurs noté que le rapport molaire Ca/P diminue avec l'abaissement de température [86]. En outre, la température affecte la cristallinité des poudres, celles-ci sont relativement bien cristallisées si la température de synthèse est supérieure à 60°C et très peu cristallisées en dessous de 60°C [67].

BY-NC-ND

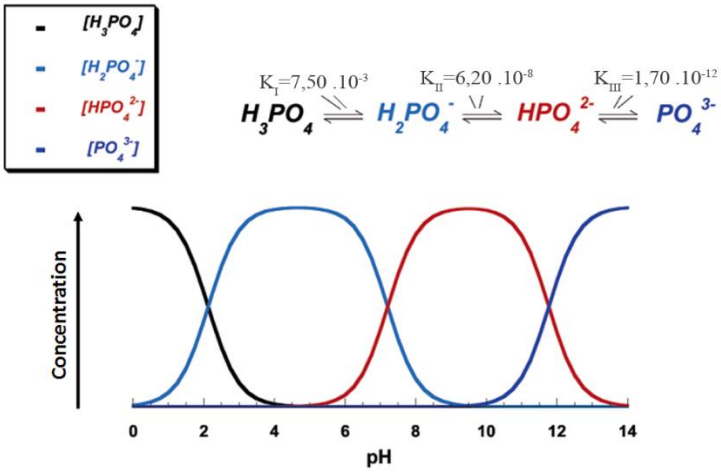
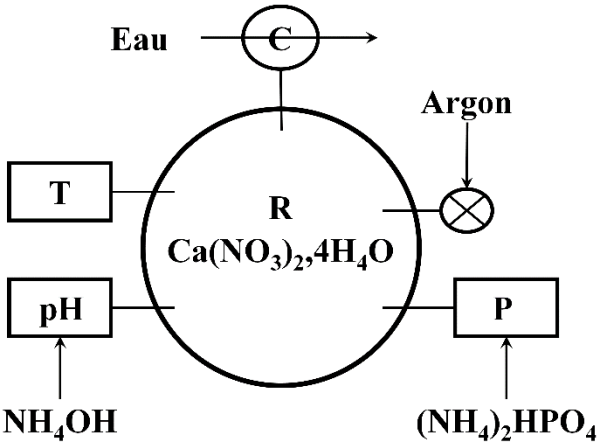


Figure 6 : Variation des concentrations ioniques des différents orthophosphates issus de la neutralisation de l'acide phosphorique en fonction du pH [89]

Dans le but de maîtriser parfaitement la composition de ces apatites phosphocalciques synthétiques, des méthodes affinées de synthèse ont été mises en place. En conséquence, Raynaud a mis en place (au laboratoire SPCTS) un dispositif de synthèse de l'hydroxyapatite permettant le contrôle de chacun des paramètres énoncés précédemment comme illustré sur le schéma du montage en Figure 7.



R : réacteur ; **C** : colonne à reflux ; **T** : agitateur magnétique et régulateur de température ;
P : pompe péristaltique ; **pH** : régulateur de pH et pompe doseuse

Figure 7 : Schéma du montage de la synthèse de l'HA par précipitation mis en place par Raynaud [88]

Pour réaliser des apatites phosphocalciques carbonatées de type B, Lafon [3] a par la suite adapté les paramètres de synthèse, à savoir le pH, la température, la concentration de réactifs, le débit d'ajout de réactifs comme en réfère le Tableau 4. C'est cette voie de synthèse qui sera prise en référence pour l'élaboration des apatites carbonatées dans la suite de ce travail.

BY-NC-ND

	Température	pH	Concentration en réactifs	Ca/P réactifs	C/P réactifs	Débit d'ajout PO_4	Maturation
HA	95°C	8	0,64 mol/L	1,667	/	15 mL.min^{-1}	15 min
C_BHA	90°C	9	0,53 mol/L	1,667	0,125-2,0	10 mL.min^{-1}	30 min

Tableau 4 : Conditions de synthèse mises en place par Raynaud et Lafon [3,88]

I.2.1.2.4. Stabilité thermique

Les apatites carbonatées présentent l'intérêt de s'approcher de la composition chimique de l'os minéral et d'avoir une bonne réponse en milieu biologique. Toutefois, l'une des faiblesses de ce matériau est sa faible stabilité thermique rendant difficile l'étape de frittage.

✓ ***Stabilité thermique des apatites carbonatées de type A***

La décarbonatation de l'apatite carbonatée en site A fait appel à des échanges ioniques de déshydroxylation/hydroxylation et de décarbonatation /carbonatation dans les grands tunnels de la structure apatitique. Le même équilibre entre les ions OH^- et CO_3^{2-} que pour la synthèse des C_AHA gouverne la décarbonatation de cette apatite. Cet équilibre réactionnel (eq I.9) est régi par une constante d'équilibre qui est fonction des pressions partielles en CO_2 et H_2O, égale à $7{,}1.10^3$ à 870°C selon Driessens *et al.* [3,90]. Cet échange, sous air intervient à partir de 800°C et est maximal à 900°C environ [48,91].

$$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3) + H_2O_{(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + CO_{2(g)} \quad \textit{(eq I.9)}$$

En revanche, sous atmosphère inerte, exempte de vapeur d'eau et de CO_2, les sites A ne peuvent pas être ré-hydroxylés. Le composé aura alors tendance à former une oxyapatite suivant l'équation chimique [3] :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Ca_{10}(PO_4)_6O + CO_{2(g)} \quad \textit{(eq I.10)}$$

Ces échanges sont à différencier d'une décomposition du matériau puisque la structure reste apatitique. L'hydroxyapatite, la C_AHA et l'oxyapatite étant des composés isomorphes, le rapport Ca/P demeure inchangé [45].

✓ ***Stabilité thermique des apatites carbonatées de type B***

Le cas de l'apatite de type B est plus complexe car plusieurs réactions de décomposition coexistent. La littérature montre que la même tendance se dégage quelle que soit la composition exacte du matériau. Toutefois, les composés élaborés par voie liquide peuvent présenter d'autres ions substitués susceptibles de provoquer des réactions secondaires lors du traitement thermique [3,49,91].

La décarbonatation des sites B d'une apatite carbonatée C_BHA ou $C_{AB}HA$ se produit entre 450°C et 1000°C en fonction de sa composition. Cela se produit en une ou plusieurs étapes en fonction

BY-NC-ND

notamment de la composition initiale du matériau. Ces phénomènes sont visualisables par exemple sur les courbes d'analyse thermogravimétrique obtenues pour différentes compositions en carbonates par Lafon en Figure 8 [3]. Plusieures pertes de masse successives attribuées à des départs de CO_2 (Figure 8b) sont observables. La teneur en carbonates des apatites est un facteur important intervenant dans le phénomène de décarbonatation. Celle-ci impose la température à laquelle elle débute comme on peut le noter Figure 8b où l'apatite la plus carbonatée se décompose à plus basse température.

La littérature a mis en évidence que la décomposition des apatites carbonatées, suite à la décarbonatation des sites B, entraine la formation d'une apatite phosphocalcique stœchiométrique (de rapport Ca/P = 1,667) accompagnée d'une ou plusieurs phases secondaires [3,49,92].

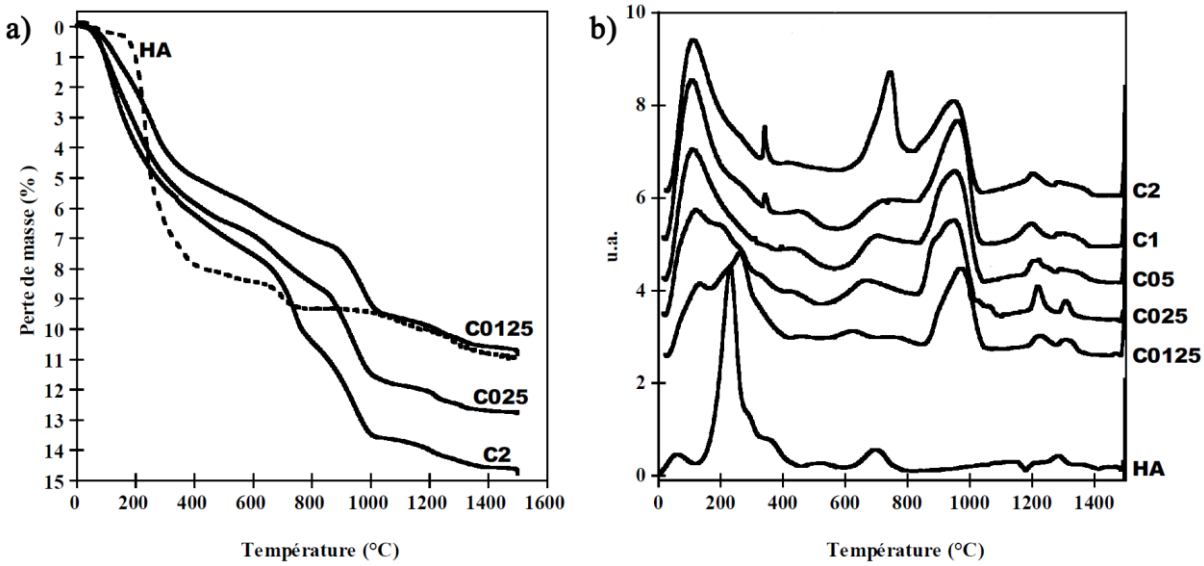


Figure 8 : Courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) réalisées sous argon d'apatites carbonatées de type B (a) et leurs courbes dérivées (b) de diverses compositions (Teneurs massiques : C0125 : $\%_{CO3}$ = 2,43 ; C025 : $\%_{CO3}$ = 4,50 ; C05 : $\%_{CO3}$ = 6,23 ; C1 : $\%_{CO3}$ = 7,34 et C2 : $\%_{CO3}$ = 7,6)[3]

Considérant une apatite carbonatée pure de type B, elle se caractérise par sa sur-stœchiométrie en calcium par rapport à l'hydroxyapatite, son rapport molaire Ca/P étant compris entre 1,667 et 2,0 en accord avec la formule (eq I.4). La décarbonatation de ces matériaux entraine alors la formation d'oxyde de calcium et la libération de CO_2 [86,93]. Les équations suivantes (eq I.11 et 1.12) établissent les réactions de décarbonatation qui s'opèrent respectivement sous air et sous atmosphère neutre [3,49]. Sous air, il y a formation d'une hydroxyapatite puisque cette atmosphère contient de la vapeur d'eau (eq I.11). Sous atmosphère inerte, il se forme une oxy-hydroxyapatite (eq I.12) [3]. Dans les deux cas, une phase secondaire d'oxyde de calcium apparaît.

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x} + \frac{x}{3}H_2O$$

$$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \left(1-\frac{x}{6}\right)Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + \frac{2x}{3}CaO + x\,CO_2\uparrow \quad \textit{(eq I.11)}$$

BY-NC-ND

$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x}$

$$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \left(1-\frac{x}{6}\right)Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{\frac{12-6x}{6-x}}(O)_{\frac{2x}{6-x}} + \frac{2x}{3}CaO + x\,CO_2\uparrow \quad (eq\ I.12)$$

Par ailleurs, Lafon a mis en évidence que la décarbonatation de ces apatites sous atmosphère neutre pouvait donner lieu à la formation d'une phase intermédiaire la calcite $CaCO_3$ selon l'équation (eq I.13). Cette calcite se décomposant par la suite d'après l'équation I.14 en oxyde de calcium avec une libération de CO_2 [3].

$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x}$

$$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \left(1-\frac{x}{6}\right)Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{\frac{12-6x}{6-x}}(O)_{\frac{2x}{6-x}} + \frac{2x}{3}CaCO_3 + \frac{x}{3}CO_2\uparrow \quad (eq\ I.13)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (eq\ I.14)$$

- ✓ ***Cas particulier des matériaux présentant des ions HPO_4^{2-} dans leur structure***

Lorsque l'apatite présente le groupement HPO_4^{2-} substitué aux ions phosphate en sites B, la décarbonatation débute vers 200°C-300°C car les hydrogénophosphates réagissent avec les carbonates présents dans les sites B selon l'équation suivante [48,50,94] :

$$2\,HPO_4{}^{2-}{}_{(PO_4{}^{3-})} + CO_3{}^{2-}{}_{(PO_4{}^{3-})} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-}{}_{(PO_4{}^{3-})} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)} \quad (eq\ I.15)$$

Dans ce cas, Lafon souligne qu'à l'issue de cette réaction, un site PO_4^{3-} devient vacant. En effet, lors de cette réaction de décomposition, deux HPO_4^{2-} et un CO_3^{2-} positionnés en site PO_4^{3-} réagissent pour former deux ions phosphate seulement. Une restructuration de l'apatite doit alors avoir lieu [3].

Enfin, le CO_2 issu de cette réaction entre les hydrogénophosphates et les carbonates (eq I.15) se retrouve piégé au cœur de la structure du matériau. Au-delà de 650°C, ce dioxyde de carbone pourrait alors réagir avec les hydroxydes de l'apatite et les remplacer sous forme de CO_3^{2-} dans la structure suivant l'équilibre (eq I.16) donné ci-dessous entre les ions OH^- et le CO_2.

$$2\,OH^-{}_{(OH^-)} + CO_{2(g)} \rightarrow CO_3{}^{2-}{}_{(OH^-)} + H_2O_{(g)} \quad (eq\ I.16)$$

En chauffant encore ce matériau, les sites A nouvellement carbonatés seront décarbonatés autour de 900°C d'après la réaction précédemment exposée (eq I.9).

I.2.1.3. Les apatites phosphocalciques nanocristallines biomimétiques

I.2.1.3.1. Composition et voie de synthèse

Dans cette partie on s'intéresse plus particulièrement aux apatites sous-stœchiométriques possédant des ions hydrogénophosphate dans leur structure. Leur formule est généralement donnée comme suit [95] :

BY-NC-ND

$$Ca_{10-x}\square_x(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}\square_x \qquad avec\ 0 \geq x \geq 2 \qquad (eq\ I.17)$$

La substitution des phosphates par les ions hydrogénophosphate, comme lors de la substitution des phosphates par des carbonates, entraine une variation des paramètres de maille. Étant donné que ces ions sont plus gros que les phosphates, généralement, une augmentation du paramètre *a* accompagnée d'une contraction du paramètre *c* est observée [9,96,97]. La précipitation rapide de phosphates de calcium, par dissolution de sels de calcium et de phosphate, offre la possibilité de produire des apatites non stœchiométriques. Le contrôle fin des paramètres de la synthèse ; le pH, la température, la maturation [5,98] et la méthode de séchage en étuve ou par lyophilisation [99,100], influe sur la structure et la composition finale du matériau. Ces apatites sont décrites comme étant faiblement cristallines comme l'os minéral. Elles sont appelées apatites nanocristallines biomimétiques en raison de cette similitude et de la taille nanométrique des cristallites formés.

I.2.1.3.2. Intérêt des apatites nanocristallines biomimétiques

La particularité des apatites nanocristallines biomimétiques (également nommées ANB) est d'être constituées de grains faiblement cristallisés en apatite entourés d'environnements ioniques principalement phosphocalciques non apatitiques, comme schématisé en Figure 9.

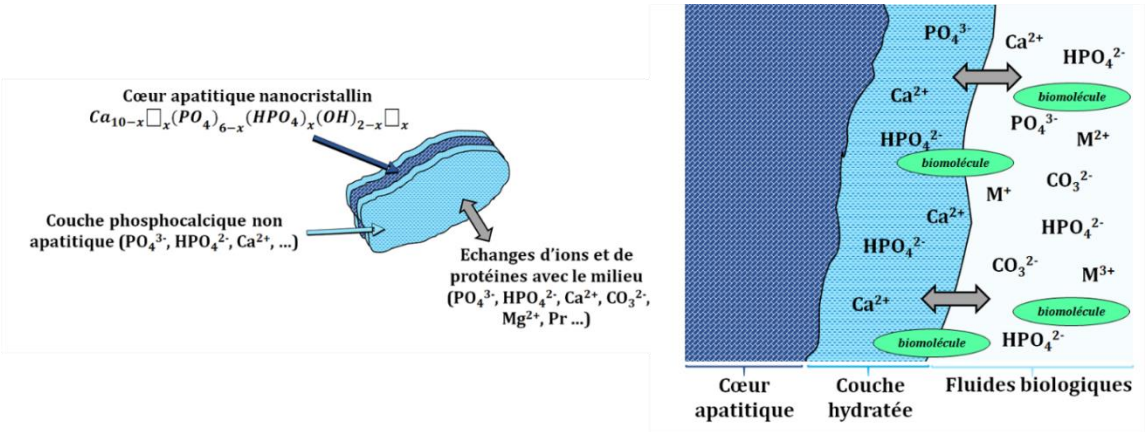


Figure 9 : Représentation schématique de la couche hydratée de surface d'un grain d'apatite nanocristalline biomimétique, d'après [5] et schéma de la coupe où des ions et des protéines peuvent aisément s'échanger, d'après [101].

Ainsi, comme le minéral osseux, elles présentent en surface une couche qualifiée d'hydratée composée d'ions minéraux labiles [5,6]. L'existence de cette couche de surface hydratée, qui les distingue des apatites cristallisées et de l'apatite stœchiométrique, combinée à une grande surface spécifique octroie à ces apatites une réactivité bien plus importante que celle de l'HA stœchiométrique cristallisée. Par ailleurs, les études suggèrent que la réactivité et la résorption varient en fonction des conditions d'élaboration : le pH, la température et la maturation en solution du précipité [98,101].

Ouizat *et al.* et Cazalbou *et al.* révèlent que les espèces ioniques de cette couche hydratée de surface sont caractérisées par une importante mobilité [102,103]. Des échanges ioniques réversibles peuvent ainsi être réalisés entre cette couche hydratée et le milieu environnant [104–106]. Elle permettra

BY-NC-ND

également d'adsorber des molécules en surface du matériau pour exacerber ses propriétés biologiques ou médicamenteuses [107]. Cependant, au cours du temps, certains ions de ce domaine non apatitique peuvent prendre place dans le cœur apatitique du matériau. L'échange devient donc irréversible au fur et à mesure que la maturation avance [9,108].

La maturation impacte très fortement la couche de surface hydratée [9,97,106,109]. Maîtriser la durée de la maturation durant l'élaboration de ces poudres permet de contrôler le volume de cette couche de surface. En effet, la maturation et le vieillissement de ces apatites tendent à faire croître le cœur apatitique du matériau au détriment de la couche hydratée qui va alors être réduite avec le temps comme le schématise la Figure 10.

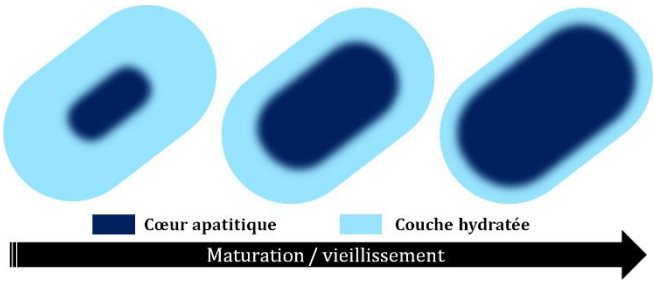


Figure 10 : Schématisation de l'évolution de la couche hydratée de nanocristaux d'apatite biomimétique d'après [9,110]

La croissance du cœur apatitique est un processus lent, au cours duquel la couche hydratée va fournir aux cristaux d'apatite les ions minéraux nécessaires à leur croissance [99]. La réactivité de ces apatites sera alors amoindrie, de façon comparable à la réactivité des cristaux d'apatite biologique qui diminue au fur et à mesure que l'âge du sujet avance [112]. Enfin, en fonction de la teneur en carbonates du milieu, les cristaux d'apatites évoluent de façon différente. Le rapport molaire Ca/P reste constant si le milieu est riche en carbonates et la proportion d'hydrogénophosphates décroit avec la maturation. En revanche, si le milieu est pauvre en carbonates, le rapport molaire Ca/P augmente et le cœur apatitique tendra vers la formulation d'une hydroxyapatite [108]. En fonction du milieu de maturation, il parait alors possible d'ajuster la composition du coeur apatitique en formation pour avoir des propriétés différentes (solubilité, résistance mécanique).

Néanmoins, malgré la réactivité élevée et les bonnes propriétés biologiques de ces apatites [5], les mettre en forme par des voies de céramisation classiques n'est pas concevable. En effet, les caractéristiques notables des apatites nanocristallines : présence de la couche hydratée, faible cristallinité et sous-stœchiométrie, sont altérées par les traitements thermiques. Les courbes thermogravimétriques révèlent, comme sur l'exemple en Figure 11 [9], trois pertes de masse distinctes. La décomposition des apatites déficitaires en calcium a été décrite par Mortier *et al.* selon le système présenté ci-après (eq I.18) [113].

BY-NC-ND

$$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}\,,nH_2O$$

$$\downarrow \quad <250°C \qquad \mathbf{(\Delta m_1)}$$

$$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}\,,(H_2O)_x + (n-x)H_2O\uparrow$$

$$\downarrow \quad 250°C\text{-}600°C : PO_4^{3-}{}_{(ap)} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-}{}_{(ap)} + OH^-{}_{(ap)}$$

$$Ca_{10-x}(HPO_4)_{2x}(PO_4)_{6-2x}(OH)_2 \qquad (eq\ I.18)$$

$$\downarrow \quad 250°C\text{-}700°C : 2\,HPO_4^{2-}{}_{(ap)} \rightarrow P_2O_7^{4-}{}_{(ap)} + H_2O_{(g)} \qquad \mathbf{(\Delta m_2)}$$

$$Ca_{10-x}(P_2O_7)_x(PO_4)_{6-2x}(OH)_2 + x\,H_2O\uparrow$$

$$\downarrow \quad 700°C\text{-}800°C : P_2O_7^{4-}{}_{(ap)} + 2\,OH^-{}_{(ap)} \rightarrow 2\,PO_4^{3-}{}_{(TCP)} + H_2O_{(g)} \qquad \mathbf{(\Delta m_3)}$$

$$(1-x)(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2) + 3x(Ca_3(PO_4)_2) + H_2O\uparrow$$

Le premier départ (Δm_1) entre 25°C et 300°C correspond à la perte de l'eau de surface et de la couche hydratée. La seconde perte de masse (Δm_2) correspond à une première réaction de décomposition de l'apatite. Les ions HPO_4^{2-} de l'apatite réagissent et se transforment en pyrophosphates $P_2O_7^{4-}$ entre 300°C et 650°C. Enfin, le dernier départ (Δm_3) est attribué à la décomposition de l'apatite sous-stœchiométrique en phosphate tricalcique.

Ainsi, à haute température, si le ratio molaire global Ca/P est égal à 1,5 (x = 1), la phase obtenue est un β-TCP. Sinon, un composé biphasé est formé :

- β-TCP / HA si le rapport Ca/P est compris entre 1,667 et 1,5 ($0 \leq x \leq 1$);
- CPP (Pyrophosphate de Calcium - $Ca_2P_2O_7$) / HA si ce rapport est inférieur à 1,5 ($1 \leq x \leq 2$) [114].

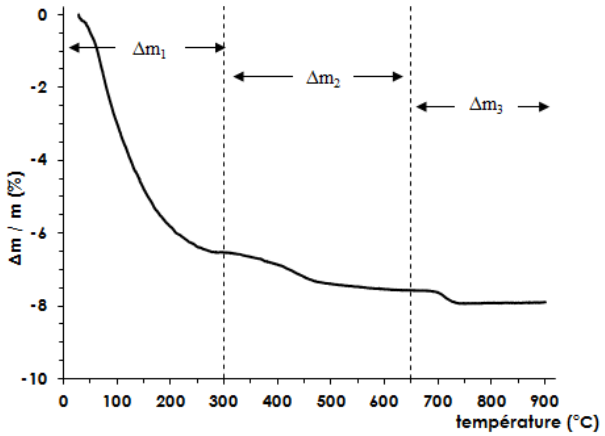


Figure 11 : Courbe thermogravimétrique (TG) d'une apatite nanocristalline maturée une journée [9]

D'autres solutions ont alors été envisagées pour consolider ces matériaux à plus basse température. Elles seront exposées en partie I.3.2 (p.34) de ce chapitre.

BY-NC-ND

I.2.2. Les phosphates de calcium amorphes

Les phosphates de calcium amorphes (ou ACP pour Amorphous Calcium Phosphate), de formule générique $Ca_xH_y(PO_4)_z$, nH_2O avec n = 3 – 4,5, sont une classe de matériaux de la famille des orthophosphates de calcium. Ils possèdent une composition chimique variable, et une structure similaire à celle d'un verre sans organisation à longue distance. Généralement, ils correspondent à une étape transitoire lors de l'élaboration d'un orthophosphate de calcium et sont de ce fait instables thermodynamiquement. Ils sont identifiés par leur rapport molaire Ca/P. Puisque la majorité des ACP sont de composition Ca/P ≃1,5, il est fréquent de les trouver dans la littérature nommés sous le terme « TCP amorphe » ou ATCP [115–118]. D'autres dénominations correspondant à d'autres compositions plus rares peuvent aussi être retrouvées en accord avec les composés listés dans le Tableau 2, telles que : « DCPD amorphe », « apatite carbonatée amorphe », « HA amorphe » ou encore « OCP amorphe » [116,119–121]. Il faut par ailleurs souligner que le rapport Ca/P des ACP retrouvé dans la littérature oscille entre 1,2 et 2,2 ; les ACP de composition Ca/P < 1,0 étant à ce jour encore inconnus, des processus de stabilisation seraient alors nécessaires pour les élaborer [121].

I.2.2.1. Structure

De multiples études ont été menées afin de comprendre la structure des phosphates de calcium amorphes. Les analyses par diffraction des rayons X, grâce à l'étude de la fonction de distribution de paires montrent qu'au-delà d'un rayon de 0,95 nm par rapport à un atome de calcium, il y a dégradation de l'ordre atomique [122,123]. Cependant, la littérature met en évidence, à l'aide d'analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X en EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), l'existence d'une organisation des atomes à courte distance. L'organisation autour d'un atome de calcium individuel est donc définie dans un rayon de 0,3 nm environ comme l'expose la Figure 12 [121,124,125].

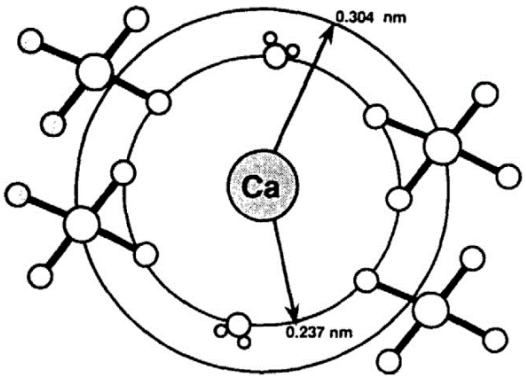


Figure 12 : Représentation schématique de la structure à courte distance de quatre tétraèdres de phosphate et de deux molécules d'eau autour d'un atome de calcium dans un ACP acide, calculé à l'aide du modèle du DCPD. Les positions des atomes d'hydrogène ne sont pas déterminées [125].

BY-NC-ND

La bibliographie a révélé que quelles que soient les conditions initiales de synthèse, le rapport Ca/P est relativement identique et tend à s'approcher de 1,5. Pourtant, alors que cette composition chimique est proche de celle du phosphate tricalcique, en milieu aqueux, ces ACP évoluent vers une apatite déficitaire en calcium (CDHA) ou un phosphate octacalcique (OCP). Cela souligne que l'ordre à courte distance de l'ACP est plus éloigné de la structure d'un TCP que de celle de l'HA [121]. Posner et Betts ont alors émis l'hypothèse que ces phosphates de calcium amorphes se présentaient sous la forme de grains sphériques de 30 nm à 100 nm de diamètre, composés de clusters, des molécules d'eau remplissant les espaces interstitiels [123]. Ces clusters communément appelés clusters de Posner sont constitués d'un atome central de calcium entouré de six ions phosphate et stabilisés par huit autres atomes de calcium comme représenté en Figure 13.

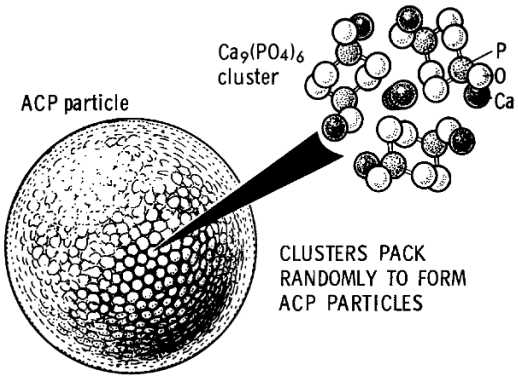


Figure 13 : Schéma d'une particule de phosphate de calcium amorphe constituée d'un assemblage aléatoire de clusters $Ca_9(PO_4)_6$ avec 15-20% d'eau située dans les espaces interstitiels entre les clusters [126]

La neutralité des charges est ainsi respectée, la composition de l'unité structurale pouvant être exprimée par la formule $Ca_9(PO_4)_6$ [123,126,127]. Cette unité structurale se retrouve également dans d'autres structures d'orthophosphates de calcium comme par exemple l'hydroxyapatite (Figure 14) [115]. Cela explique notamment qu'il puisse se transformer en apatite déficitaire en calcium (CDHA) en milieu aqueux alors que sa phase stabilisée après traitement thermique serait un phosphate tricalcique. [115,117,128]

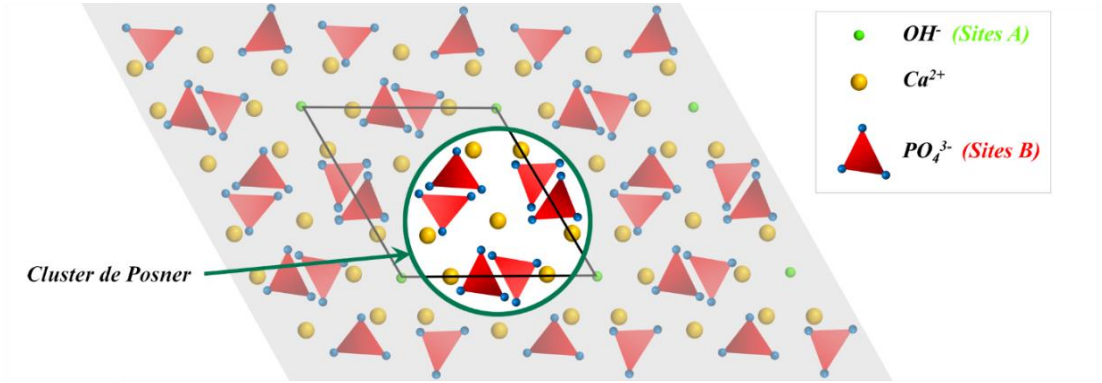


Figure 14 : Représentation du cluster de Posner mettant en avant sa relation avec la structure de l'apatite

BY-NC-ND

La formule chimique qui peut alors être proposée pour définir un phosphate de calcium amorphe de composition Ca/P = 1,5 est la suivante :

$$Ca_9(PO_4)_6, nH_2O \qquad \text{(eq I.19)}$$

I.2.2.2. Voies de synthèse

De nombreuses méthodes existent pour synthétiser les ACPs. On distinguera les voies humides des voies sèches.

En voie humide, les méthodes les plus utilisées sont des synthèses réalisées en milieu aqueux. La plus pratique de ces synthèses est la double décomposition des sels de calcium et de phosphates mis en solution. Au contraire de la synthèse de l'hydroxyapatite pour laquelle le débit d'ajout est maîtrisé et le temps de maturation minuté, ici, les ajouts, mélanges et filtrations se font rapidement pour éviter au précipité nouvellement formé d'évoluer vers une quelconque phase cristalline [115,129,130]. Une autre méthode consiste à mettre en solution à pH acide des sels d'orthophosphates de calcium comme le diphosphate de calcium dihydraté (DCPD). L'ACP est alors obtenu par précipitation après ajout brutal d'une base forte telle que l'ammoniaque ou la soude [131]. Ces poudres amorphes sont usuellement conservées à -18°C en congélateur pour prévenir la transformation de phase du composé. Bien que ces synthèses se produisent pour la plupart en milieu basique, certaines sont réalisées à des pH plus acides. En effet des études ont mis en évidence les propriétés de certains ions tels que l'ion magnésium, l'ion carbonate ou l'ion citrate à stabiliser la phase amorphe de certains phosphates de calcium permettant de réaliser ces matériaux jusqu'à pH = 6 [132–136]. D'autres méthodes pour stabiliser ces phosphates de calcium ont été mises au point. On retrouve ainsi la stabilisation par des nucléotides [137] ou encore plus récemment par des molécules organiques comme le polyéthylène glycol (PEG) [138].

D'autres méthodes de synthèse en voie humide permettent d'aboutir à des phosphates de calcium. Ainsi, l'utilisation de l'éthanol (pur ou mélangé avec de l'eau) permet de faire chuter la constante diélectrique et de stabiliser la phase amorphe [115,139,140]. Des voies par méthodes sol-gel ont aussi été explorées avec, par exemple, l'utilisation de l'acide phosphorique et du diethoxyde de calcium formé à partir de calcium métallique et d'éthanol [141].

Enfin, quelques méthodes d'élaboration de ces ACP par voie sèche ont été investiguées telles que des synthèses par pyrolyse ou par mécano-chimie [142–144].

I.2.2.3. Stabilité thermique

Le phosphate de calcium amorphe étant une phase transitoire dans la formation d'un orthophosphate de calcium cristallisé, il n'est pas stable thermiquement et subit des transformations de phase en fonction de la température et de leur composition chimique.

BY-NC-ND

Ainsi, lorsque les ACPs sont chauffés, ils perdent tout d'abord à basse température (T<200°C) l'eau qui les composent : deux pertes doivent être distinguées. La première, entièrement réversible, correspond au départ de l'eau adsorbée en surface des particules amorphes. La seconde, moins réversible est attribuée aux molécules d'eau intercalées entre les clusters de Posner et donc plus fortement liées à la structure [145].

Ensuite, à partir de 530°C, s'opère la cristallisation du matériau amorphe. Cette réaction de cristallisation, exothermique, se produit à des températures différentes en fonction des compositions et des voies de synthèses utilisées [121]. Pour des matériaux de compositions proches ou égales à Ca/P = 1,5, la phase stable qui cristallise est le β-TCP. Cependant dans de nombreux cas, il est possible d'observer la cristallisation de la phase métastable α-TCP entre 600°C et 700°C qui se transformera vers 900°C en phosphate tricalcique β [146].

En revanche dans le cas où le rapport Ca/P est plus faible (Ca/P = 1,34 pour les précurseurs de l'OCP et Ca/P = 1,00 pour les précurseurs du DCPD) ce sont généralement des pyrophosphates seuls ou biphasés avec de l'α-TCP qui sont cristallisés [116,121].

I.2.2.4. Intérêt des phosphates de calcium amorphes

Les phosphates de calcium amorphes sont retrouvés dans quelques applications récapitulées dans le Tableau 5. Certaines de ces applications vont être détaillées dans cette partie.

Type de biomatériau	Application	Principaux effets
Ciments	Substituts osseux Applications dentaires	Agents de durcissement actif, biorésorbable, réactivité de surface, source de Ca^{2+} et PO_4^{3-}
Dépôts	Dépôts sur les prothèses métalliques	Dépôts bio-résorbables et réactifs
Composites minéral-organique	Dents, reminéralisation de l'émail Substituts osseux	Propriétés mécaniques Relargage de Ca, P reliée à l'activité biologique

Tableau 5 : Applications des phosphates de calcium amorphes dans les biomatériaux [115]

- ✓ ***Dépôts***

Dans les dépôts à haute température, lorsque l'hydroxyapatite est déposée par pulvérisation plasma ou par PLD (Pulsed Laser Deposition) par exemple, on retrouve des ACP se formant en tant que co-produits résultant de la fusion de la surface des particules d'HA [115]. On retrouve les ACP dans des dépôts de faibles énergie et/ou à basse température. Une autre technique de dépôt consiste à imprégner le substrat dans une solution super-saturée en calcium et phosphates à de faibles températures (autour de 37°C). Au bout d'un temps assez long, 24 à 48h, un dépôt de phosphate de calcium amorphe se forme. Les études biologiques *in vitro* et *in vivo* de ces dépôts montrent qu'ils se résorbent facilement et qu'une jonction entre substrat et os néoformé est alors créée [147–149]. Des films minces d'ACP peuvent

BY-NC-ND

également être produits par déposition électrochimique. La transformation de l'ACP en HA est alors contrôlée par l'ajustement des paramètres électrochimiques [150,151].

✓ ***Ciments***

Une autre utilisation des phosphates de calcium amorphes concerne les ciments. On les retrouve dans des mélanges ACP/DCPD, ACP/DCPA principalement mais ils peuvent aussi être présents dans les ciments à base de TCP alpha ou béta, TTCP et MCPM [115].

Le ciment ACP/DCPD, qui est le seul commercialisé, consiste en un mélange massique 50/50 entre un ACP (ayant un rapport molaire Ca/P = 1,5) et du DCPD. La réaction de prise de ce ciment repose sur l'hydrolyse rapide des ACP en apatite dans les 20 premières minutes après la préparation du ciment (Figure 15). L'hydrolyse en apatite du DCPD est plus longue, et s'achève au bout de 48h environ [115]. Afin d'améliorer les propriétés du ciment, des additifs peuvent être ajoutés pour améliorer l'injection du ciment [152] et des antibiotiques, ou des facteurs de croissance peuvent être adjoints et libérés lors de la résorption du ciment pour les applications orthopédiques et dentaires [153].

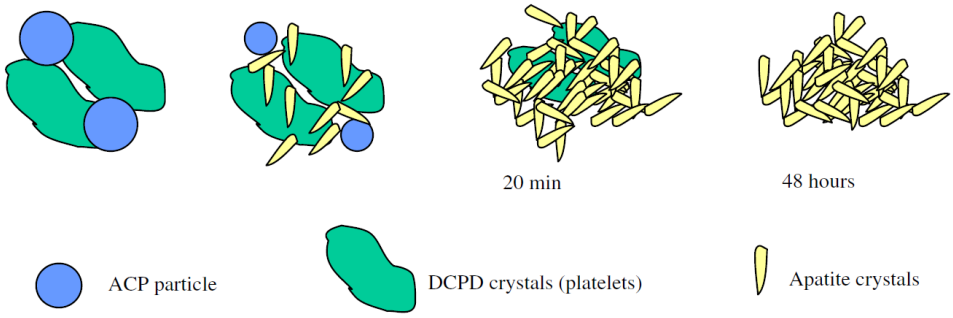


Figure 15 : Représentation schématique de la réaction de prise des ciments ACP-DCPD (α-BSM®, Etex Corp.) [115]

✓ ***Composites minéral-organique***

Les phosphates de calcium amorphes peuvent aussi être utilisés dans la composition de matériaux composites principalement pour les applications dentaires. Par exemple, ils sont insérés en tant que charge dans les résines ionomères utilisées pour remplir des cavités dentaires où ils favorisent la minéralisation des tubules de la dentine [154,155]. Ils sont également retrouvés dans la composition de dentifrice, de chewing-gum ou de bains de bouche utilisés pour la reminéralisation des lésions cariées et/ou pour prévenir la déminéralisation des dents [156–158].

I.3. Frittage des apatites carbonatées et des apatites nanocristallines

L'étape de consolidation des céramiques à partir des poudres de phosphate de calcium est nécessaire dans le but d'obtenir des pièces massives pour des applications en tant qu'implants de substitution osseuse.

BY-NC-ND

I.3.1. Frittage à haute température des apatites carbonatées

Les études précédentes sur la stabilité thermique des apatites carbonatées ont mis en évidence la possibilité de les traiter thermiquement sous atmosphère contrôlée de CO_2, afin de pouvoir lutter contre la décarbonatation [2,72,159–161]. En considérant l'équilibre de décarbonatation (eq I.11) rappelé ci-dessous, l'apatite carbonatée en site B peut être stabilisée à plus haute température en augmentant la pression partielle de CO_2.

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x} + \frac{x}{3}H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \left(1-\frac{x}{6}\right)Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + \frac{2x}{3}CaO + x\,CO_2\uparrow \quad (eq\ I.11)$$

Les apatites sont donc stables jusqu'à 900-1000°C environ, selon leur taux initial de carbonates. Lafon montre ainsi qu'il est possible de fritter ces matériaux entre 800 et 1000°C suivant la composition en carbonates de l'apatite considérée. La température limite de stabilité des apatites sous atmosphère de CO_2 peut être déterminée pour chaque composition en carbonates substitués en sites B en s'appuyant sur les courbes d'équilibre isobares en CO_2 (Figure 16) [3]. Par ailleurs, le fait de travailler sous atmosphère mixte de CO_2/H_2O permettrait d'améliorer la densification de la céramique en empêchant la carbonatation en sites A pour une pression de vapeur d'eau suffisament élevée [3,160]. Une pression de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère du four permet également de contrôler la déshydroxylation de l'apatite et donc la carbonatation des sites A.

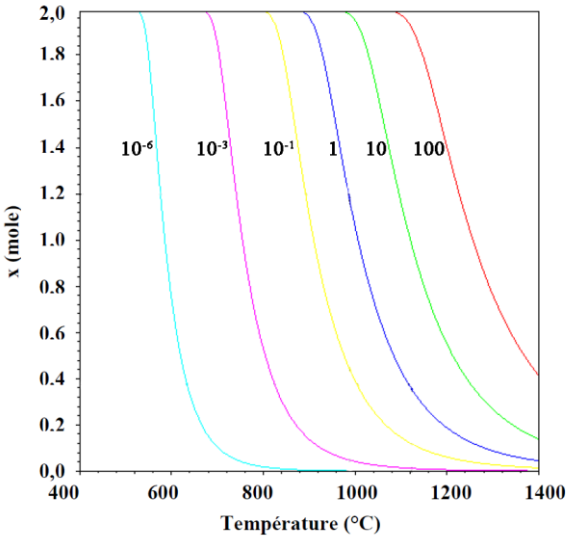


Figure 16 : Courbes d'équilibres isobares à différentes pressions en CO_2 permettant de prévoir la composition des apatites frittées en fonction de la température, x est la valeur stœchiométrique de carbonates présents dans l'apatite carbonatée C_BHA [3]. (les pressions sont données en bar)

Néanmoins, même si ces matériaux présentent une biodégradabilité accrue [58], les apatites phosphocalciques carbonatées frittées à haute température ne présentent ni le caractère nanocristallin de l'os minéral, ni la présence d'une couche non apatitique phosphocalcique hydratée qui permettrait

BY-NC-ND

d'exacerber les propriétés biologiques de ce matériau et d'imiter au plus près la phase minérale osseuse. L'élaboration de céramiques en apatite carbonatée à basse température est donc envisagée.

I.3.2. Frittage à basse température des apatites nanocristallines

Comme la partie I.I.2.1.3 l'a rappelé, les apatites nanocristallines sont sensibles, elles aussi, à la température et un frittage conventionnel au cours duquel la préforme serait portée à haute température n'est pas envisageable en raison de la destruction de la couche hydratée de surface et de l'altération des nanocristaux. Des études antérieures ont donc étudié la possibilité de fritter ces matériaux à très basse température (T < 300°C).

I.3.2.1. Consolidation sous charge à basse température

Une méthode dérivée du pressage à chaud (ou Hot Pressing, HP) à basse température a été examinée par Banu [110]. Ces essais ont mis en avant l'aptitude des apatites nanocristallines à être consolidées, à l'aide de cette méthode, à environ 150°C sous une pression mécanique unidirectionnelle appliquée de 75 MPa. La céramique obtenue n'est certes pas très dense (taux de densification $\tau < 60\%$) mais présente l'intérêt d'être fortement cohésive.

La consolidation est attribuée, sous l'effet de la charge, à la formation de ponts cristallins intergranulaires grâce à l'importante mobilité ionique de la couche hydratée de surface des grains. Cette dernière semble alors nécessaire à la consolidation d'apatites phosphocalciques à basse température sous charge.

Toutefois, l'apparition d'une autre phase, la monétite (DCPA, $CaHPO_4$), résultant de la décomposition de l'apatite sous-stœchiométrique a été relevée. Par ailleurs, il se produit un accroissement de la taille des cristallites accompagné d'une importante diminution de la couche hydratée. Cela s'explique par une réaction d'hydrolyse interne des phosphates (eq I.20) en présence de l'eau résiduelle de cette couche de surface hydratée [129].

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + HO^- \qquad (eq\ I.20)$$

A la suite de ces travaux mettant en avant la possibilité de consolider des apatites nanocristallines à très basse température, l'utilisation du Spark Plasma Sintering (SPS) a été considérée [7].

I.3.2.2. Consolidation par Spark Plasma Sintering

Cette technique consistant à fritter des poudres sous l'effet combiné d'un courant électrique a vu le jour en 1933, développée par Taylor [162] et améliorée par Cremer en 1944 [163]. La technique Spark Plasma Sintering ou SPS en elle-même est apparue à partir des années 1960 lorsqu'Inoue dépose un brevet sur une machine capable de fritter des matériaux sous pression avec l'application de décharges électriques grâce à la création de plasma [164–167]. Cependant, par manque de moyens technologiques

BY-NC-ND

à cette époque et au vu des coûts liés à la fabrication de ces machines, cette idée novatrice n'a réellement été exploitée qu'à partir des années 1990 par Tokita (Sumitomo). Ce procédé présente l'avantage d'offrir des rampes de montée en température très rapides (jusqu'à 600°C par minute) et permet de fritter des pièces massives sur des temps très courts (20 minutes).

Le frittage par SPS de l'hydroxyapatite a été étudié par plusieurs équipes de recherche. La température mise en œuvre variait de 900°C à 1000°C et a conduit à une densité apparente élevée (> 99% de la valeur maximale) sans formation de phase secondaire. Cela a permis de limiter la croissance granulaire et d'améliorer les propriétés mécaniques de la céramique [168–170].

Les études réalisées sur le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) à basse température (150°C) des apatites phosphocalciques nanocristallines biomimétiques (ou ANB) ont fait l'objet de plusieurs publications et d'une thèse co-dirigée entre le laboratoire SPCTS et le laboratoire CIRIMAT (INP Toulouse) [7–9].

Il apparaît que, similairement au pressage à chaud à basse température, on retrouve des céramiques cohésives. Ces céramiques sont par ailleurs mieux densifiées (τ = 77% pour un échantillon faiblement maturé). La consolidation s'opère ici encore sous l'effet de la contrainte appliquée. Les observations tendent à montrer que la couche hydratée présente en surface des grains nanocristallins est partiellement préservée par cette méthode de consolidation. En effet, la quantité d'eau éliminée au cours du processus de frittage reste inférieure à 30% et la présence d'ions non apatitiques est vérifiée par étude spectroscopique infrarouge. Par ailleurs, la réaction d'hydrolyse interne des phosphates (eq I.20) pendant le frittage a aussi pu être démontrée dans ce cas.

En outre, dans certains cas, la présence de monétite (DCPA, $CaHPO_4$) a été détectée sur les pastilles frittées. Cependant, les analyses prouvent que cette phase ne serait présente qu'à l'extrême surface du matériau, le cœur de la céramique reste de l'apatite nanocristalline uniquement. Enfin, la non-stœchiométrie du matériau est préservée et l'augmentation de la taille des cristallites reste modérée.

Le traitement par SPS de ces apatites n'altérant que peu la nature de ces matériaux, c'est-à-dire leur non-stœchiométrie par rapport à l'HA, leur cristallinité et la couche hydratée, cette technique apparaît donc intéréssante pour la réalisation de céramiques en apatites nanocristallines biomimétiques.

Le phénomène observé lors de la consolidation de céramiques par pressage à basse température et par SPS de poudres d'ANB a été qualifié de « fusion cristalline ». Il a, à l'origine, été observé *in vivo* sur des cristaux d'émail dentaire en formation [4]. Il repose sur la diffusion de matière entre cristaux adjacents grâce à la forte mobilité des espèces ioniques. Ce phénomène, rendu possible par la perte d'eau, permet la formation de liaisons ioniques fortes entre les cristaux et provoque leur croissance cristalline [8,9,98]. Un parallèle entre ces mécanismes et le frittage à basse température en phase liquide peut être fait, et la couche de surface hydratée se comporterait comme une phase liquide. En effet le

BY-NC-ND

frittage en phase liquide permet d'abaisser l'énergie d'activation nécessaire au phénomène de diffusion comparé à du frittage en phase solide et offre la possibilité de fritter des céramiques à basse température grâce à la grande mobilité des espèces chimiques dans la phase liquide [8,171–173].

Par ailleurs, une autre étude exploratoire de consolidation par SPS à basse température a été menée. Celle-ci, réalisée par Drouet *et al.* porte sur la consolidation des ACP à 150°C et 200°C [7]. Les auteurs ont ainsi observé la cristallisation du phosphate de calcium amorphe en une phase apatitique sans phase secondaire. Le matériau formé conservant le même rapport molaire Ca/P, la formule qui a été proposée pour décrire la céramique obtenue est celle d'un phosphate tricalcique apatitique de formule :

$$Ca_9(PO_4)_5(HPO_4)OH \quad (eq\ I.21)$$

Cependant, le matériau réalisé présentait une importante porosité inter-granulaire et des agglomérats partiellement liés. Toutefois, la faible pression appliquée (50 MPa) lors de ces essais par SPS peut certainement expliquer la présence de porosité importante dans le matériau.

I.4. Objectifs de l'étude

Les céramiques en apatite carbonatée, de formule générale ($C_{AB}HA$) $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x-y}(CO_3)_y$, ont une structure cristalline et une composition chimique proches de celle de la partie minérale de l'os. De nombreuses études ont recensé leurs propriétés biologiques prometteuses en termes notamment de dissolution et de résorbabilité. Cependant la mauvaise stabilité thermique de ce matériau rend difficile sa consolidation à haute température en raison de sa décomposition par décarbonatation dès 450°C sous air. Des méthodes alternatives ont été mises en place et permettent de consolider les apatites carbonatées en dessous de 1000°C sous atmosphère (sèche ou humide) de CO_2. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de densifier des céramiques trop riches en carbonates sans décarbonatation partielle et apparition de phase secondaire et le matériau obtenu est très cristallisé.

L'objectif de ce travail est donc d'envisager de consolider les apatites carbonatées à basse température. Cela permettra de s'affranchir du problème de décomposition thermique mais surtout, cela pourrait offrir la possibilité de former des apatites carbonatées faiblement cristallisées et possédant des environnements non apatitiques très semblables au minéral osseux.

Le challenge est donc d'élaborer des céramiques d'**apatites phosphocalciques carbonatées nanocristallines** présentant une couche de surface hydratée constituée d'environnements non apatitiques de façon analogue aux apatites nanocristallines biomimétiques (ANB). Les céramiques seront consolidées par Spark Plasma Sintering à basse température (< 300°C) et pourraient posséder des propriétés biologiques plus prometteuses que les apatites carbonatées réalisées à haute température.

BY-NC-ND

Les travaux qui sont exposés dans la suite de ce manuscrit portent sur l'élaboration de phosphates de calcium carbonatés et leur consolidation à basse température par SPS.

Dans un premier temps, la synthèse de poudres carbonatées sera exposée. L'étude se concentrera sur l'influence de certains paramètres de synthèse (température et composition) et sur une seconde voie de carbonatation par échanges de surface sur poudres de phosphates de calcium non carbonatés présentant différentes caractéristiques. La caractérisation physicochimique permettra d'étudier l'influence de ces différents paramètres de synthèse sur la cristallinité, la composition et la morphologie de ces poudres. Une attention particulière sera portée aux différents environnements ioniques (et plus particulièrement les carbonates) dans les poudres formées grâce notamment à une étude approfondie par spectroscopie infrarouge.

Dans un second temps, le comportement thermique de ces poudres sera précisé, puis l'étude se consacrera à la consolidation des différents phosphates de calcium carbonatés par Spark Plasma Sintering. Comme pour les poudres synthétisées, les céramiques seront analysées à l'aide de techniques de caractérisation complémentaires et leurs caractéristiques seront comparées à celles des poudres initiales. La compréhension des différents phénomènes mis en jeu lors de la consolidation par SPS des apatites carbonatées sera rendue possible grâce à l'examen des modifications des propriétés physico-chimiques des échantillons pendant le frittage.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre II :
Synthèse et caractérisation des poudres

BY-NC-ND

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des poudres

Ce chapitre porte sur l'élaboration et la caractérisation de poudres phosphocalciques carbonatées. Deux voies de carbonatation des poudres ont été envisagées : des poudres de phosphates de calcium carbonatées directement pendant la synthèse et la synthèse de poudres phosphocalciques post carbonatées en surface par échanges ioniques en solution. Dans un premier temps, la synthèse de ces poudres sera présentée. Dans un second temps, les caractérisations de ces différentes poudres seront exposées.

II.1. Synthèse des poudres phosphocalciques

II.1.1. Synthèse des poudres de phosphates de calcium carbonatées : C_xT_y

La synthèse des poudres phosphocalciques carbonatées est réalisée par précipitation en voie aqueuse. La méthode adoptée est celle développée au laboratoire SPCTS par Lafon [3]. Elle consiste en l'addition à vitesse contrôlée d'une solution de phosphates plus ou moins chargée en carbonates à une solution de calcium.

II.1.1.1. Préparation des solutions précurseurs

Deux solutions de même concentration contenant chacune un des réactifs (calcium ou phosphate) sont préparées. Les précurseurs choisis sont le nitrate de calcium tétrahydrate ($Ca(NO_3)_2,4H_2O$, 99%, Sigma Aldrich) et l'hydrogénophosphate de diammonium ($(NH_4)_2HPO_4$, 98,7%, Fisher Chemical). Chaque précurseur est mis en solution séparément par dissolution du sel dans de l'eau déionisée. La solution de phosphates est carbonatée par l'ajout de bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3, >99,0%, Sigma Aldrich). La teneur initiale en carbonates du mélange est fixée par le rapport molaire des réactifs C/P et varie entre 0,125 et 0,5 selon les synthèses. Les quantités et les concentrations en réactifs des solutions sont données en Tableau 6 et 7.

II.1.1.2. Montage et synthèse

La solution de nitrate de calcium est introduite dans le réacteur annoté sur le schéma du montage (Figure 17). Elle est chauffée à la température désirée et maintenue sous agitation mécanique à 150 $tr.min^{-1}$. La régulation du pH est effectuée à l'aide d'une pompe doseuse Black stone BL 7916 Hanna Instruments dont la consigne est fixée à 9, le maintien de la solution à ce pH est obtenu par l'ajout d'ammoniaque (NH_4OH 35%, Fisher Chemical). Le réacteur, placé à reflux, est balayé sous atmosphère d'argon. Cela permet d'éviter toute carbonatation du milieu par le CO_2 de l'air afin de maintenir le contrôle de la quantité d'ions carbonate introduits. La synthèse débute lorsque la première goutte de la solution contenant le mélange de phosphate et de carbonate d'ammonium est ajoutée à la solution de calcium. L'addition lente de cette solution, également chauffée pour ne pas perturber la température de la solution dans le réacteur, se fait à l'aide d'une pompe péristaltique drive PD 5001 de marque Heidolph.

BY-NC-ND

Une fois l'ajout terminé, le précipité formé est laissé en maturation pendant 30 minutes. Tous les paramètres (température, agitation, pH ...) sont maintenus constants pendant cette étape.

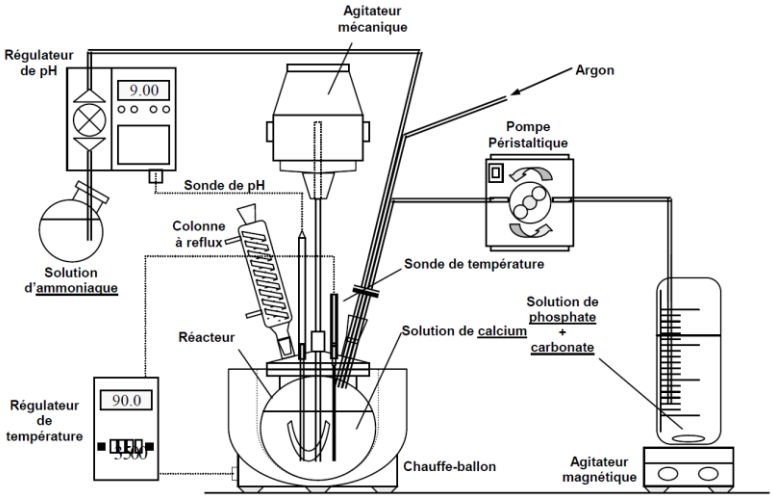


Figure 17 : Schéma du montage de la synthèse par précipitation utilisé au laboratoire[3]

Une fois la maturation achevée, le précipité obtenu est filtré sur Büchner, puis lavé avec approximativement 10 L d'eau désionisée par synthèse. Ce lavage permet d'éliminer les résidus de la synthèse (ions nitrate et ammonium) ainsi que les ions calcium, phosphate ou carbonate qui seraient en excès. Le précipité recueilli est ensuite séché par lyophilisation puis conservé dans un congélateur à -18°C afin de stopper la maturation et de limiter le vieillissement de la poudre. Environ 25 g de poudre sont ainsi produits à chaque synthèse.

II.1.1.3. Paramètres de synthèse

Les paramètres de la synthèse ayant une influence sur les caractéristiques de la poudre sont nombreux, le Tableau 6 récapitule les paramètres invariants de ces synthèses.

Paramètres invariants des synthèses réalisées	
Concentration solution de calcium	500 mL de solution concentrée à 0,53 mol.L^{-1}
Concentration solution de phosphate	300 mL de solution concentrée à 0,53 mol.L^{-1}
Rapport molaire des réactifs Ca/P	1,667
pH du mélange réactionnel	9,0
Débit d'ajout solution PO_4 + CO_3	10 mL.min^{-1}
Temps de maturation	30 min
Débit d'argon	0,5 L.min^{-1}
Vitesse d'agitation du mélange réactionnel	150 rpm

Tableau 6 : Paramètres invariants de la synthèse de phosphates de calcium carbonatés

Ces valeurs sont basées essentiellement sur les travaux de Lafon. Le rapport molaire Ca/P, fixé à 10/6 soit 1,667 correspond au rapport Ca/P de l'hydroxyapatite stœchiométrique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Le pH est volontairement élevé pour limiter la formation d'ions HPO_4^{2-} dont l'apparition est favorisée à pH inférieur à 8 [3,86,88]. Enfin, le débit d'ajout de la solution de phosphate et carbonate est faible pour éviter la formation de calcite [3,67].

BY-NC-ND

La présente étude se concentre sur la variation de deux paramètres : la température de synthèse et le rapport molaire des réactifs carbone sur phosphore C/P. Trois températures de synthèse sont retenues : **90°C** afin d'obtenir une composition réalisée dans les même conditions que les apatites carbonatées étudiées par Lafon [3], **37°C** afin de s'approcher des conditions physiologiques et une température intermédiaire de **60°C** est également sélectionnée. Une synthèse à 45°C a aussi été envisagée, néanmoins celle-ci conduisait à un résultat similaire à celui de la synthèse réalisée à 60°C. Cette température n'a donc pas été retenue pour la suite. Trois rapports molaires C/P sont également étudiés : **0,125**, **0,25** et **0,5**. Lors de la préparation des solutions, la quantité de phosphates est restée inchangée quelle que soit la synthèse, c'est la quantité de carbonates introduits dans la solution qui augmente quand le rapport molaire C/P augmente.

Le Tableau 7 récapitule ces paramètres pour les différentes poudres réalisées. Pour plus de clarté dans la suite du manuscrit, ces poudres seront nommées de la façon suivante : **CxTy** où C représente la carbonatation avec x le rapport molaire carbone sur phosphore introduit et T représente la température de synthèse avec y la valeur de consigne appliquée.

Nom échantillon	Température	$C/P_{réactifs}$	$n_{carbonate}$ réactif
C0125T90	90°C	0,125	0,2 mol
C0125T60	60°C	0,125	0,2 mol
C0125T37	37°C	0,125	0,2 mol
C025T37	37°C	0,25	0,4 mol
C05T37	37°C	0,5	0,8 mol

Tableau 7 : Récapitulatif des poudres synthétisées et valeurs de paramètres T et C/P modulés

II.1.2. Synthèse des poudres phosphocalciques non carbonatées

Afin d'étudier une autre voie de carbonatation des poudres phosphocalciques à savoir la post carbonatation des poudres par échanges ioniques de surface en solution, trois phosphates de calcium non carbonatés ont été synthétisés. Les poudres seront nommées **CDHA** (ou C0T37), **ANB** et **ACP**. Le Tableau 8 rapporte les caractéristiques majeures de ces synthèses.

Nom échantillon	Température	pH	$Ca/P_{réactifs}$	Concentration Ca^{2+}	Concentration PO_4^{3-}
CDHA (C0T37)	37°C	9	1,667	0,53 $mol.L^{-1}$	0,53 $mol.L^{-1}$
ANB	Ambiante (22°C)	7,2	0,25	0,30 $mol.L^{-1}$	0,60 $mol.L^{-1}$
ACP	Ambiante (22°C)	9,9	1,0	0,36 $mol.L^{-1}$	0,15 $mol.L^{-1}$

Tableau 8 : Récapitulatif des paramètres de synthèse des poudres phosphocalciques non carbonatées.

II.1.2.1. Synthèse d'une poudre d'apatite phosphocalcique : CDHA

Cette synthèse consiste à réaliser une apatite phosphocalcique non carbonatée selon le même procédé que celui utilisé précédemment pour la synthèse des poudres carbonatées (C0125T37 par exemple) mais sans carbonates, de type C0T37. La température de 37°C permettant d'approcher les conditions physiologiques a été sélectionnée. En raison de la faible température de synthèse (37°C), c'est une apatite sous-stœchiométrique qui est attendue dans ces conditions [86]. Ainsi, cette poudre

BY-NC-ND

sera nommée pour la suite de l'étude **CDHA** (pour Calcium Deficient HydroxyApatite) plutôt que C0T37 pour éviter les confusions entre les différentes études, cette poudre n'étant comparée qu'avec les autres poudres non carbonatées.

II.1.2.2. Synthèse d'une poudre d'apatite nanocristalline biomimétique : ANB

Le but *in fine* de ces travaux étant de consolider des apatites à basse température, une apatite nanocristalline biomimétique (**ANB**) a été réalisée. En effet les travaux de thèse de Rollin-Martinet, décrits en chapitre I (I.2.1.3.2, p.25), ont démontré qu'une telle poudre, présentant des propriétés biologiques très intéressantes et pouvant accepter facilement des échanges ioniques de surface était apte à être frittée par SPS à basse température [8].

La voie de synthèse suivie est celle exposée dans la thèse de N. Vandecandelaere [96]. Le déroulé de la synthèse est schématisé en Figure 18. Il consiste à ajouter rapidement, à température ambiante (22°C), une solution de nitrate de calcium (notée A) à une solution d'hydrogénophosphate d'ammonium (notée B). Le rapport molaire Ca/P des réactifs est fixé à 0,25, les ions phosphate sont donc présents en excès afin de tamponner le milieu de synthèse à un pH proche de celui du milieu physiologique (pH = 7,2). Le précipité obtenu est agité pendant 5 minutes puis filtré et lavé avec 10 litres d'eau déionisée pour 25 g de poudre environ. Le précipité récupéré est lyophilisé puis stocké au congélateur à -18°C.

La durée de maturation courte de 5 minutes a été choisie dans le but de former une poudre très faiblement cristallisée et ayant une importante couche de surface hydratée. Cette poudre est donc susceptible, d'une part, d'accepter à sa surface par échange ionique des ions carbonate en nombre, et d'autre part, d'être un bon candidat modèle pour le frittage par SPS d'apatites nanocristallines en référence aux travaux de thèse de Rollin-Martinet [9].

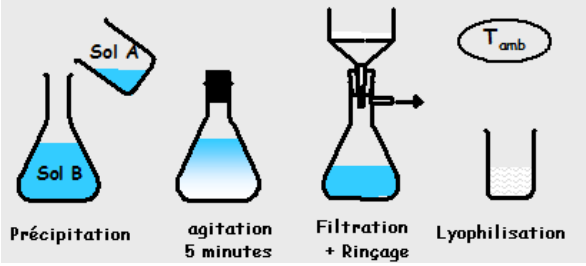


Figure 18 : Schéma du protocole de synthèse par précipitation d'une apatite nanocristalline (adapté de [9])

II.1.2.3. Synthèse d'une poudre de phosphate de calcium amorphe : ACP

La dernière poudre élaborée est un phosphate de calcium amorphe (**ACP** pour amorphous calcium phosphate). Il a été sélectionné en raison de son aptitude à fritter à basse température comme l'ont montré les études exploratoires réalisées sur le frittage sous charge et le SPS par respectivement Banu et Drouet *et al.* [7,110].

BY-NC-ND

La synthèse qui est réalisée reprend dans ce cas la méthode mise en place dans la thèse de Heughebaert [129]. Elle consiste à faire précipiter très rapidement à température ambiante (22°C) un phosphate de calcium en milieu ammoniaqué (pH proche de 10) par addition rapide d'une solution de nitrate de calcium à une solution de phosphate d'ammonium dans les proportions molaires (1:1). Les paramètres de synthèse sont rappelés en Tableau 8. Le précipité est filtré immédiatement après sa formation puis lavé avec 3 litres d'eau déionisée à laquelle sont ajoutés 15 mL d'ammoniaque à 30% (pour 20 g de poudre produite environ). Le précipité humide obtenu est alors immédiatement lyophilisé puis stocké à -18°C. Les manipulations pour cette voie de synthèse sont accomplies rapidement dans le but d'éviter toute évolution du précipité amorphe.

II.1.3. Post carbonatation de la surface des poudres par échanges ioniques en solution

Comme le rappelle le chapitre bibliographique (I), la couche phosphocalcique non apatitique et hydratée présente sur la surface des grains d'apatites nanocristallines biologiques ou synthétiques est caractérisée par une forte mobilité ionique des espèces qui la constituent. Rollin-Martinet a étudié la carbonatation par échanges ioniques entre les ions CO_3^{2-} et les ions HPO_4^{2-} d'une poudre d'apatite phosphocalcique nanocristalline biomimétique [9]. Par cette voie de carbonatation, les poudres ont vu leur surface se carbonater très rapidement dès la première minute. Mais, pour substituer les carbonates dans les sites A ou B du cœur apatitique du matériau, plusieurs heures sont nécessaires.

La post-carbonatation uniquement à la surface des grains est souhaitée, les manipulations ont donc été réalisées sur des temps très courts (≤ 15 min). Les poudres étudiées sont : l'apatite nanocristalline biomimétique ANB supposée présenter une importante couche hydratée qui tiendra lieu de référence, l'apatite phosphocalcique synthétisée à 37°C CDHA et le phosphate de calcium amorphe non carbonaté ACP.

La carbonatation de ces composés phosphocalciques est réalisée en milieu aqueux concentré en ions carbonate à température ambiante (22°C). Deux grammes de ces poudres sont imprégnés dans 250 mL de solution aqueuse de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$, Carlo Erba Reagent, 99,7%) concentrée à 0,4 mol.L^{-1}. Cette suspension est agitée pendant 12 minutes à température ambiante avant d'être filtrée sur Büchner, lavée avec 1 L d'eau distillée puis lyophilisée. Ce protocole a été adapté d'après les travaux de Drouet *et al.* portant sur l'enrichissement de la surface d'apatites nanocristallines avec des ions Sr^{2+} ou Mg^{2+} [105]. La concentration de la solution aqueuse en carbonates est fixée à 0,4 mol.L^{-1}, cette concentration étant suffisante pour atteindre la quantité maximum d'ions échangés en surface des grains en 12 minutes [105]. Ces échantillons carbonatés par échanges ioniques seront alors appelés avec le suffixe « **-PC** » pour post-carbonatation dans la suite de ce manuscrit. Les poudres post-carbonatées seront donc nommées **CDHA-PC**, **ANB-PC** et **ACP-PC**.

BY-NC-ND

II.2. Caractérisation des poudres phosphocalciques carbonatées par synthèse directe

II.2.1. Étude de l'influence de la température de synthèse

Cette partie regroupe les résultats des analyses des poudres C0125T90, C0125T60 et C0125T37 réalisées à différentes températures (37°C, 60°C et 90°C respectivement) avec un rapport molaire des réactifs C/P = 0,125. Les méthodologies, les calculs particuliers ainsi que les appareils utilisés seront présentés au fur et à mesure et ne seront plus détaillés par la suite.

II.2.1.1. Analyses par diffraction des rayons X

L'étude des poudres réalisées passe par l'identification et la caractérisation de la ou des phases cristallines présentes. Cette étude est réalisée par diffraction des rayons X (DRX).

II.2.1.1.1. Méthodes expérimentales

Les acquisitions sont réalisées sur un diffractomètre D8 Advance de la marque Bruker utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha1}$ = 1,5406 Å). Les diffractogrammes sont collectés en 2θ entre 20 et 90°, avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 2,85 s/pas. Les phases présentes dans la poudre sont identifiées à l'aide des références PDF (Powder Diffraction Files) présentées en Tableau 9 et fournies par la base de données ICDD (International Center of Diffraction Data).

Composés	N° de la fiche PDF
HA – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	9-432
β-TCP – β-$Ca_9(PO_4)_6$	55-898
α-TCP – α-$Ca_9(PO_4)_6$	9-348
CaO	37-1497
CaOH	4-733
$CaCO_3$	66-867
DCPD – $CaHPO_4$, $2H_2O$	9-77
DCPA – $CaHPO_4$	9-80
β-CPP – $Ca_2P_2O_7$	9-346
Carbone graphite	56-159

Tableau 9 : Références des fiches PDF des phases susceptibles d'être indexées sur les diffractogrammes

Cette technique d'analyse par DRX permet également d'étudier les paramètres structuraux et microstructuraux des échantillons : le calcul des paramètres de maille des poudres, l'estimation de la taille des cristallites et l'évaluation des contraintes de déformation de la maille. Chacun des calculs sera réalisé six fois afin de garantir la reproductibilité des résultats.

- Calcul des paramètres de maille

Les paramètres de maille a et c de la structure des apatites formées ont été estimés par affinement de type « pattern matching » du diagramme de diffraction via le logiciel JANA2006. Cet affinement utilisant la méthode de LeBail permet d'ajuster les paramètres intrinsèques du diagramme de diffraction, c'est-à-dire : la position des raies, la largeur à mi-hauteur et l'intensité intégrée. Pour chaque affinement, une soustraction de la ligne de base en 6 points est réalisée dans un premier temps. Dans le cas où les

BY-NC-ND

diffractogrammes comportent une deuxième phase (calcite ou carbone graphite, par exemple), celle-ci est également prise en compte lors de l'affinement de profil. Les raies sont représentées par des fonctions pseudo-Voigt et les facteurs suivants sont ajustés :

- Le paramètre sycos permettant d'ajuster les décalages de la ligne de base.
- Les grandeurs *a*(=b) et *c*, les paramètres de maille de la phase étudiée.
- Les facteurs Ly, Lx et Lxe, des facteurs d'élargissement de la contribution Lorentzienne de la fonction pseudo-Voigt de l'affinement. Ils sont associés à la taille des cristallites et aux micro-contraintes de la maille pour Lx et Ly, et à l'anisotropie des particules dans la direction [001] pour Lxe. Et, les paramètres Gu, Gv et Gw, liés à la largeur de la contribution gaussienne de la fonction pseudo-Voigt.
- L'asymétrie de Simpson, un paramètre prenant en compte l'asymétrie des raies de diffraction, due à l'échantillon et au diffractomètre.

- Calcul de la taille des cristallites L_{hkl}

La taille de cristallite est calculée par la formule de Scherrer (eq II.1) [174]. Ce calcul néglige les micro-contraintes qui entraineraient une déformation de la maille.

$$L_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\cos\theta_{hkl}\sqrt{FWMH_{exp}^2 - FWMH_0^2}} = \frac{\lambda}{\cos\theta_{hkl}\sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_0^2}} \qquad \textit{(eq II.1)}$$

Avec :

L_{hkl} : la dimension apparente du domaine cristallisé dans la direction perpendiculaire au plan (*hkl*) considéré (Å)

K : la constante de Scherrer, ici K = 0,94 considérant le grain isotrope (approximation)

λ : la longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{CuK\alpha 1}$ = 1,5406 Å)

θ_{hkl} : l'angle de diffraction du plan considéré (rad)

$FWMH_0$: la largeur à mi-hauteur mesurée de la raie (*hkl*) d'une hydroxyapatite bien cristallisée et constituée de cristaux de taille nanométrique (rad)

β_0 : la largeur intégrale mesurée de la raie (*hkl*) (correspondant à la surface de la raie divisée par l'intensité maximale de la raie) d'une hydroxyapatite bien cristallisée et constituée de cristaux de taille nanométrique (rad)

$FWMH_{exp}$: la largeur à mi-hauteur mesurée de la raie (*hkl*) (rad)

β_{exp} : la largeur intégrale mesurée de la raie (*hkl*) (rad)

BY-NC-ND

Afin de s'affranchir de la constante de Scherrer K (approximée à 0,94), dans le cas présent, c'est la formule faisant intervenir la largeur intégrale β qui a été considérée. Le logiciel JANA 2006 ne permettant pas d'avoir accès à cette valeur, le programme Peakoc a été utilisé pour réaliser ces calculs. Il permet d'affiner les raies une à une avec la fonction souhaitée : ici, une fonction de Voigt permettant de connaitre la valeur de β. Les raies (002) à 2θ = 25,879° et (310) à 2θ = 39,819° sont étudiées afin de calculer la taille des cristallites selon les deux directions de la maille apatitique. La raie (310) étant très proche de la raie (212), cette dernière a dû être prise en compte lors de l'affinement des raies.

- Calcul du paramètre de distorsion de la maille g_{hkl}

L'évaluation du désordre cristallin a été réalisée selon le modèle d'Hosemann et Vogel [175]. Il permet d'exprimer des largeurs intégrales des raies de diffraction en fonction de la taille des cristallites incluant cette fois la contrainte de déformation de la maille, c'est-à-dire le paramètre de distorsion de la maille cristallographique g_{hkl}. Le modèle s'écrit de la façon suivante :

$$\sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_0^2} = \frac{1}{L_{hkl}} + \pi^2 \frac{g_{hkl}^2}{d_{hkl}} m^2 \qquad \textit{(eq II.2)}$$

Avec :

$\boldsymbol{\beta_0}$: la largeur intégrale mesurée de la raie (*hkl*) d'une hydroxyapatite bien cristallisée et constituée de cristaux de taille nanométrique (rad)

$\boldsymbol{\beta_{exp}}$: la largeur intégrale mesurée de la raie (*hkl*) (rad)

$\mathbf{L}_{hkl}$: la dimension apparente du domaine cristallisé dans la direction perpendiculaire au plan (*hkl*) considéré (Å)

$\mathbf{g}_{hkl}$: le paramètre de distorsion de la maille de la famille de plans cristallographiques (*hkl*) (Å.rad)

$\mathbf{d}_{hkl}$: la distance interéticulaire pour une famille de plans (*hkl*) dans une direction cristallographique (Å)

m : ordre de réflexion où $m = h^2 + k^2 + l^2$

Ces calculs sont réalisés pour la direction [002] en utilisant les raies (002) à 2θ = 25,879°, (004) à 2θ = 44,370° et (006) à 2θ = 84,430°. Il n'a pas été possible de réaliser les calculs sur les raies (hl0) en raison de leur faible intensité, de leur faible définition et de leur plage angulaire trop élevée.

Pour des matériaux faiblement cristallisés d'une part et pour de grands angles d'autre part, il est difficile de remonter à la valeur de la largeur β pour toutes les raies considérées via le programme Peakoc. C'est le logiciel JANA 2006 qui a donc été utilisé pour ces calculs, donnant accès à toutes les largeurs à mi-hauteur des raies du diffractogramme. Pour réaliser les calculs avec la largeur intégrale β, les largeurs à mi-hauteur ont donc été corrigées via l'utilisation de la constante de Scherrer.

BY-NC-ND

II.2.1.1.2. Résultats

Les diffractogrammes obtenus pour les composés C0125T37, C0125T60 et C0125T90 sont présentés en Figure 19. Les diagrammes correspondants aux poudres C0125T60 et C0125T90 synthétisées à 60°C et 90°C révèlent la présence de pics de diffraction. La position de ces pics permet d'identifier une phase de type hydroxyapatite (HA) en accord avec la fiche PDF 9-432. Les pics sont bien définis pour la poudre précipitée à 90°C, le composé formé à 60°C, lui, présente des pics très larges, moins distincts et peu intenses.

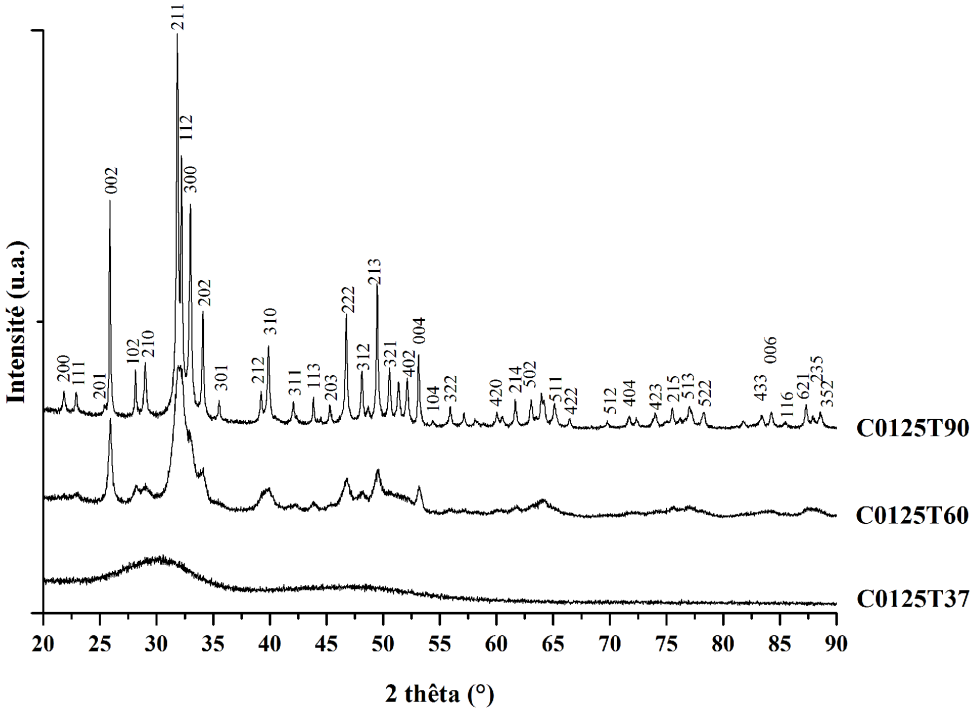


Figure 19 : Diagrammes de diffraction de phosphates de calcium carbonatés synthétisés à différentes température, l'indexation des principaux pics est réalisée à partir de la fiche PDF 9-342

Le diffractogramme de la poudre C0125T37 synthétisée à 37°C ne dévoile aucun pic de diffraction. Ce composé est donc amorphe. Un large pic diffus est tout de même observé centré sur 2θ ≈ 30° mais non attribuable à l'apatite et déjà observé auparavant lors de la caractérisation de phosphates de calcium amorphes comme en atteste la Figure 20. En effet LeGeros a montré que les ions carbonate agissent comme des inhibiteurs de croissance cristalline et peuvent ainsi stabiliser un phosphate de calcium amorphe [176]*cité par*[136].

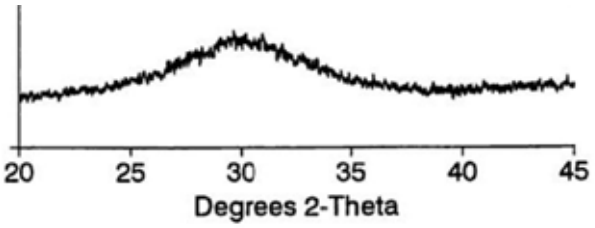


Figure 20 : Exemple de diffractogramme (KαCu) d'un phosphate de calcium amorphe (ACP)[177]

BY-NC-ND

L'augmentation de la température de synthèse a donc contribué aux modifications de l'état de cristallinité des poudres élaborées.

Les paramètres de maille des échantillons cristallisés (C0125T60 et C0125T90) ainsi que les tailles des cristallites et le paramètre de distorsion de la maille cristallographique ont été calculés. Une comparaison sera faite avec les résultats obtenus sur une poudre d'hydroxyapatite stœchiométrique synthétique réalisée antérieurement à ces travaux au laboratoire selon le protocole de synthèse établi par Raynaud *et al.*[86]. Cette poudre, synthétisée à 90°C, avec un pH de 8,85, avec un débit d'ajout de la solution de phosphates de 20 mL.min^{-1} et sans maturation, a été calcinée à 1000°C pendant 15 heures dans le respect de la norme ISO 13779-3 afin de certifier la pureté de cette phase et d'avoir une poudre très bien cristallisée [114]. Son diagramme de diffraction est visible ci-dessous en Figure 21.

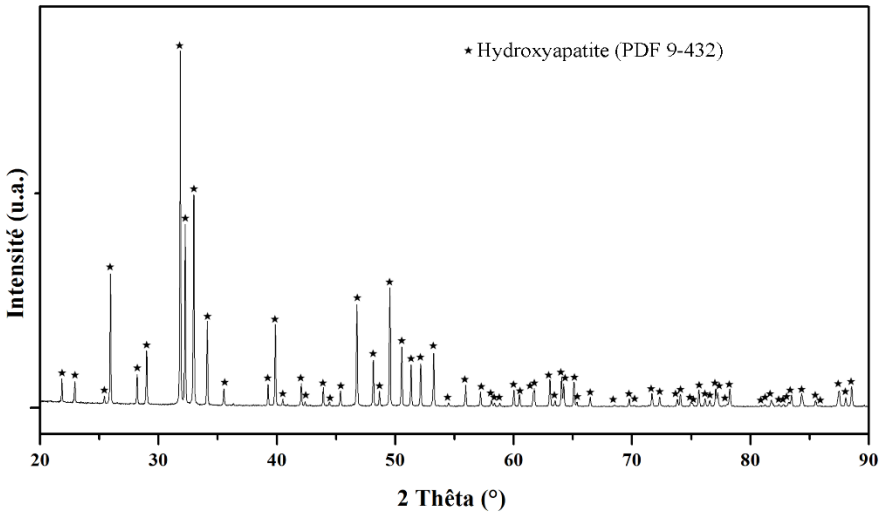


Figure 21 : Diagramme DRX de la poudre synthétique d'HA calcinée à 1000°C pendant 15h

Les valeurs des paramètres cristallographiques calculés pour les différentes poudres sont rassemblées dans le Tableau 10.

Composé :	C0125T60	C0125T90	HA expérimentale	HA (PDF 9-432)
a (Å)	9,43(1)	9,43(8)	9,43(0)	9,418
c (Å)	6,89(4)	6,89(4)	6,88(9)	6,884
$L_{(310)}$ (nm)	8 ± 3	26 ± 1		
$L_{(002)}$ (nm)	17 ± 1	48 ± 1		
g_{hkl} (Å.rad)	0,0073 ± 0,0006	0,0031 ± 0,0004	0,0030 ± 0,0003	

Tableau 10 : Paramètres cristallographiques des poudres cristallisées comparées à ceux de l'hydroxyapatite stœchiométrique

Les paramètres de maille calculés pour les poudres C0125T60 et C0125T90 sont dans les deux cas supérieurs aux paramètres de maille théoriques de l'HA (PDF ICDD 9-432) mais sont toutefois similaires à ceux calculés pour l'HA expérimentale. La valeur de *a* semble augmenter très légèrement avec l'augmentation de la température de synthèse passant de 9,43(1) Å pour le composé C0125T60 à

BY-NC-ND

9,43(8) Å pour le composé C0125T90. Cependant ces valeurs restant très proches, les écarts ne doivent pas être significatifs.

La taille des cristallites (Tableau 10) est très faible pour l'échantillon C0125T60. Elle ne dépasse pas 20 nm dans la direction (00*l*) et 10 nm dans la direction (*hk*0). En revanche, bien que toujours nanométrique, la taille des cristallites du composé C0125T90 est 2 à 3 fois plus importante : 26 nm dans la direction (*hk*0) et 48 nm dans la direction (00*l*). L'augmentation de la température de synthèse entraine donc l'augmentation de la taille des cristallites. En outre, ces résultats mettent en évidence la croissance anisotrope des cristallites avec la direction (00*l*), c'est-à-dire le long de l'axe *c* de la structure apatite.

La valeur moyenne obtenue pour le paramètre g_{002} de distorsion de la maille (Tableau 10), pour une hydroxyapatite stœchiométrique bien cristallisée, est de 0,0030 Å.rad environ. Le composé C0125T90 a une valeur sensiblement identique (0,0031 Å.rad). Par conséquent, cette poudre synthétisée à 90°C peut être considérée comme bien cristallisée. Ce paramètre étant plus élevé pour la poudre C0125T60 (0,0073 Å.rad), cela signifie que la contrainte de déformation de la maille est plus élevée pour cette poudre. Le désordre cristallin est, de ce fait, plus important, sa cristallinité est donc plus faible.

L'ensemble de ces résultats permet de confirmer les observations de la littérature : la diminution de la température de synthèse entraine une décroissance de la cristallinité des échantillons et de la taille des domaines cristallisés [52,67].

II.2.1.2. Analyses morphologiques : observations microscopiques

II.2.1.2.1. Méthodes expérimentales

Les poudres synthétisées ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique en transmission (MET). Pour réaliser les images MEB, un microscope muni d'une source à émission de champ (MEB-FEG) JEOL JSM 7400F a été utilisé. Le microscope utilisé pour réaliser les clichés en transmission est un MET haute résolution HR-TEM 2100 de la marque JEOL. Ce microscope a aussi permis de réaliser des clichés de diffraction des électrons en sélection d'aire (SAED).

La taille des particules observées est mesurée à l'aide du logiciel ImageJ, qui a permis d'estimer sur une cinquantaine de mesures le diamètre ou bien la largeur et la longueur des grains ainsi que leur taille moyenne.

Les poudres étudiées sont dispersées dans de l'acétone par ultrasons. Pour les observations MEB, une goutte est récupérée et déposée sur un porte échantillon. Une fois le solvant évaporé, l'échantillon est métallisé sous vide pendant 8 secondes à l'aide du métalliseur AGAR SPUTTER COATER B7340 muni d'une source Platine. La distance de travail est réglée à 50 mm environ et le courant de pulvérisation est de 30 mA pour une épaisseur déposée de 1 à 2 nm environ. Pour les

BY-NC-ND

observations MET une goutte de la suspension est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane carbone, la grille est observée après évaporation du solvant.

II.2.1.2.2. Résultats

Les images obtenues par microscopies sont présentées en Figure 22.

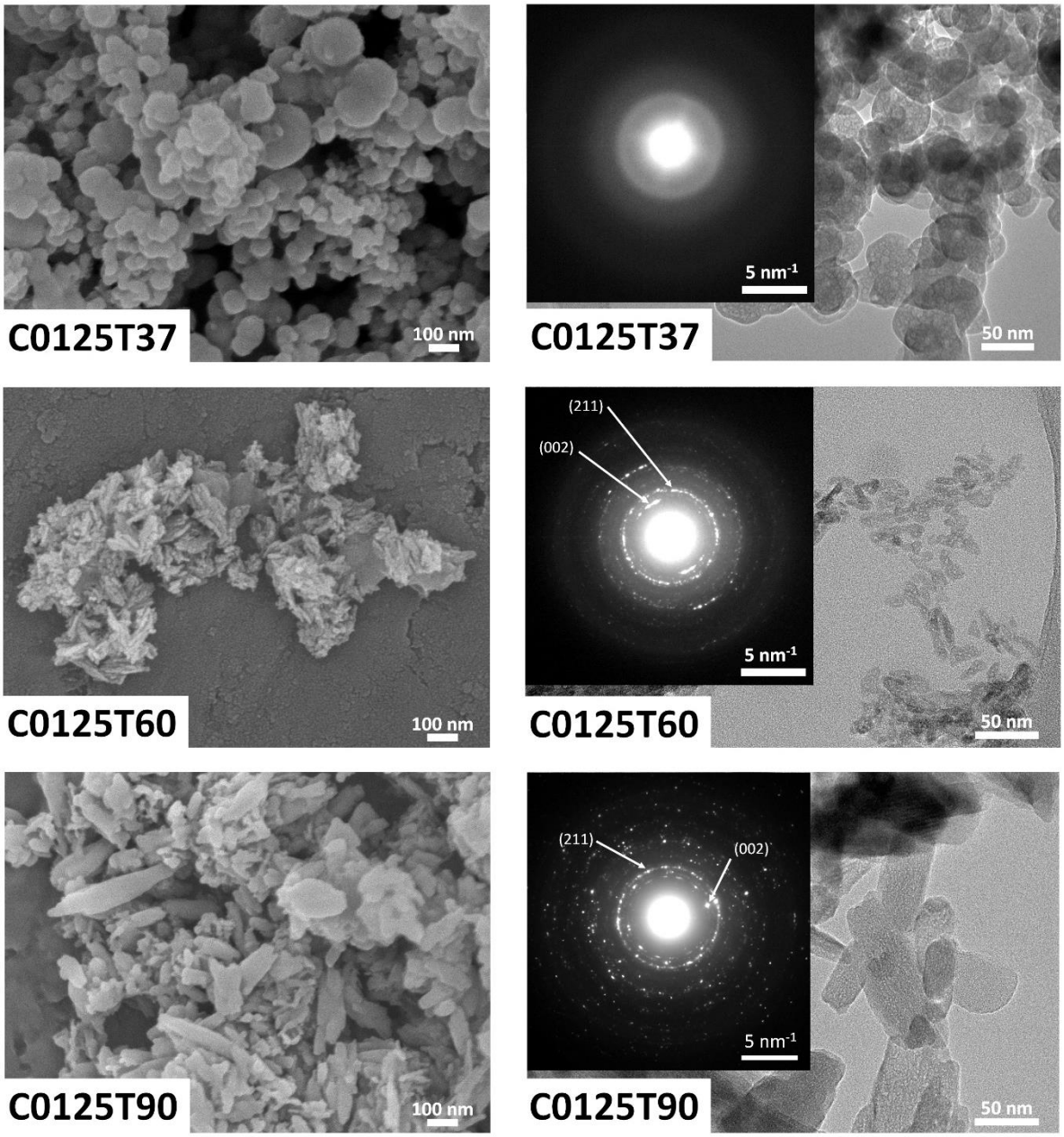


Figure 22 : Photos des poudres obtenues par microscopie : à gauche les images MEB et à droite les images MET avec les clichés SAED correspondants

La poudre C0125T37, synthétisée à 37°C, est composée de grains sphériques et agglomérés dont la taille, comprise entre 35 et 250 nm, est en moyenne de 76 nm. Malgré leur taille variée, ces grains demeurent tous sphériques, ce qui montre une croissance isotrope. Le caractère amorphe de ces grains

BY-NC-ND

est confirmée par le cliché de diffraction SAED ne montrant aucune tache ni anneau de diffraction. Cette poudre présente les mêmes caractéristiques morphologiques que les grains ACP composés de clusters de Posner [121,126].

Les observations de la poudre C0125T60, synthétisée à 60°C, mettent en évidence des grains nanométriques sous forme de bâtonnets, de taille moyenne de 52 nm en longueur (de 35 à 55 nm), et 17 nm en largeur (de 15 à 20 nm). Enfin, la poudre C0125T90 obtenue après synthèse à 90°C présente également des grains en forme de bâtonnets, mais de taille bien plus grande : 173 nm en moyenne de longueur (100 à 420 nm) et 51 nm de largeur (30 à 95 nm). Les images de diffraction SAED confirment, après indexation des taches de diffraction, que les grains précipités à 60°C et 90°C sont cristallisés en apatite.

Les grains sous forme de bâtonnets ont dû croître dans la direction *c* de la maille cristalline de la même façon que les cristallites. La comparaison des tailles de grains observés au microscope avec la taille des cristallites estimée par DRX (Tableau 11) montre que les grains sont deux à quatre fois plus grands que les cristallites selon la direction observée et sont de ce fait constitués de plusieurs d'entre elles.

Composé :		**C0125T60**	**C0125T90**
Taille grains	*longeur*	35 à 55 nm – 52 nm	100 à 420 nm – 173 nm
(MEB)	*largeur*	15 à 20 nm – 17 nm	30 à 95 nm – 51 nm
Taille cristallites	*(00l)*	17,1 nm	48,1 nm
(DRX)	*(hk0)*	7,8 nm	27,5 nm
Rapport des tailles	*longeur*	3,0	3,6
(d(MEB)/L(crist.))	*largeur*	2,2	1,9

Tableau 11 : Tailles des grains mesurées par MEB (limites haute et basse et taille moyenne) et des cristallites déterminées par DRX ainsi que le rapport des tailles

II.2.1.3. Mesure de densité et de surface spécifique

II.2.1.3.1. Méthodes expérimentales

La densité des poudres est obtenue à l'aide de mesures de pycnométrie à hélium (He) sur un appareil Accupyc 1340 de la marque Micromeritics. Le résultat obtenu est une moyenne de 10 mesures réalisées par l'appareil sur 200 à 300 mg d'échantillon.

La surface spécifique de la poudre, renseignant sur la surface réelle du matériau rapportée à sa masse, a été mesurée par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) d'adsorption d'azote à 8 points, à l'aide de l'appareil ASAP2020 (MICROMERITICS). Avant d'effectuer les mesures, la poudre analysée (1 gramme environ) subit un dégazage sous vide à 50°C pendant 15h. Les valeurs de surface sont obtenues à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption du diazote N_2.

Ces mesures, dans le cas de grains sphériques permettent d'exprimer le diamètre moyen des grains en fonction de la surface spécifique de la poudre et de la densité [88]. Le calcul qui est réalisé est le suivant :

BY-NC-ND

$$\Phi_{moyen} = \frac{6}{d \times S_{BET}} \qquad (eq\ II.\ 3)$$

Avec :

Φ_{moyen} : le diamètre moyen des particules (µm)

d: la densité de la poudre mesurée par pycnométrie

S_{BET}: la surface spécifique de la poudre en ($m^2.g^{-1}$)

II.2.1.3.2. Résultats

Le Tableau 12 regroupe les résultats de surface spécifique et de densités obtenus. La densité mesurée pour les poudres cristallisées C0125T60 et C0125T90 (*i.e. :* 2,962 et 2,938 respectivement) sont proches des valeurs obtenues par Lafon *et al.* (2,83 et 2,91 respectivement pour une C_BHA synthétisée à 90°C dans les mêmes conditions que la poudre C0125T90 et une HA) [3]. Ces valeurs sont en revanche légèrement inférieures à celle donnée pour l'hydroxyapatite théorique par la fiche PDF 3-435 (3,155). La densité obtenue pour la poudre amorphe C0125T37 est beaucoup plus faible que celle des poudres cristallisées. Sa valeur de 2,515 s'approche de la densité calculée pour un ACP (2,31) par Holt *et al.* à partir du modèle de la brushite (DCPD) [125].

Composé :	**C0125T37**	**C0125T60**	**C0125T90**
S_{BET} *(m^2/g)*	45,8 ± 0,3	212,5 ± 0,5	68,0 ± 0,2
d	2,515 ± 0,006	2,962 ± 0,003	2,938 ± 0,002

Tableau 12 : Caractéristiques physiques des poudres synthétisées (densité et surface spécifique)

La poudre C0125T90 possède une surface spécifique de 68 $m^2.g^{-1}$. Cette valeur est proche de celle obtenue dans la littérature pour l'hydroxyapatite stœchiométrique (58 $m^2.g^{-1}$) [86] mais supérieure à la valeur obtenue par Lafon *et al.* (36 $m^2.g^{-1}$) pour l'apatite carbonatée réalisée dans les mêmes conditions et calcinée à 400°C [3]. La poudre C0125T60 exhibe la plus grande surface (212 $m^2.g^{-1}$) ce qui est cohérent avec sa taille de grains nanométriques. La surface spécifique de ces poudres est donc conforme aux morphologies observées par microscopie électronique.

Le composé C0125T37, qui est amorphe, développe la plus petite surface spécifique (46 $m^2.g^{-1}$) en accord avec sa morphologie : des grains sphériques et de taille importante. Pour cette poudre, les grains étant isotropes, il a été possible d'estimer d'après l'équation (eq II.3) le diamètre moyen des grains à l'aide des valeurs de densité et de surface spécifique mesurées dans cette partie. Le calcul donne un diamètre moyen Φ_{moyen} = 0,0518 µm, c'est-à-dire 51,8 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue sur des clichés MEB (76 nm). Les résultats sont donc en bon accord.

BY-NC-ND

II.2.1.4. Analyses spectroscopiques

II.2.1.4.1. Méthodes expérimentales

II.2.1.4.1.1. Généralités et observation des spectres

Les poudres ont été caractérisées à l'aide de mesures spectroscopiques. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est la technique la plus utilisée pour l'analyse des fonctions chimiques d'un matériau. Elle consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement électromagnétique infrarouge sur une gamme de fréquences déterminée. Ce rayonnement va interagir avec les liaisons moléculaires, assimilées à des vibrateurs, présentes dans l'échantillon. Ces vibrateurs, au repos, vibrent à des fréquences caractéristiques de la liaison avec une amplitude donnée. Sous l'effet du rayonnement infrarouge, ces liaisons vont vibrer avec une amplitude plus importante et ainsi absorber le rayonnement infrarouge. Un spectre infrarouge caractéristique de l'échantillon est obtenu, il présente des bandes d'absorption correspondant à certains des différents modes de vibration des liaisons moléculaires de l'échantillon étudié. Certaines des fonctions chimiques du matériau étudié vont alors pouvoir être identifiées grâce aux fréquences de vibration de leurs liaisons qui leur sont propres dans un environnement donné.

Les spectres infrarouges sont collectés par un spectromètre NICOLET 5700 Thermoscientific, en transmission dans la gamme spectrale 4000 – 400 cm^{-1} avec un balayage de 64 scans et une résolution de 2 cm^{-1}. L'acquisition est réalisée sur des pastilles de KBr dans lesquelles la poudre est dispersée. La quantité de poudre est ajustée pour que les spectres soient réalisés avec une absorbance maximale de 1 ± 0,2.

Dans le cas des apatites phosphocalciques, la spectroscopie infrarouge va informer de la présence des groupes fonctionnels tels que PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, OH^-, HPO_4^{2-} dans un environnement donné et des proportions relatives dans lesquelles ils se trouvent. Les Tableau 13 et Tableau 14 renseignent respectivement sur les fréquences des principales bandes de vibration des phosphates et des carbonates que l'on peut retrouver pour les échantillons produits.

Toutefois, à l'heure actuelle, la position précise des bandes des carbonates du mode ν_2CO_3 demeure mal identifiée. Particulièrement, la position des carbonates labiles reste peu connue et elle est susceptible d'être modifiée en fonction des paramètres de synthèse et de la cristallinité de la poudre. Dans cette étude, les positions choisies pour décrire les différentes bandes sont les dernières reportées dans la littérature mais des écarts avec les résultats obtenus dans ces travaux sont alors à même d'être observés.

BY-NC-ND

Mode de vibration	Hydroxyapatite HA	Phosphate de calcium amorphe ACP
$\nu_1 PO_4$	*962*	*949*
$\nu_2 PO_4$	472	
$\nu_3 PO_4$	**1092, 1040**	**1040**
$\nu_4 PO_4$	601, 575e, 561	560
P-OH (HPO_4)		875
ν_SOH ap	3560	
ν_LOH ap	631	
vOH eau	3400-3000	3400-3000
vH-O-H (eau ads)	1640	1640
Références	[178]	[95,129]

NB : Valeurs en gras : forte intensité et valeurs en italique : faible intensité, e : épaulement.

Tableau 13 : Bandes caractéristiques des modes de vibration infrarouge dans le cas de l'hydroxyapatite stœchiométrique et du phosphate de calcium amorphe (nombre d'onde en cm^{-1})

Mode de vibration	Carbonate en site A	Carbonate en site B	Carbonate Labile (ACP)
$\nu_2 CO_3$	878	872	866
$\nu_3 CO_3$	**1542, 1465**	**1462, 1412**	**1480, 1417**
$\nu_4 CO_3$	*757, 670*	*718, 692*	
Références	[84,95]	[48,84,95,179]	[6,129]

NB : Valeurs en gras : forte intensité et valeurs en italique : faible intensité.

Tableau 14 : Fréquences caractéristiques des modes de vibration infrarouge des carbonates présents dans les apatites et les phosphates de calcium amorphes.

II.2.1.4.1.2. Estimation de la teneur en carbonates

La teneur en carbonates peut être évaluée via des analyses infrarouge. En effet, une méthode de dosage a été mise en place au laboratoire CIRIMAT par Grunenwald *et al.*[180]. Celle-ci se base sur l'évaluation du rapport des aires correspondant à la bande de vibration $\nu_3 CO_3$ et l'aire des bandes ν_1 et $\nu_3 PO_4$ corrélée au taux de CO_3^{2-}. La relation établie est alors la suivante :

$$\%_{massique} CO_3 = 28{,}62 \times \frac{aire(\nu_3(CO_3))}{aire(\nu_1 \nu_3(PO_4))} + 0{,}0843 \qquad (eq\ II.4)$$

Une droite d'étalonnage a été déterminée en réalisant les mesures par coulométrie, c'est-à-dire par détection du CO_2 libéré durant la dissolution acide des composés, pour des phosphates de calcium synthétiques et biologiques carbonatés de 3 à 7% en masse. Les aires des bandes étudiées (représentées en Figure 23) sont mesurées par le logiciel OMNIC© après soustraction de la ligne de base entre 2000 et 400 cm^{-1}, les points aux alentours de 2000, 1340, 790 et 400 cm^{-1} se trouvant sur la ligne de base. Le calcul s'effectue entre 1550 et 1350 cm^{-1} pour l'aire $\nu_3 CO_3$, le calcul est toutefois élargi à 1570 cm^{-1} lorsque les carbonates sont présents dans les sites A, et entre 1230 cm^{-1} et 912 cm^{-1} pour l'aire des bandes ν_1 et $\nu_3 PO_4$.

En déterminant l'aire des bandes infrarouge dans ces conditions, il est alors possible de calculer, à l'aide de l'équation (II.4), la teneur en carbonates de la poudre analysée.

BY-NC-ND

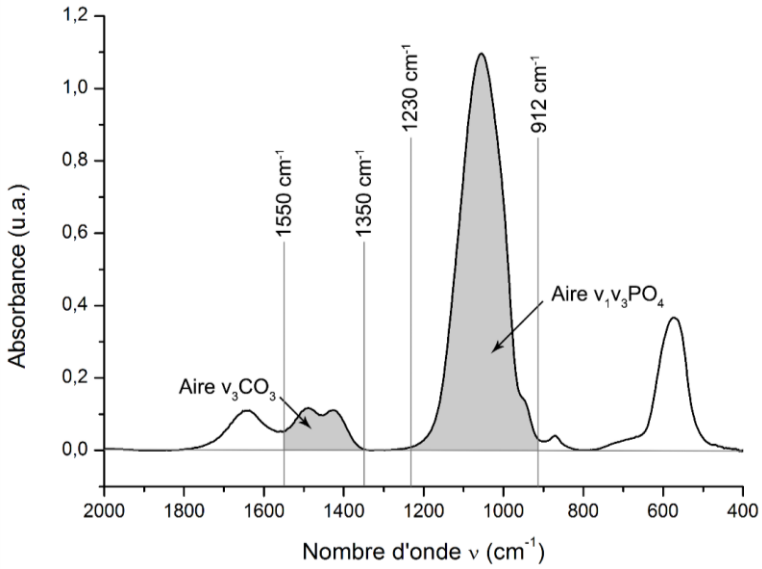


Figure 23 : Représentation des aires étudiées lors du dosage des carbonates par FTIR à l'aide de la méthode proposée par Grunenwald et al. [180]

II.2.1.4.1.3. Décomposition spectrale des domaines spectraux ν_4PO_4 et ν_2CO_3

Dans le but de mettre en évidence les différentes contributions des groupements ioniques présents dans le matériau, les domaines spectraux ν_4PO_4 et ν_2CO_3 sont étudiés par décomposition spectrale de bandes. Dans un domaine spectral défini, il est possible de trouver un à plusieurs modes de vibration (proches ou confondus). Ces modes de vibration, caractéristiques d'une liaison ionique sont constitués d'une ou plusieurs bandes. En effet, en fonction de l'environnement proche de la liaison, la fréquence de vibration de cette liaison ne sera pas exactement la même. C'est pourquoi, par exemple, il est possible de distinguer dans les modes ν_2CO_3 et ν_3CO_3 les contributions des carbonates situés en sites A ou en sites B de l'apatite ou labiles. La décomposition de ces domaines permet d'isoler chaque bande afin d'évaluer semi-quantitativement les différentes contributions des espèces identifiées. Les deux domaines considérés dans cette étude, identifiés en Figure 24, sont le domaine 800-400 cm^{-1} permettant l'investigation du mode ν_4PO_4 et le domaine 920-820 cm^{-1} permettant l'étude du mode ν_2CO_3.

Dans ce cas les spectres sont acquis sur des pastilles de KBr saturées en échantillons afin d'avoir une absorbance maximale de la bande ν_4PO_4 ($\cong 1 \pm 0,2$), 128 scans sont réalisés avec une résolution de 2 cm^{-1}. De manière générale, ces décompositions sont réalisées avec le module « Fit Peaks » (Peak analyzer) du logiciel OriginPro© après soustraction de la ligne de base. Les décompositions sont réalisées six fois par échantillon. Ces études sont réalisées sur les échantillons cristallisés (apatites). Dans le cas des phosphates de calcium amorphe, les espèces sont toutes considérées comme étant amorphes ou « labiles ».

BY-NC-ND

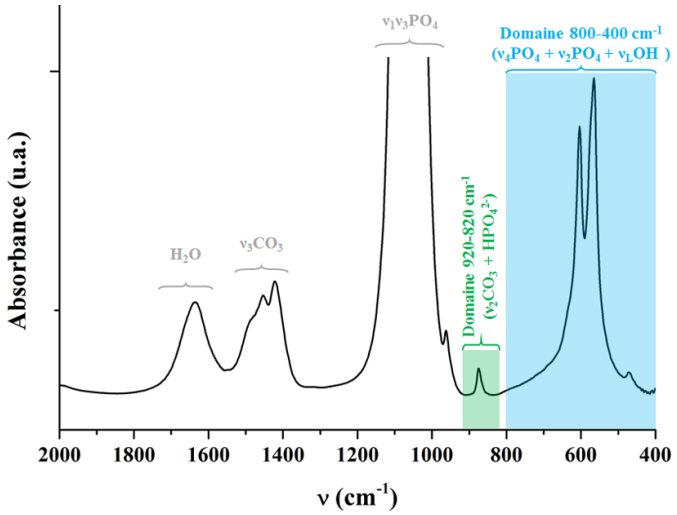


Figure 24 : Zoom du spectre FTIR de la poudre C0125T60 présentant le domaine 920-820 cm^{-1} en vert et le domaine 800-400 cm^{-1}en bleu qui seront étudiés par décomposition spectrale.

✓ ***Domaine 800-400 cm^{-1}***

Le domaine spectral 800-400cm^{-1} est constitué des modes de vibration suivants : ν_4PO_4, ν_2PO_4 et ν_LOH. Ce domaine peut être décomposé avec 9 bandes au maximum reportées dans le Tableau 15. La Figure 25 montre un exemple de décomposition spectrale pour la poudre C0125T60.

Position des bandes (cm^{-1})	Attribution
470	ν_2PO_4 apatitiques
534	HPO_4^{2-} non apatitiques
550	HPO_4^{2-} apatitiques
560	PO_4^{3-} apatitiques
575	PO_4^{3-} apatitiques
601	PO_4^{3-} apatitiques
617	PO_4^{3-} non apatitiques
631	ν_LOH apatitiques
670	H_2O

Tableau 15 : Fréquences de vibration des différentes bandes observables dans le domaine 400-800 cm^{-1} pour des apatites nanocristallines[9,96].

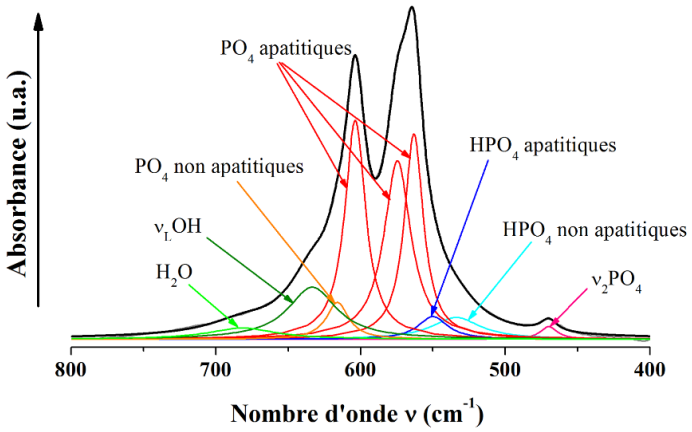


Figure 25 : Décomposition spectrale sur le domaine FTIR 800-400 cm^{-1} pour la poudre C0125T60

BY-NC-ND

Lors de la décomposition de ce domaine, chaque bande est représentée par une fonction lorentzienne. Les fréquences sont initialement fixées d'après les positions données dans le Tableau 15 lors des décompositions spectrales réalisées.

Ainsi, les bandes que l'on retrouve sont les phosphates apatitiques du mode ν_2 à 470 cm^{-1} et du mode ν_4 à 601, 575 et 560 cm^{-1}. Le mode ν_4PO_4, qui est au cœur de l'étude de ce domaine, est composé de contributions provenant des liaisons P-O des phosphates PO_4^{3-} mentionnées ci-dessus mais également des hydrogénophosphates HPO_4^{2-} présents dans la structure apatitique et observables à 550 cm^{-1}. De surcroît, comme le rappelle le premier chapitre (I.2.1.3.2, p.25), des environnements non-apatitiques, recouvrant les cristaux d'apatites nanocristallines de synthèse, sont identifiables par spectroscopie infrarouge. En effet, de nombreuses études spectroscopiques ont ainsi déterminé la position de ces bandes non apatitiques [13,108,178,181]. Les ions PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} non apatitiques sont visibles à 617 cm^{-1} et 534 cm^{-1} respectivement. Enfin les ions OH^- apatitiques (mode $\nu_L OH$) sont exprimés à 631 cm^{-1}. Par ailleurs, le mode de vibration de bascule (ou libration) de l'eau, à 670 cm^{-1} environ, peut être identifié dans ce domaine dans le cas où des molécules d'eau subsistent après l'étape de lyophilisation, [96,182].

Une fois ces décompositions réalisées, il est possible de comparer les bandes semi-quantitativement en calculant le ratio des intensités intégrées des bandes considérées : les hydrogénophosphates apatitiques et non apatitiques (à respectivement 550 et 534 cm^{-1}) ainsi que la bande $\nu_L OH$ (à 631 cm^{-1}). Les calculs des ratios réalisés sont donnés en équations (eq II.5), (eq II.6) et (eq II.7).

$$\begin{matrix}\textit{Rapport des intensités intégrées}\\ \textit{pour les ions } OH^- \textit{ apatitiques}\end{matrix} = \frac{OH^- ap.}{OH^- ap. + PO_4{}^{3-} ap. + HPO_4{}^{2-} ap.} \qquad (eq\ II.5)$$

$$\begin{matrix}\textit{Rapport des intensités intégrées}\\ \textit{pour les ions } HPO_4{}^{2-} \textit{ non apatitiques}\end{matrix} = \frac{HPO_4{}^{2-}\ non\ ap.}{PO_4{}^{3-} ap. + PO_4{}^{3-} non\ ap. + HPO_4{}^{2-} ap. + HPO_4{}^{2-} non\ ap.} \qquad (eq\ II.6)$$

$$\begin{matrix}\textit{Rapport des intensités intégrées}\\ \textit{pour les ions } HPO_4{}^{2-} \textit{ apatitiques}\end{matrix} = \frac{HPO_4{}^{2-}\ ap.}{PO_4{}^{3-} ap. + PO_4{}^{3-} non\ ap. + HPO_4{}^{2-} ap. + HPO_4{}^{2-} non\ ap.} \qquad (eq\ II.7)$$

Ainsi, les HPO_4^{2-}, difficilement observables par ailleurs sont identifiés et leurs bandes sont comparées à celles des autres phosphates. La présence (ou l'absence) de couche de surface hydratée est caractérisée par l'étude des HPO_4^{2-} non apatitiques. Enfin, la bande $\nu_L OH^-$ permet de caractériser le remplissage des tunnels apatitiques par les ions OH^-, notamment en fonction de la substitution de ces ions par des CO_3^{2-} en sites A.

Ces rapports ne sont que semi-quantitatifs, ils ne sont pas comparables d'un mode de vibration à l'autre. En effet, l'intensité des bandes sur le spectre est liée à l'absorption du rayonnement infrarouge. Celle-ci est plus ou moins exacerbée selon les groupements chimiques considérés en fonction de leur coefficient d'extinction molaire ε (d'après la loi de Beer-Lambert). Toutefois, le résultat reste

BY-NC-ND

proportionnel à la teneur de l'ion considéré puisque l'absorbance d'une espèce est proportionnelle à sa concentration.

✓ ***Domaine 920-820 cm^{-1}***

Afin d'identifier et d'évaluer les proportions d'ions CO_3^{2-} substitués dans les sites A et B ainsi que les CO_3^{2-} labiles dans les échantillons, le domaine ν_2 CO_3 dans la région 830-920 cm^{-1} a été décomposé. Or, les ions HPO_4^{2-} et CO_3^{2-} présentent des contributions à des nombres d'onde très proches entre 866 et 878 cm^{-1}, ce qui rend difficile l'isolement des différentes contributions. Pour surmonter cette difficulté, une étude préliminaire a été réalisée en utilisant les spectres infrarouge de poudres d'apatites nanocristallines réalisés par N.Vandecandelaere pendant sa thèse [96]. Les poudres ont été synthétisées par précipitation aqueuse selon le protocole énoncé en partie II.1.2.2 . En revanche, le précipité a été maturé pendant des durées différentes, ce qui a donné des quantités variables d'ions HPO_4^{2-} dans la poudre. Dans ce présent travail, l'étude de la bande HPO_4^{2-} dans le domaine 920-820 cm^{-1} (Figure 26a) a montré que la bande HPO_4^{2-} peut être assimilée à une fonction Gaussienne, bien qu'elle soit composée de plusieurs contributions, correspondant notamment à des ions apatitiques et non apatitiques. Sa position médiane est située entre 869 et 870 cm^{-1}. L'aire de cette bande a été reliée à la somme des aires des bandes hydrogénophosphate apatitiques et non apatitiques obtenues après décompositions spectrales dans le domaine du mode ν_4 PO_4 (Figure 26b).

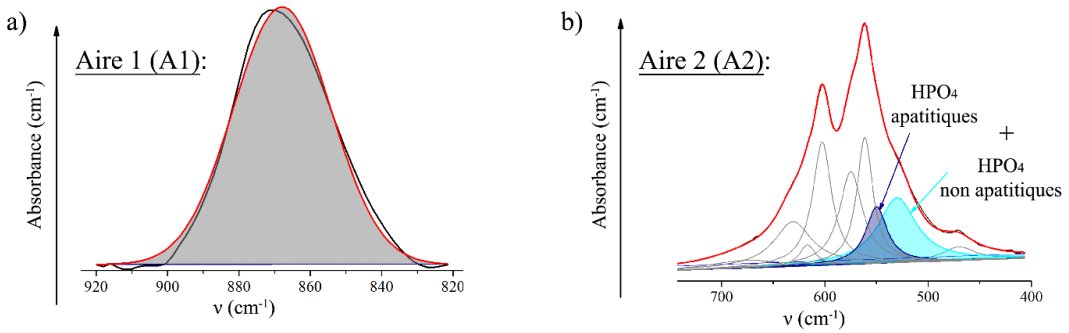


Figure 26 : Représentation des bandes HPO_4 dans les domaines 920-820 cm^{-1} (a) et 800-400 cm^{-1}(b)

Une courbe d'étalonnage (Figure 27) est tracée représentant l'aire de la bande des hydrogénophosphates à 870 cm^{-1} notée A1 en fonction de la somme des aires des hydrogénophosphates dans le domaine du mode ν_4 PO_4 notée A2.

Il apparaît alors que l'aire A1 est environ dix fois plus faible que la somme des aires A2 (R^2 = 0,84). Lors de la décomposition spectrale des apatites carbonatées, les paramètres (position, largeur à mi-hauteur et aire) de cette bande HPO_4^{2-} (dans le domaine 920-820 cm^{-1}) ont pu être imposés grâce à cet étalonnage, à partir des valeurs A2 calculées pour les hydrogénophosphates lors de la décomposition préalable du domaine 800-400 cm^{-1}.

BY-NC-ND

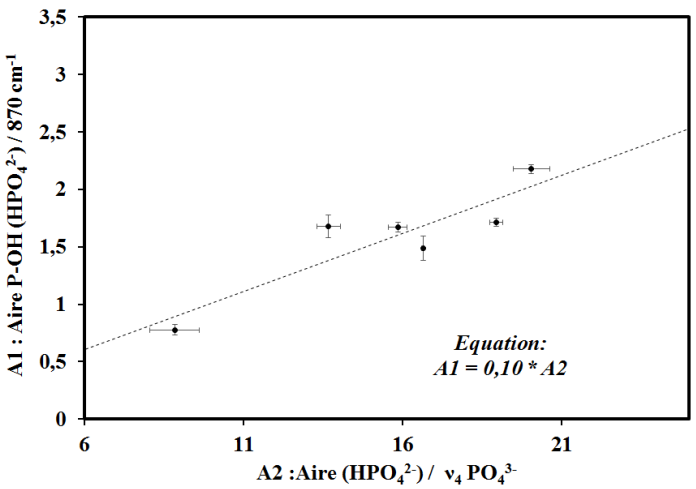


Figure 27 : Droite d'étalonnage entre les aires des bandes HPO_4 dans les domaines 920-820 cm^{-1} (A1) et 800-400 cm^{-1}(A2)

Le domaine 920-820 cm^{-1} a ainsi été décomposé en quatre bandes avec la bande des hydrogénophosphates fixée comme expliqué ci-dessus et les bandes des carbonates positionnées aux nombres d'onde théoriques donnés dans le Tableau 14. La Figure 28 montre un exemple de décomposition de ce domaine pour la poudre C0125T60.

La bande des carbonates labiles est représentée par une fonction gaussienne, positionnée avant affinement à 866 cm^{-1}, plus élargie qu'une fonction lorentzienne et donc plus adaptée pour une large bande. Les carbonates en sites B, substitués dans l'apatite, sont représentés par une fonction laurentzienne initialement centrée sur 872 cm^{-1}. En revanche, c'est l'utilisation d'une fonction gaussienne, positionnée à 878 cm^{-1}, qui a permis de décrire les carbonates présents dans les sites A. En effet, compte tenu de la multitude d'environnements de ces ions CO_3^{2-} (CO_3^{2-}(A), CO_3^{2-}(B), OH^-, PO_4^{3-}, Ca^{2+}, $\square_{Ca}$ $\square_{OH}$), il est possible que la bande des carbonates en sites A se présente sous la forme d'une répartition gaussienne de fonctions lorentziennes.

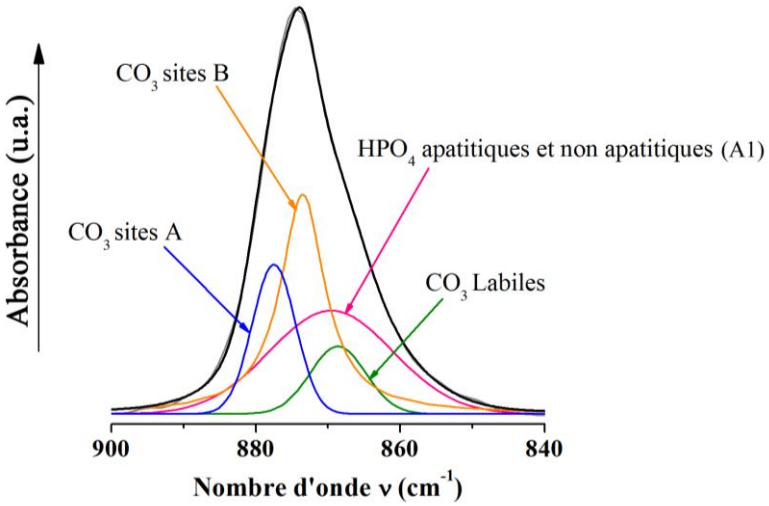


Figure 28 : Décomposition spectrale du mode ν_2CO_3 de la poudre C0125T60 sur le domaine 920-820 cm^{-1}

BY-NC-ND

De la même manière que pour le domaine 800-400cm^{-1}, les rapports des intensités intégrées des différentes contributions des bandes des carbonates situés dans les sites A, B ou labiles sont calculés (eq II.8 à II.10) afin d'étudier semi-quantitativement ces substitutions.

$$\begin{matrix}\textit{Rapport des intensités intégrées} \\ \textit{pour les } {CO_3}^{2-} \textit{ substitués en sites A}\end{matrix} = \frac{{CO_3}^{2-}\ site\ A}{{CO_3}^{2-}\ lab. + {CO_3}^{2-}\ site\ A + {CO_3}^{2-}\ site\ B} \qquad (eq\ II.8)$$

$$\begin{matrix}\textit{Rapport des intensités intégrées} \\ \textit{pour les } {CO_3}^{2-} \textit{ substitués en sites B}\end{matrix} = \frac{{CO_3}^{2-}\ site\ B}{{CO_3}^{2-}\ lab. + {CO_3}^{2-}\ site\ A + {CO_3}^{2-}\ site\ B} \qquad (eq\ II.9)$$

$$\begin{matrix}\textit{Rapport des intensités intégrées} \\ \textit{pour les } {CO_3}^{2-} \textit{ labiles}\end{matrix} = \frac{{CO_3}^{2-}\ lab.}{{CO_3}^{2-}\ lab. + {CO_3}^{2-}\ site\ A + {CO_3}^{2-}\ site\ B} \qquad (eq\ II.10)$$

II.2.1.4.2. Résultats : Caractérisation générale des spectres

Les spectres FTIR recueillis sur les poudres synthétisées sont présentés en Figure 29. Les poudres C0125T60 et C0125T90 présentent les modes de vibration des groupements phosphate observés à 472 cm^{-1} (ν_2) 560, 575 et 600 cm^{-1} (ν_4), 960 cm^{-1} (ν_1) et 1020-1120 cm^{-1} (ν_3) typiques d'une structure d'apatite. Les bandes à 631 et 3560 cm^{-1} sont attribuées aux ions hydroxyde OH^- apatitiques.

En ce qui concerne la poudre C0125T37, synthétisée à 37°C, le spectre montre des bandes larges mal résolues, caractéristiques du caractère amorphe du matériau. En outre, les nombres d'ondes de ces bandes sont semblables à ceux trouvés pour d'autres ACP préparés par précipitation en milieu basique [95,110,129].

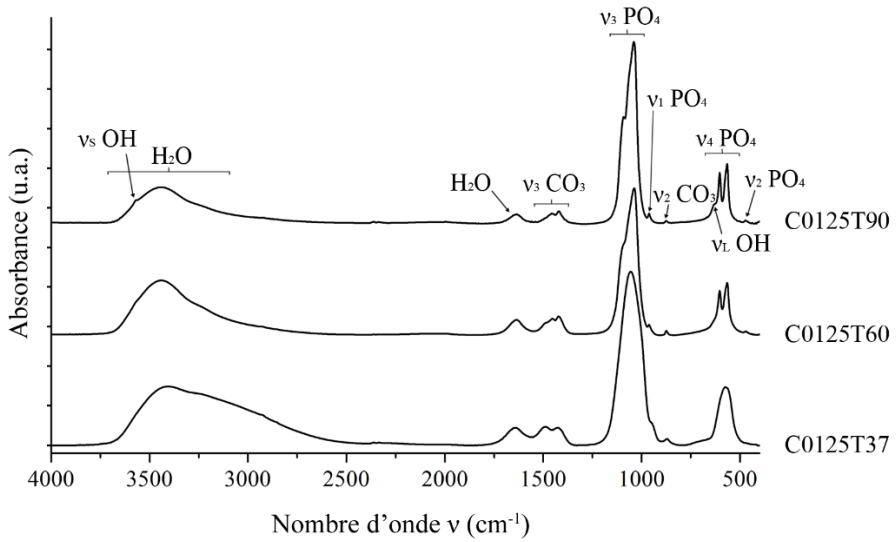


Figure 29 : Spectres infrarouge des poudres brutes synthétisées à différentes températures

La quantité d'eau identifiée par la bande large entre 3700 et 2800 cm^{-1} et la bande à 1640 cm^{-1} diminue avec l'augmentation de la température de synthèse. La présence de cette eau pourrait être en partie attribuée à l'existence d'une couche hydratée plus ou moins importante à la surface des particules comme cela a été décrit pour les apatites nanocristallines (biologiques ou synthétiques) [5,98,101].

BY-NC-ND

Cependant, il faut prendre en compte que la poudre de KBr, extrêmement hydrophile, peut contribuer à l'importante amplitude de ces bandes. Dans le cas de la poudre amorphe C0125T37, la bande à 3700-2800 cm^{-1} semble plus élargie et celle à 1640 cm^{-1} apparaît plus intense. Cela démontre une quantité d'eau plus importante. En effet, dans le cas des ACP, l'eau peut pénétrer les interstices entre les clusters qui contiennent en moyenne 15 à 20% massique d'eau dans leur composition. [126,183,184].

II.2.1.4.3. Bandes de vibration des carbonates

Les ions carbonate peuvent être observés dans deux régions du spectre : le mode de vibration ν_2 des groupes carbonate entre 840 et 900 cm^{-1} et le mode de vibration ν_3 entre 1350 et 1600 cm^{-1} (Figure 29). La bande ν_4 CO_3 (dans la gamme spectrale 760-665 cm^{-1}) est trop faible pour être visible sur les spectres et donc elle ne peut pas être exploitée. Pour chaque mode de vibration, il existe trois types de contributions en raison des différents environnements des groupements : les carbonates localisés en sites A, les carbonates localisés en sites B et, les carbonates « labiles » qui n'entrent pas dans la structure apatitique du matériau.

L'observation des domaines ν_2 et ν_3 CO_3 en Figure 30 révèle les principales contributions des ions carbonate.

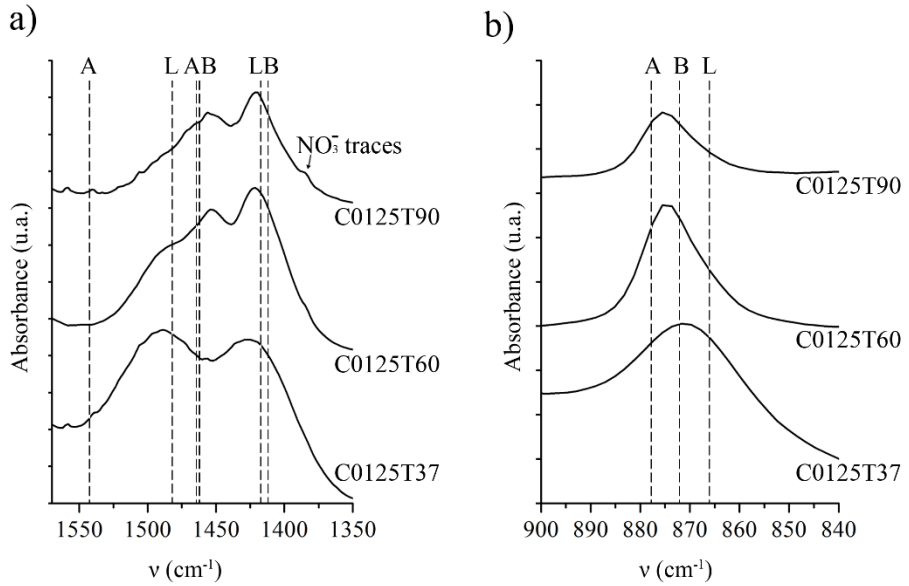


Figure 30 : Zoom sur les domaines ν_3CO_3 (a) et ν_2CO_3 (b) des spectres infrarouge des différents composés, les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres

Pour la poudre C0125T90, les bandes ν_3 caractéristiques des ions carbonate en sites B sont observés à 1412 cm^{-1} et 1462 cm^{-1} (Figure 30a). Un épaulement est discernable autour de 1480-1500 cm^{-1}, qui pourrait être attribué à des carbonates labiles. Cependant, il est aussi possible de l'imputer aux carbonates dans les sites A lorsqu'ils sont présents dans les apatites carbonatées mixtes ($C_{AB}HA$). Cela suggère la présence de carbonates en sites A [84]. Cette hypothèse est confirmée, d'une part, par la présence d'un très petit pic, visible vers 1542 cm^{-1} qui pourrait être caractéristique de CO_3^{2-} en sites A

BY-NC-ND

et d'autre part par l'observation de la bande de ν_2CO_3 (Figure 30b). En effet, elle est centrée sur 875 cm^{-1}, ce qui impliquerait une grande contribution des sites B à 872 cm^{-1}, une petite contribution de sites A à 878 cm^{-1} et une contribution légère de carbonates labiles certainement responsables de l'élargissement de la bande jusqu'à 860 cm^{-1}. Par conséquent, cette poudre contient principalement des carbonates de type B, mais comprend également des carbonates de type A et labiles. Un léger épaulement à 1384 cm^{-1} attribué aux groupements nitrate NO_3^- est aussi observé. Ces nitrates, résidus de synthèse à l'état de traces, ont subsisté à l'étape de lavage de la poudre.

La même conclusion peut être faite pour la poudre C0125T60. Mais dans ce cas, une contribution plus importante et plus nette des carbonates labiles est observée. L'épaulement distinct à 1480 cm^{-1} étant typique de ces carbonates labiles. La présence de nitrates résiduels est, dans ce cas, très légèrement discernable.

La poudre C0125T37 possède de larges bandes en raison de son caractère amorphe. Deux bandes sont visibles sur le mode ν_3CO_3, à 1418 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} attribuées à des carbonates labiles. La large bande du mode ν_2CO_3 centrée sur 870-871 cm^{-1} est légèrement décalée vers de plus grands nombres d'ondes par rapport à la valeur théorique (866 cm^{-1}). La présence d'hydrogénophosphates dans les clusters amorphes pourrait contribuer à ce décalage. En effet, il est important de noter la présence éventuelle de ces groupes hydrogénophosphate pour chaque composé puisque la bande P-O des HPO_4^{2-}, exprimée selon la littérature à 875 cm^{-1} dans les apatites, coïncide avec la bande ν_2 CO_3 (entre 890 et 860 cm^{-1}) [85]. Ce point sera précisé par la suite.

II.2.1.4.4. Estimation de la teneur en carbonates par FTIR

Les teneurs massiques en carbonates des composés C0125T37, C0125T60 et C0125T90, évaluées par ces analyses infrarouge selon l'équation (eq II.4) [180], sont regroupés dans le Tableau 16.

Composition	C0125T37	C0125T60	C0125T90
$\%_{massique}$ CO_3 *(FTIR)*	3,1 ± 0,5%	3,6 ± 0,5%	1,9 ± 0,5%

Tableau 16 : Teneur en CO_3 des poudres déterminée par dosage infrarouge [180].

Le taux de carbonate est de l'ordre de 3% en masse pour la poudre amorphe C0125T37. Pour les poudres cristallisées en apatite, une diminution de cette teneur est observée avec l'augmentation de la température de synthèse (3,6% et 1,9% pour les températures de synthèse de 60°C et 90°C). Cet écart est conforme à la littérature qui rapporte que l'augmentation de température entraine une chute de la quantité de carbonates substitués dans les apatites [49,67].

II.2.1.4.5. Etude des domaines spectraux des phosphates et carbonates par décomposition de bandes

Afin d'approfondir cette étude, les domaines spectraux ν_4PO_4 et ν_2CO_3 ont été étudiés par décomposition des bandes dans le cas des poudres cristallisées (*i.e.* C0125T60 et C0125T90).

BY-NC-ND

✓ ***Domaine 800-400 cm^{-1}***

Les résultats de rapport d'intensités intégrées des bandes (eq II.5, eq II.6 et eq II.7) obtenus après décomposition spectrale du domaine 800-400cm^{-1} sont regroupés en Figure 31.

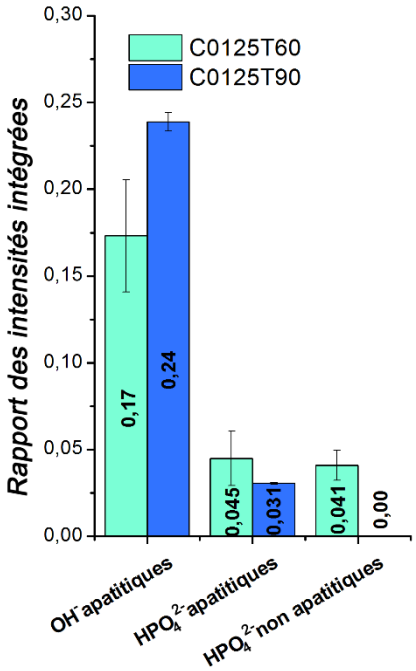


Figure 31 : Rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate du mode de vibration ν_4PO_4 et de la bande ν_LOH des poudres cristallisées en apatite C0125T60 et C0125T90

La décomposition de ce domaine a permis de démontrer, pour les deux poudres étudiées, la présence des ions **HPO_4^{2-} apatitiques**. Le rapport d'intensité étant légèrement plus grand pour la poudre C0125T60 (0,045 contre 0,031 pour le composé C0125T90) mais l'erreur étant importante, leur teneur doit être sensiblement identique.

Par ailleurs, les ions **HPO_4^{2-} non apatitiques** ne sont détectés que pour la composition C0125T60. En effet la décomposition de ce domaine (800-400 cm^{-1}) pour la poudre C0125T90 a mis en avant l'absence totale de bandes attribuables aux ions non apatitiques que ce soit les hydrogénophosphates ou les phosphates. Ces résultats démontrent donc l'absence de couche hydratée pour la poudre synthétisée à 90°C. La poudre obtenue à 60°C, faiblement cristallisée, présente une couche hydratée, en faible quantité par rapport à ce qui est obtenu pour des apatites nanocristallines biomimétiques avec un ratio $HPO_4^{2-}{}_{\text{non apatitiques}}$ d'environ 0,04 contre 0,17 pour la poudre ANB (résultat présenté au paragraphe II.3.4.3, p.87) et contre 0,20 environ d'après N.Vandecandelaere pour d'autres poudres ANB [96] .

Enfin, le diagramme obtenu montre que le rapport d'intensité de la bande des ions **OH^- apatitiques** est plus important pour la poudre C0125T90 (ratio = 0,24) que pour la poudre C0125T60 (ratio = 0,17). Les tunnels apatitiques contiennent donc moins d'ions OH^- dans le cas de la composition

BY-NC-ND

C0125T60. La quantité plus importante de carbonates dans la poudre C0125T60 (3,6% en masse) que dans la poudre C0125T90 (1,9% en masse) peut expliquer cet écart. En effet, d'après la formule générale d'une apatite carbonatée $C_{AB}HA$ ($Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x-2y}(CO_3)_y$), quel que soit le site de substitution des ions carbonate, leur présence fait chuter la quantité d'OH^- apatitiques. De la même manière, la présence d'ions HPO_4^{2-} dans la structure de l'apatite influe aussi sur la quantité d'ions OH^- apatitiques. D'après la formule d'une apatite sous-stœchiométrique déficitaire en calcium ($Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$), lorsque la teneur en HPO_4^{2-} apatitiques augmente, la quantité d'OH^- apatitiques diminue.

✓ ***Domaine 920-830 cm^{-1}***

La Figure 32 regroupe les résultats obtenus pour les rapports d'intensité correspondant aux ions carbonate (Eq II.8, eq II.9 et eq II.10) par décomposition spectrale du domaine 920-830 cm^{-1}.

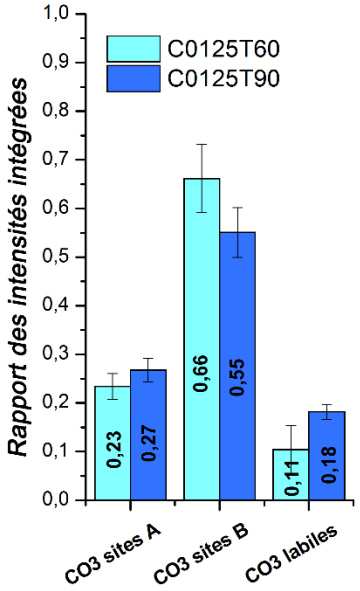


Figure 32 : Rapports des intensités intégrées des différentes contributions des carbonates du mode de vibration ν_2CO_3 des apatites carbonatées C0125T60 et C0125T90

Les trois types de carbonates sont observés pour les deux poudres C0125T60 et C0125T90 synthétisées à 60°C et 90°C.

Les carbonates en sites B représentent plus de la moitié de l'aire du mode ν_2 des carbonates, les rapports calculés étant respectivement de 0,66 pour la poudre C0125T60 et 0,55 pour la poudre C0125T90. Les carbonates en sites A, représentant 20 à 25% des intensités du mode ν_2CO_3 environ, sont présents comme indiqué lors de l'étude générale des spectres abordée en début de cette partie.

En faisant l'hypothèse que les coefficients d'extinction molaire ε soient similaires pour chaque type de carbonate, les carbonates substitués dans l'apatite paraissent alors les plus nombreux en sites B. Cependant, ces résultats sont à considérer avec précaution. Il faut préciser d'une part que les barres d'erreur sont importantes et d'autre part, il est possible que l'approximation réalisée concernant la bande

BY-NC-ND

HPO_4^{2-} modifie légèrement le résultat (partie II.2.1.4.1.3). Par ailleurs, les nombres d'onde de ces contributions sont très rapprochés, seulement 6 cm^{-1} séparent la contribution des sites A de celle des sites B, alors que la résolution des acquisitions est de 2 cm^{-1}. En outre, alors que les positions théoriques sont données pour des carbonatations purement en sites A ou B ou labiles, il est possible qu'en fonction des environnements proches de ces apatites carbonatées mixtes, des décalages des bandes s'opèrent. En effet, un carbonate substitué par exemple en sites A pourra dans le cas présent trouver dans son environnement proche des carbonates substitués en sites B qui n'apparaissent pas lorsque la substitution est purement en site A.

Enfin, concernant les carbonates labiles, leur présence en faible quantité est confirmée pour les deux compositions. Ceux-ci paraissent être en proportion légèrement plus importante pour la composition C0125T90, le rapport de l'intensité intégrée étant plus élevé pour cette bande. Cependant, en tenant compte des teneurs massiques globales en carbonates (1,9% et 3,6% pour les poudres respectives C0125T90 et C0125T60), les carbonates labiles sont en quantités similaires dans les deux poudres (0,3% pour la poudre C0125T90 contre 0,4% pour la poudre C0125T60).

En conclusion, ces poudres sont des apatites phosphocalciques carbonatées en sites mixtes, la carbonatation apparaissant très majoritaire en sites B.

II.2.1.5. Analyses chimiques

II.2.1.5.1. Analyse élémentaire du carbone

La quantité de carbonates dans les poudres a été estimée d'une seconde façon, à l'aide de l'analyse élémentaire du carbone.

II.2.1.5.1.1. Méthodes expérimentales

Cette technique est basée sur l'émission de gaz issus de la combustion sous O_2 d'un échantillon pulvérulent. Ces gaz, CO et CO_2, sont ensuite analysés par absorption infrarouge. Cette analyse élémentaire a été effectuée à l'aide de l'appareil EMIA 320V. Pour chaque échantillon, environ 500 mg de poudre sont pesés à l'aide d'une balance de précision (0,1 mg). Les échantillons sont placés dans des creusets en mullite et recouverts d'un mélange de fondants (Fe, Cu, Sn) afin de favoriser leur combustion. Au préalable, un étalonnage est réalisé sur l'appareil à l'aide de 3 échantillons de référence (Fer) présentant les teneurs massiques suivantes en carbone : 0,044%, 2,85% et 4,18%. Chaque mesure permettant d'obtenir le pourcentage massique en carbone de la poudre ($\%_C$) est répétée 3 fois, une moyenne est alors réalisée sur les trois résultats. Il est ensuite possible de déterminer le pourcentage massique de carbonates ($\%_{CO3}$) contenu dans l'échantillon à l'aide du calcul suivant :

$$wt.\ \%_{CO_3} = (\%_C)_{mesuré} \times \frac{M_{CO_3^{2-}}}{M_C} \qquad (eq\ II.11)$$

BY-NC-ND

II.2.1.5.1.2. Résultats

Les pourcentages massiques en carbonates ainsi calculés sont présentés en Tableau 17. Les résultats obtenus sont quasiment identiques à ceux déterminés par étude spectroscopique, ce qui valide cette dernière pour quantifier la quantité totale de carbonates dans les échantillons. La quantité de carbonates introduits dans ces poudres est donc bien de l'ordre de 3% en masse avec une diminution observée pour la poudre formée à 90°C.

Composition	C0125T37	C0125T60	C0125T90
%massique CO_3 (FTIR)	3,1 ± 0,5%	3,6 ± 0,5%	1,9 ± 0,5%
%massique CO_3 (analyse élémentaire)	3,1 ± 0,1%	3,5 ± 0,1%	1,9 ± 0,1%

Tableau 17 : Teneur en CO_3 des poudres déterminée par dosage infrarouge [180] et analyse élémentaire du carbone.

II.2.1.5.2. Détermination du rapport molaire Ca/P

La stœchiométrie des apatites synthétisées peut être vérifiée en déterminant le rapport molaire de calcium sur phosphore que l'on appellera par la suite rapport Ca/P. Pour une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique HA ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), ce rapport Ca/P est égal à 10/6 ou 1,667. Si le rapport Ca/P est supérieur à 1,667, l'apatite est sous-stœchiométrique en phosphore par rapport à l'HA et si le rapport Ca/P est inférieur à 1,667, l'apatite est sous-stœchiométrique en calcium par rapport à l'HA. Ces mesures sont réalisées par spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP/OES).

II.2.1.5.2.1. Méthodes expérimentales

Les analyses sont réalisées à l'aide de l'appareil Perkin Elmer Optima 8300DV. Lors de cette analyse, l'échantillon est au préalable dissous afin de briser toutes les liaisons ioniques. Des étalons contenant du calcium et du phosphore, préparés à partir de références fournies par le fournisseur Perkin-Elmer, sont dilués à 1, 5, 10 et 50 ppm. 30 mg de poudre environ, pesés à l'aide d'une balance de précison (0,1 mg), sont dissous dans 1 mL d'acide perchlorique $HClO_4$ concentré à 6M (70%, AnalaR NORMAPUR). Cette solution est versée dans une fiole de 100 mL complétée avec de l'eau déionisée puis diluée 10 fois.

La préparation de ces échantillons, en raison des multiples pesées et prélèvements de volumes entrainent une incertitude supplémentaire de 1,1% sur les résultats donnés par l'appareil pour chaque élément chimique. Pour chaque résultat, l'erreur donnée tient alors compte de l'incertitude type élargie intégrant les erreurs de mesures de l'appareil et les erreurs liées à la préparation des échantillons.

La solution préparée est injectée dans un plasma. Les molécules la constituant sont alors ionisées et émettent des photons d'énergie propre à chaque atome étudié. Le détecteur optique analyse la lumière émise par ces atomes. A l'aide d'un étalonnage réalisé en début d'analyse, l'appareil calcule les teneurs des éléments étudiés. Cette technique permet donc d'obtenir la concentration massique de la solution en de nombreux éléments dont le calcium et le phosphore. Le rapport Ca/P est obtenu par le rapport des

BY-NC-ND

concentrations massiques (C_m) du calcium sur le phosphore mesurées pondérées par leurs masses molaires M (eq II.12).

$$\frac{Ca}{P} = \frac{C_{m_{Ca}} \times M_P}{C_{m_P} \times M_{Ca}} \qquad (eq\ II.12)$$

II.2.1.5.2.2. Résultats

Les rapports molaires Ca/P et les teneurs massiques en calcium et phosphore obtenus sont présentées en fonction de la température de synthèse en Figure 33a.

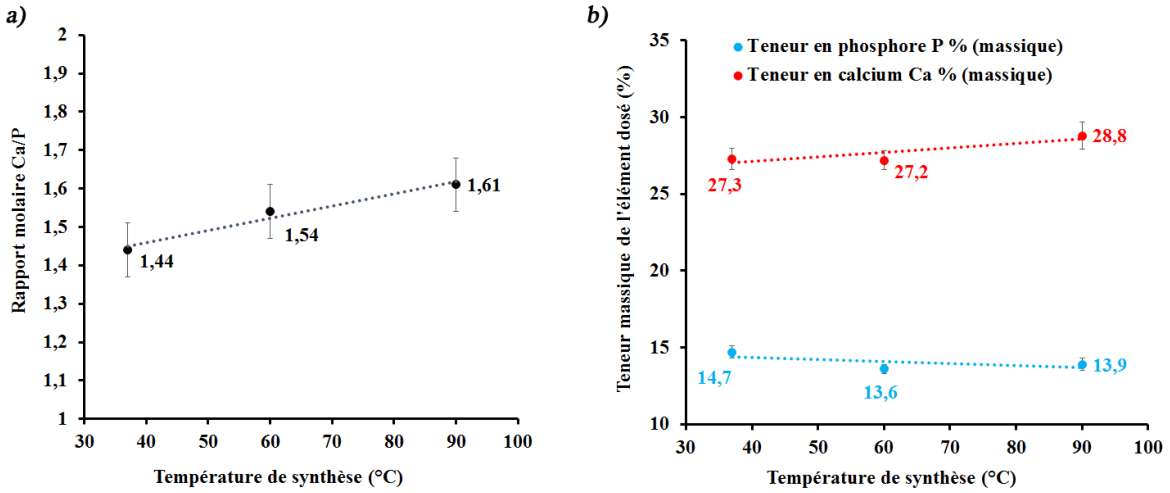


Figure 33 : Rapports molaires Ca/P et teneurs massiques en calcium et phosphore en fonction de la température de synthèse.

Le rapport molaire obtenu pour la poudre synthétisée à 90°C (1,61 ± 0,07), est proche du rapport molaire Ca/P de l'HA stœchiométrique (Ca/P = 1,667) et légèrement inférieur à celui-ci. La diminution de la température entraine une forte diminution de ce rapport jusqu'à 1,44 ± 0,07 pour le phosphate de calcium amorphe. La Figure 33b montre l'évolution de la teneur massique des poudres en phosphore et en calcium en fonction de leur température de synthèse. Il apparaît que lorsque la température de synthèse est abaissée, la teneur en calcium diminue et la teneur en phosphore augmente légèrement. Ceci est généralement rencontré lors de la synthèse d'hydroxyapatites déficitaires en calcium ($Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$) en raison du remplacement partiel des phosphates PO_4^{3-} par des ions HPO_4^{2-} [86].

Toutes ces poudres ayant un rapport molaire Ca/P inférieur à celui de l'HA stœchiométrique (Ca/P = 1,667), cela confirme la présence d'ions hydrogénophosphate dans le matériau pouvant être substitués eux aussi aux phosphates ou présents dans une couche de surface non apatitique. En effet, selon la formule générique des apatites carbonatées $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x-2y}(CO_3)_y$, la substitution des carbonates de type B, uniquement, entraînerait un ratio Ca/P supérieur à 1,667. Les poudres précipitées à 60°C et 90°C sont donc des apatites carbonatées sous stœchiométriques en calcium par rapport à l'hydroxyapatite, elles sont donc déficitaires en calcium.

En ce qui concerne le composé élaboré à 37°C, c'est un phosphate de calcium carbonaté amorphe. Si on se réfère à la stœchiométrie des clusters de Posner ($Ca_9(PO_4)_6$), le rapport molaire Ca/P

BY-NC-ND

est égal à 1,5, or cette poudre présente un rapport Ca/P inférieur à cette valeur. De même que pour les poudres cristallisées en apatites, les phosphates de ces clusters seraient donc peut-être partiellement substitués par des carbonates mais aussi par des ions hydrogénophosphate.

Néanmoins, il n'a pas été possible de déterminer par dosage chimique la quantité d'ste. En effet le dosage de ces ions, souvent réalisé par spectroscopie UV à l'aide de la formation d'un complexe phosphovanadomolibdique en présence d'orthophosphates, nécessite notamment une calcination à 600°C de la poudre pour transformer les ions HPO_4^{2-} en ions pyrophosphates [9,185,186]. Or, en présence d'ions carbonate, les ions HPO_4^{2-} et les ions $P_2O_7^{4-}$ formés se transforment en ions PO_4^{3-} d'après les équations respectives (eq II.13) et (eq II.14) [129], ce qui fausserait les calculs réalisés à l'issue de ce dosage.

$$2\,HPO_4{}^{2-} + CO_3{}^{2-} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-} + H_2O + CO_2{}^{\uparrow} \qquad \textit{(eq II.13)}$$

$$P_2O_7{}^{4-} + CO_3{}^{2-} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-} + CO_2{}^{\uparrow} \qquad \textit{(eq II.14)}$$

II.2.1.6. Discussion

La synthèse des poudres à différentes températures a permis de former des phosphates de calcium carbonatés. L'abaissement de la température de synthèse a pour effet de faire chuter la taille des cristallites et la cristallinité des poudres précipitées et de produire des matériaux amorphes pour la température la plus basse. Les paramètres de maille des composés cristallisés en apatite (C0125T60 et C0125T90) sont semblables à ceux d'hydroxyapatite stœchiométrique bien cristallisée. La présence d'ions CO_3^{2-} et d'ions HPO_4^{2-} ne modifieraient donc pas sensiblement les paramètres de maille de l'apatite. Des évolutions antagonistes des paramètres de maille en fonction des différentes substitutions pouraient expliquer ces résultats. En effet, comme le chapitre bibliographique le rappelle (I.2.1.2.1, p.15), le paramètre *c* augmente pendant que le paramètre *a* diminue lors de la substitution des carbonates au site B [46][51]. Dans le cas de la substitution de type A, c'est le paramètre *a* qui augmente et le paramètre *c* qui diminue [47]. La contraction de l'axe c et l'expansion dans la direction perpendiculaire sont généralement observées pour les apatites non stœchiométriques contenant des ions HPO_4^{2-} [96].

La caractérisation morphologique des composés a mis en avant les différences entre les grains cristallisés sous forme de bâtonnets de taille nanométrique dont la taille augmente avec la température de synthèse et les grains amorphes. Ces derniers se présentent sous la forme de sphéroïdes nanométriques présentant les caractéristiques des phosphates de calcium amorphes (ACP) composés de clusters de Posner.

Les analyses chimiques et spectroscopiques ont mis en évidence la composition chimique générale des poudres formées.

BY-NC-ND

Dans le cas de la poudre **C0125T37** synthétisée à **37°C**, l'analyse par spectroscopie infrarouge a mis en évidence la présence des groupements phosphates caractéristiques d'un phosphate de calcium amorphe et les bandes des groupements carbonates attestant de la carbonatation de la poudre. Les dosages par FTIR et analyse élémentaire du carbone ont montré que la poudre est carbonatée à hauteur de 3,1% en masse. Enfin l'analyse chimique de la poudre par ICP/OES a montré que le rapport molaire Ca/P de cette poudre était inférieur à 1,5, rapport molaire d'un phosphate de calcium amorphe composé uniquement de clusters de Posner ($Ca_9(PO_4)_6$), induisant la présence d'hydrogénophosphates. Cette poudre précipitée à 37°C est donc un phosphate de calcium carbonaté amorphe dont la stœchiométrie est proche du phosphate tricalcique composé de clusters de Posner. Dans le cas d'un ACP non carbonaté dont le rapport Ca/P est différent de 1,5, Heughebaert a proposé la formule suivante [129] :

$$Ca_{9-x}(PO_4)_{6-2x}(HPO_4)_{2x}, nH_2O \quad avec\ 0 \leq x, y \leq 1 \qquad (eq\ II.15)$$

l'eau présente dans cette formule se situe dans les interstices entre les clusters de Posner.

La formule approchée de la composition chimique de la poudre C0125T37 est établie en s'inspirant de la formule (eq I.15) :

$$Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y}, nH_2O \quad avec\ 0 \leq x, y \leq 1 \qquad (eq\ II.16)$$

l'eau présente dans cette formule se situe dans les interstices entre les clusters de Posner.

Pour la composition **C0125T60** synthétisée à **60°C**, la spectroscopie infrarouge a permis de démontrer, appuyée par l'analyse élémentaire du carbone, que cette apatite contient 3,6% en masse de carbonates. Ces carbonates sont répartis entre les sites B (majoritaires), les sites A et certains carbonates sont « labiles ». L'investigation du mode ν_4PO_4 a montré que cette apatite est composée de deux types d'orthophosphates PO_4^{3-} et HPO_4^{2-}. Cette étude a également révélé la présence d'environnements non apatitiques (PO_4^{3-} et HPO_4^{2-}). Ces orthophosphates non apatitiques ainsi que les carbonates labiles sont supposés se situer, de façon analogue aux apatites nanocristallines biomimétiques, dans une fine couche hydratée en surface des nanocristaux d'apatite. Enfin, les analyses chimiques réalisées par ICP/OES ont montré que ce composé présentait un rapport molaire Ca/P sous-stœchiométrique en calcium (1,54), par rapport à l'HA stœchiométrique. Cette poudre est donc une apatite carbonatée déficitaire en calcium nanocristalline dont la formule chimique approchante peut être écrite comme suit :

$$Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y} \quad avec\ 0 \leq x, y \leq 2 \qquad (eq\ II.17)$$

en négligeant la carbonatation légère dans les sites A. Cette apatite est entourée d'une faible couche hydratée contenant des ions labiles (Ca^{2+}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HO^-, ...) en surface des nanocristaux.

Finalement, la poudre **C0125T90** synthétisée à **90°C** est une apatite phosphocalcique dont la teneur massique en carbonates, déterminée par dosage FTIR et analyse élémentaire du carbone, est de 1,9%. Ce résultat met en avant le fait que la teneur en carbonates chute lorsque la température de

BY-NC-ND

synthèse est élevée (90°C). Dans cette poudre, la majeure partie des ions CO_3^{2-} sont substitués en sites B bien que la décomposition spectrale du mode ν_2CO_3 révèle la présence de carbonates en sites A et l'existence des carbonates labiles en faible quantité. Cependant l'absence de PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} non apatitiques tend à démontrer l'absence d'une quelconque couche de surface hydratée. Les analyses chimiques (ICP/OES) ont montré que cette poudre est elle aussi non-stœchiométrique par rapport à l'HA, son rapport Ca/P (1,62) étant légèrement inférieur à 1,667. Cela signifie, comme l'étude du mode ν_4PO_4 le confirme, que des ions HPO_4^{2-} sont présents dans la structure de l'apatite à la place des PO_4^{3-}. La poudre C0125T90 est donc cristallisée en apatite carbonatée et légèrement déficitaire en calcium. Sa formule chimique hypothétique, en négligeant la carbonatation légère dans les sites A, est :

$$Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y} \quad avec\ 0 \leq x, y \leq 2 \qquad (eq\ II.17)$$

BY-NC-ND

II.2.2. Étude de l'influence de la carbonatation

Cette seconde partie aborde l'étude du second paramètre de synthèse sur le précipité obtenu : la quantité de carbonates introduits. L'étude portera sur les poudres ACP, CDHA(C0T37), C0125T37, C025T37 et C05T37.

Les conditions de synthèse de ces poudres ont été présentées au début de ce chapitre (II.1). Les poudres carbonatées sont réalisées à 37°C avec des rapports molaires C/P en réactifs différents (0 ; 0,125 ; 0,25 et 0,5) et l'ACP est réalisé à température ambiante et sans carbonate.

II.2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes acquis sur les poudres brutes de synthèse sont réunis en Figure 34.

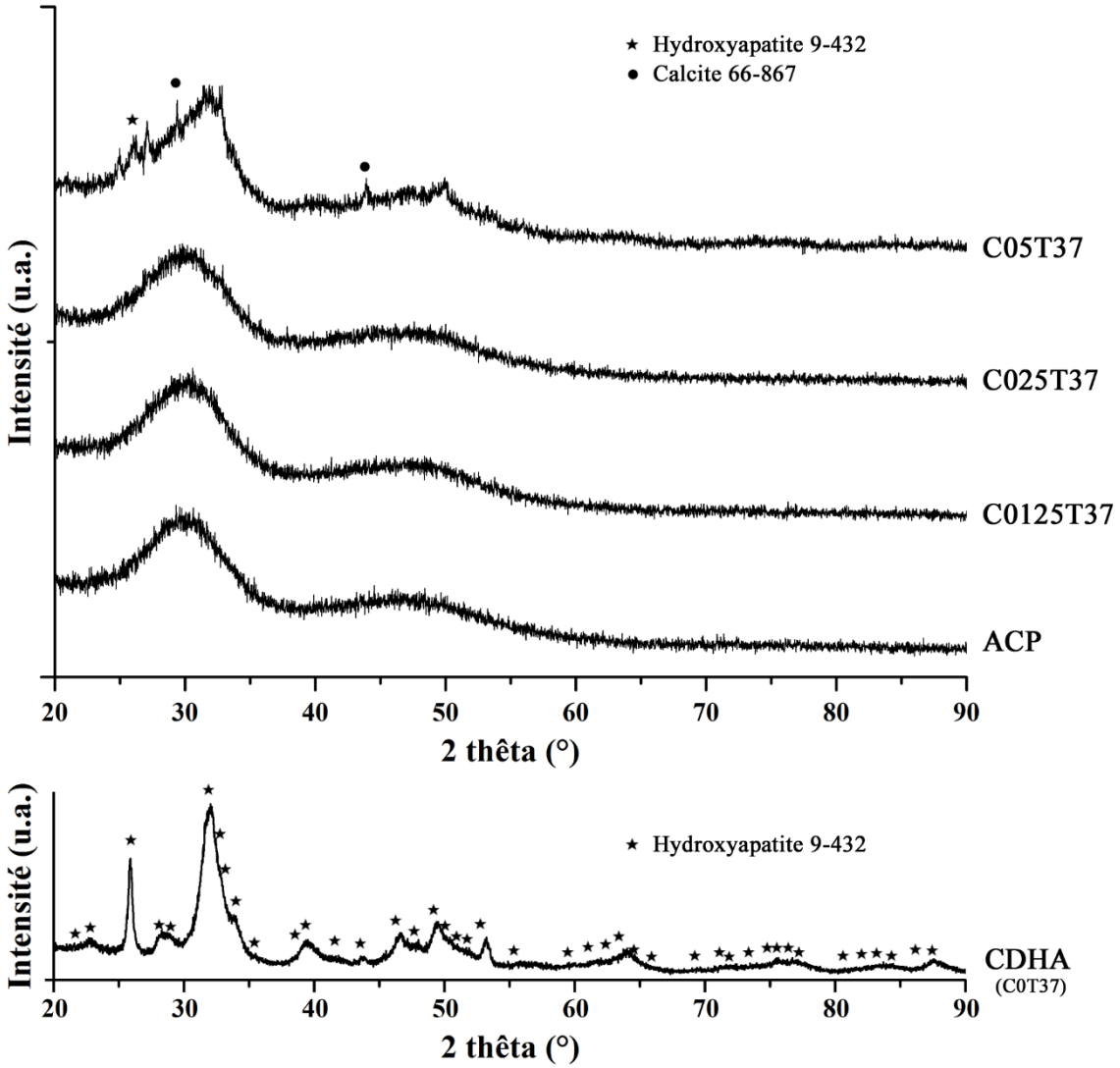


Figure 34 : Diagrammes de diffraction des poudres de phosphates de calcium carbonatés synthétisées avec différentes teneurs initiales en carbonates

BY-NC-ND

Les diagrammes de diffraction des composés ACP (sans carbonate), C0125T37 et C025T37 ne présentent aucun pic de diffraction. Un large « halo » centré sur 2θ = 30° est observé, caractéristique des phosphates de calcium amorphes [121,187]. Le cas de la poudre C05T37 est légèrement différent. Son diffractogramme présente bien l'enveloppe de l'amorphe, cependant, des ébauches de pics, très peu intenses, sont présents mais difficilement attribuables à une phase définie pour certains d'entre eux. Il est pourtant possible de reconnaitre la raie (002) de l'apatite à 25,88°. Par ailleurs, deux raies caractéristiques de la calcite ($CaCO_3$) à 29,39° et 43,15°, non désirée pour les applications biologiques sont clairement identifiées. Cette poudre serait donc partiellement cristallisée et contiendrait une phase autre que phosphocalcique.

L'observation du diffractogramme de la poudre dénommée CDHA, poudre réalisée dans les mêmes conditions que les poudres C0125T37, C025T37 et C05T37 sans carbonate (C0T37), met en avant des pics de diffraction caractéristiques de l'hydroxyapatite. Cette analyse démontre qu'en l'absence de carbonates la phase amorphe n'a pas pu être stabilisée et que le précipité formé lors de la synthèse s'est cristallisé. Le chapitre I (I.2.2.2, p.30) rappelle en effet que les carbonates aident à stabiliser la phase amorphe lors de la synthèse des phosphates de calcium amorphes [136]. C'est donc une phase amorphe qui est obtenue pour les poudres carbonatées synthétisées à 37°C. Pour cette raison, le phosphate de calcium amorphe ACP est choisi pour la suite comme référence non carbonatée (C/P = 0). En effet bien que la poudre non carbonatée (CDHA) soit réalisée dans les mêmes conditions que les poudres carbonatées (C0T37), l'absence de carbonate doit empêcher la stabilisation de la phase amorphe. Cette poudre sera étudiée plus en détail dans la partie II.3.

II.2.2.2. Analyses morphologiques : observations microscopiques

La Figure 35 présente les images obtenues par MEB et MET. Les micrographies des poudres ACP, C0125T37 et C025T37 mettent en avant des grains sous la forme de sphères typiques des phosphates de calcium amorphes. La taille des particules semble augmenter avec la quantité de carbonates initialement introduits. Ainsi, les tailles moyennes sont de 35, 80 et 125 nm avec une taille maximale de 120, 250 et 430 nm pour les composés ACP, C0125T37 et C025T37 respectivement. Néanmoins, dans le cas de l'ACP, la petite taille des grains peut également être liée à l'absence de maturation et à la température plus basse (22°C) lors de la synthèse de cette poudre. Les clichés de diffraction des électrons obtenus en sélection d'aire ne présentent que le halo diffus caractéristique de matériaux amorphes.

BY-NC-ND

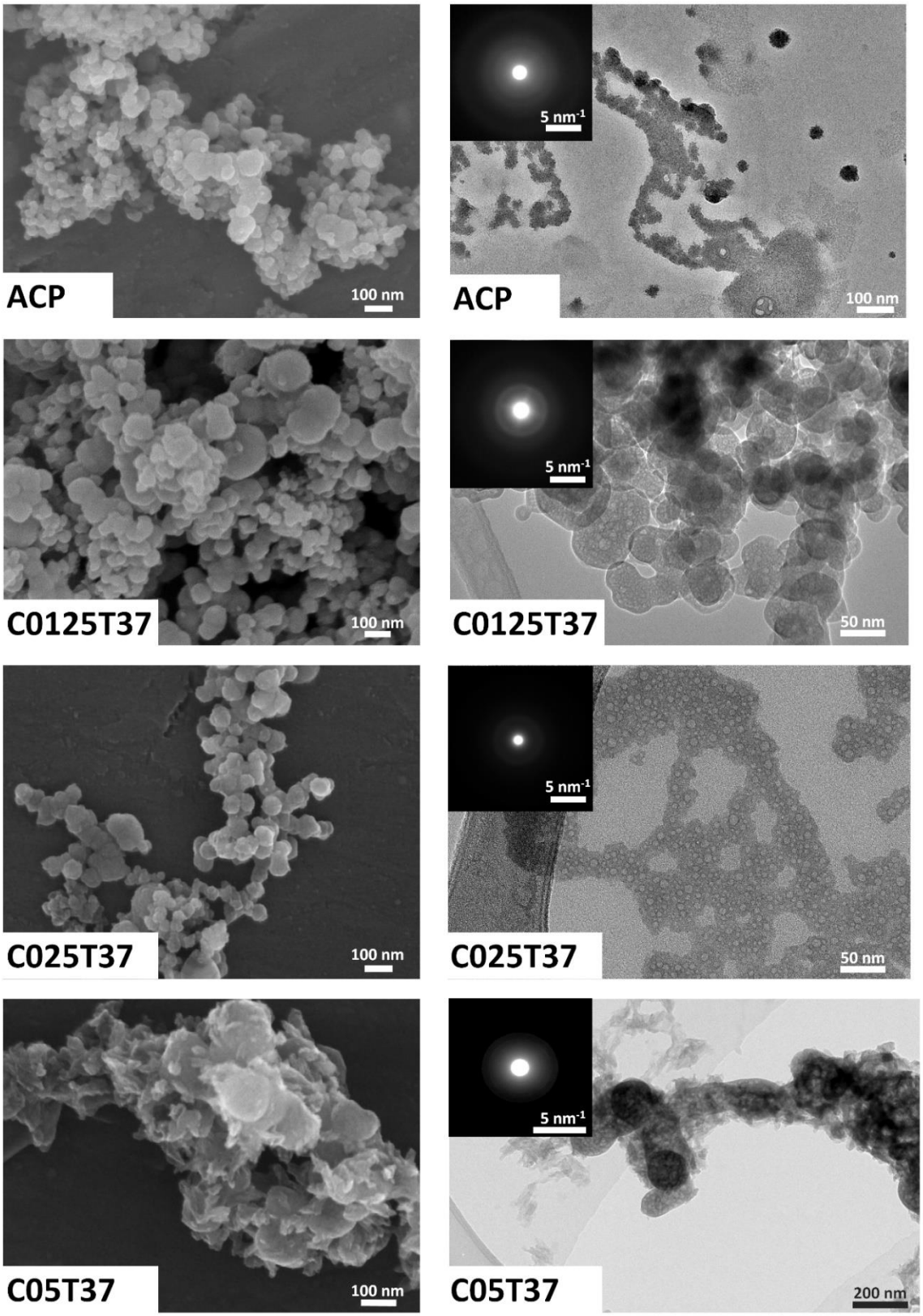


Figure 35 : Photos des poudres obtenues par microscopie : à gauche les images MEB et à droite les images TEM avec les clichés SAED correspondants

Le cas de la poudre C05T37 est cependant différent, la présence de bâtonnets de 30 nm de longueur et 10 nm de diamètre environ est observée en surface de sphères amorphes. La taille des sphères

BY-NC-ND

n'a pas pu être mesurée dans ce cas, les contours étant difficilement discernables pour les petits grains. La littérature rappelle que la synthèse par voie aqueuse de l'hydroxyapatite conduit à la formation de particules allongées de taille nanométrique [3]. De plus, la diffraction des électrons SAED (Figure 36) met en évidence des anneaux de diffraction de faible intensité mais caractéristiques des familles de plans (002) et (211) de la phase hydroxyapatite d'après la fiche PDF 9-432. En outre, ce phénomène a déjà été observé auparavant par Eanes pendant la conversion de phosphates de calcium amorphes en apatites [131]. Par conséquent, le composé est en début de cristallisation avec des bâtonnets qui ont seulement entamé leur croissance à la surface des grains sphériques amorphes, ce qui confirme le résultat obtenu en DRX (Figure 34).

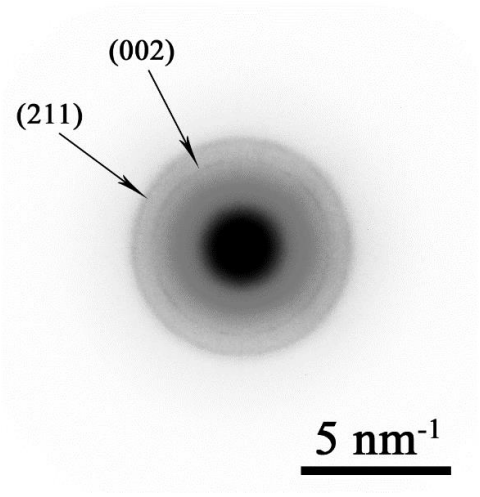


Figure 36 : Cliché SAED de la poudre C05T37, les niveaux de gris de l'image ont été ajustés avec un logiciel de retouche d'image (Gimp2)

II.2.2.3. Mesures de densité et de surface spécifique

La surface spécifique mesurée par la méthode BET, et la densité des poudres obtenue par pycnométrie He, sont regroupées dans le Tableau 18.

Échantillon	ACP	C0125T37	C025T37	C05T37
S_{BET} *(m²/g)*	67,5 ± 0,5	45,8 ± 0,3	37,6 ± 0,3	129,5 ± 0,5
d	2,598 ± 0,003	2,515 ± 0,006	2,527 ± 0,005	2,477 ± 0,004

Tableau 18 : Caractéristiques physiques des poudres synthétisées (densité et surface spécifique)

La surface spécifique des poudres amorphes décroit de 67,5 $m^2.g^{-1}$ pour l'ACP à 37,6 $m^2.g^{-1}$ pour le composé C025T37. Ces valeurs diminuant avec l'augmentation de la quantité introduite de carbonates pendant la synthèse peuvent être corrélées à la taille des particules qui croit avec l'augmentation du taux de carbonates introduits initialement.

Le cas de l'échantillon C05T37 est un peu différent (S_{BET} = 129,5 $m^2.g^{-1}$), puisque des bâtonnets de très faible taille sont observés en surface des gros grains sphériques supposés amorphes. Ce sont ces bâtonnets apatitiques qui sont responsables de l'augmentation significative de la surface spécifique,

BY-NC-ND

celle-ci étant deux à quatre fois plus importante pour cette poudre semi cristalline que pour les phosphates de calcium amorphes.

Les densités mesurées sont toutes du même ordre de grandeur : d ≈ 2,5. Cette valeur plus proche de celle calculée pour un phosphate de calcium amorphe par Holt *et al.*(2,31)[125] que celle donnée pour l'hydroxyapatite stœchiométrique ($d_{théo}$ = 3,155 – PDF 9-432), confirme la nature amorphe des poudres.

II.2.2.4. Analyses spectroscopiques

Les spectres infrarouge, collectés de la même manière que précédemment (II.2.1.4) sont regroupés en Figure 37. Ces analyses mettent en évidence la présence d'eau dans les matériaux à travers la bande comprise entre 2700 et 3700 cm^{-1} et la bande à 1630 cm^{-1}. Les ACP contenant de 15 à 20% d'eau selon la littérature, ces bandes sont assez importantes [126,183,184]. Les bandes caractéristiques des PO_4^{3-}, centrées à 949 cm^{-1}, 1040 cm^{-1} et 560 cm^{-1} attribuées aux modes de vibration ν_1, ν_3 et ν_4 des phosphates de calcium sont indentifiables sur chacun des spectres. Pour le composé C05, le mode ν_4 des phosphates apatitiques commence à se distinguer (à 602, 575 et 560 cm^{-1}). De la même manière, la présence de groupements caractéristiques des ions CO_3^{2-} pour les compositions C0125T37, C025T37 et C05T37 est observée sur les domaines 1570-1360 cm^{-1} et 916-845 cm^{-1} (ν_3CO_3 et ν_2CO_3 respectivement).

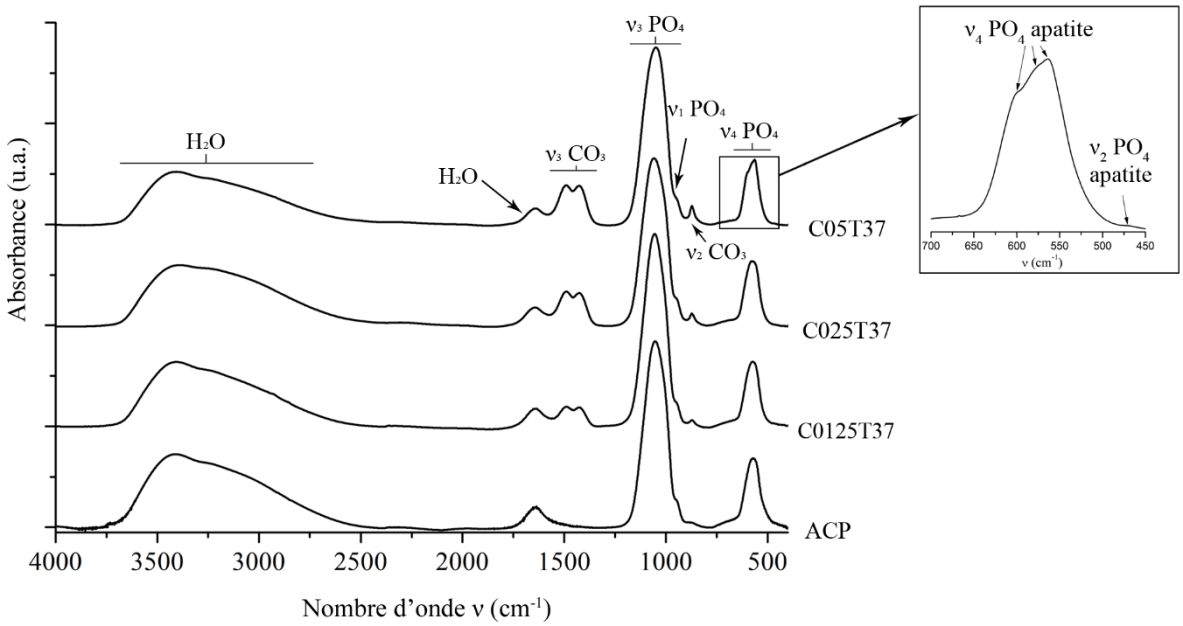


Figure 37 : Spectres infrarouges des poudres initiales sur le domaine 4000-400 cm^{-1} et zoom du domaine 700-450 cm^{-1} de la poudre C05T37.

Les zooms du domaine 1570-1350 cm^{-1} (Figure 38a) montrent que la position des bandes ν_3 des carbonates correspond aux CO_3 situés en sites labiles, l'intensité des bandes augmentant avec la quantité de carbonates introduits. Par ailleurs, le zoom réalisé sur le domaine 900-840 cm^{-1} (Figure 38b) révèle les bandes du mode ν_2CO_3 pour les composés C0125, C025 et C05. La faible bande observée dans ce

BY-NC-ND

domaine pour l'ACP, qui ne contient pas de carbonates, est caractéristique des ions HPO_4^{2-}. Enfin, un décalage vers les grands nombres d'onde de cette bande est observé.

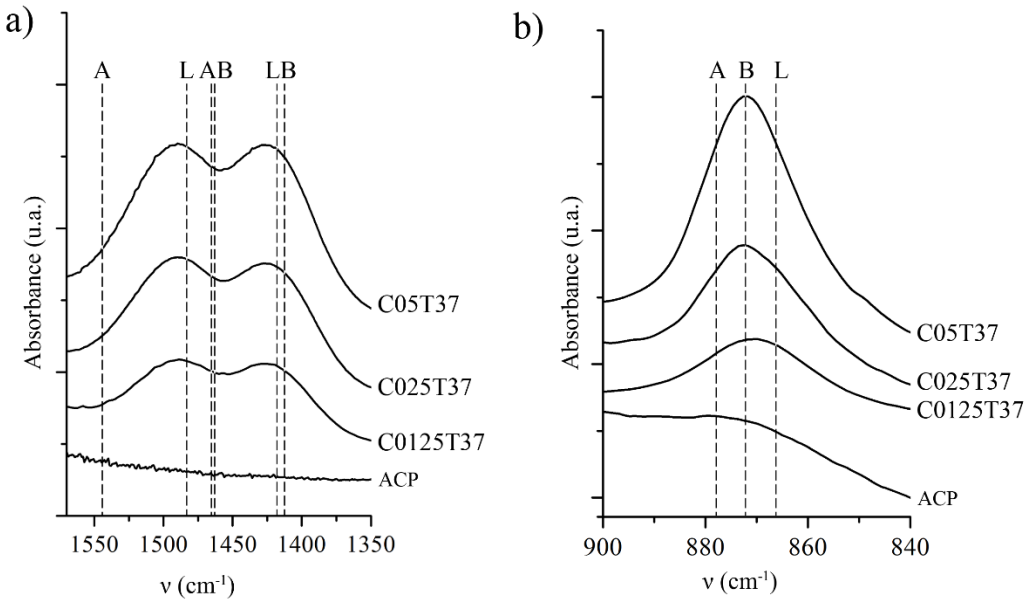


Figure 38 : Zooms des domaines caractéristiques des modes de vibration ν_3CO_3 (a) et ν_2CO_3 (b) sur les domaines 1570-1350 cm^{-1} et 900-840 cm^{-1} respectivement, les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres

II.2.2.5. Etude de la teneur en carbonates

La teneur massique en carbonates a été évaluée par spectroscopie infrarouge à l'aide de la méthode proposée par Grunenwald *et al.* [180], et par analyse élémentaire du carbone, les valeurs calculées sont regroupées dans la Figure 39.

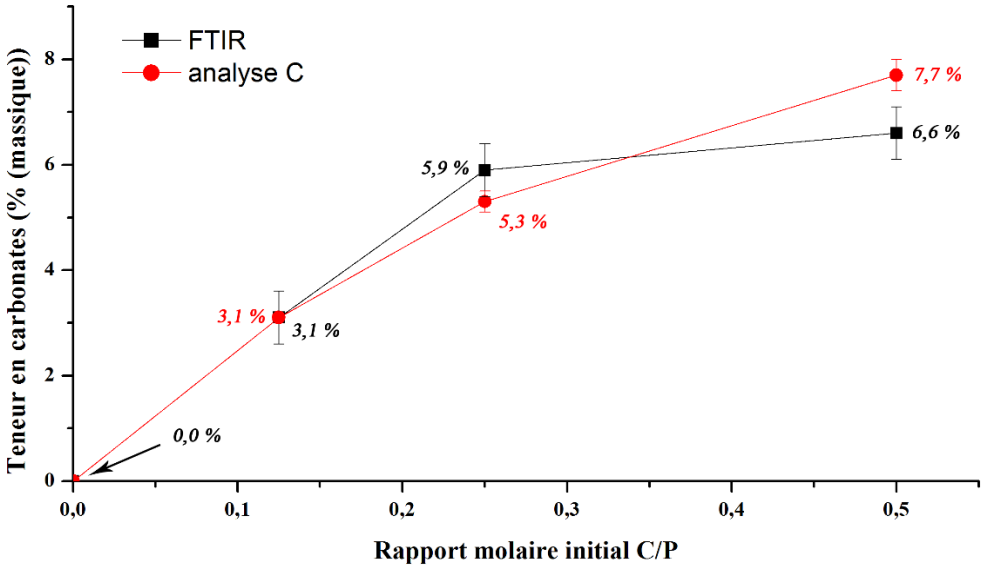


Figure 39 : Evolution de la teneur massique des poudres en carbonates calculée par spectroscopie infrarouge et par analyse élémentaire du carbone en fonction du rapport molaire carbone sur phosphore des réactifs

BY-NC-ND

Le pourcentage massique en carbonates passe de 0% à 3% environ puis 5,6% pour les compositions ayant les rapports C/P en réactifs respectifs de 0, 0,125 et 0,25 correspondant aux compositions ACP, C0125T37 et C025T37. Jusqu'au rapport molaire des réactifs C/P = 0,25, la teneur évolue donc de façon linéaire. Au-delà de cette valeur (6% environ), il semble qu'une limite soit atteinte. La quantité supplémentaire de carbonates observée pour la poudre C05T37, partiellement cristallisée, peut être attribuée à la phase secondaire $CaCO_3$ observée par DRX.

II.2.2.6. Détermination du rapport molaire Ca/P

Le dosage par spectroscopie ICP/OES du phosphore et du calcium a permis de déterminer le rapport molaire calcium sur phosphore Ca/P de ces poudres. L'évolution des résultats en fonction de la quantité initiale en carbonates introduits (C/P réactifs), représentée en Figure 40a, montre que le rapport Ca/P augmente significativement avec l'accroissement de la quantité de carbonates introduits initialement pour la synthèse.

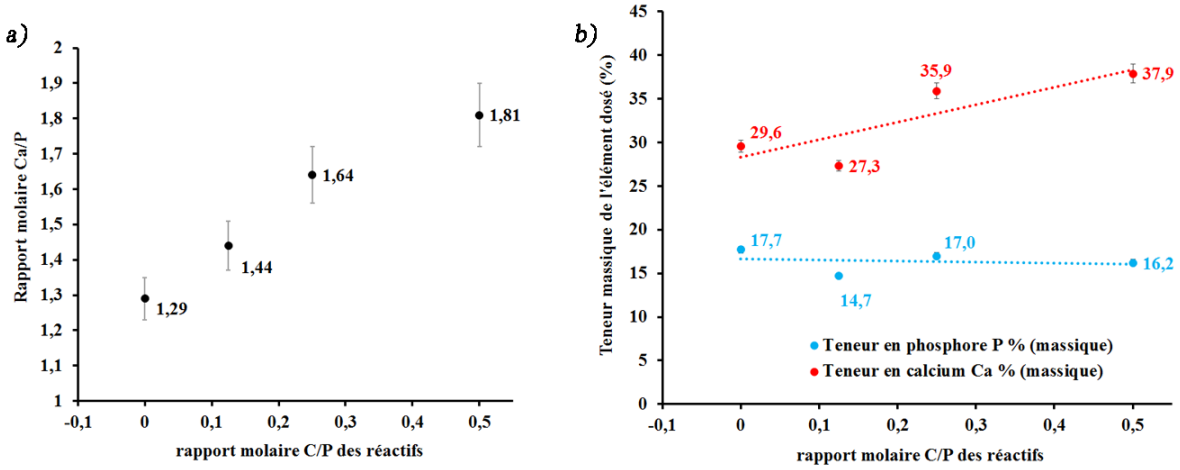


Figure 40 : Évolution du rapport molaire Calcium sur Phosphore Ca/P et teneurs massiques en calcium et phosphore des poudres en fonction du ratio initial Carbone sur Phosphore C/P des réactifs. Seule l'erreur de la mesure est représentée sur ces graphiques.

Cette augmentation du ratio Ca/P se traduit par une légère baisse de la quantité de phosphore contenu dans les ions orthophosphate (PO_4^{3-} principalement, et HPO_4^{2-} si la poudre en contient). En revanche la teneur en calcium augmente avec l'accroissement de la teneur en carbonates des poudres. Les poudres C0125 et ACP présentent des rapports molaires Ca/P inférieurs à 1,5, qui est le rapport molaire du phosphate de calcium amorphe théorique composé de clusters de Posner $Ca_9(PO_4)_6$ uniquement alors que les poudres C025T37 et C05T37 ont un rapport supérieur à 1,5.

II.2.2.7. Discussion

L'étude de l'impact de la teneur initiale en carbonates des réactifs lors de la synthèse à basse température de poudres phosphocalciques a été menée. Les analyses par DRX et morphologiques ont confirmé la nature amorphe des poudres précipitées. Celles-ci se présentent sous forme de grains

BY-NC-ND

sphériques dont la taille croît avec l'augmentation du rapport molaire initial carbone sur phosphore C/P en réactifs. L'augmentation de la teneur en carbonates des réactifs conduit à une augmentation du taux de carbonate des poudres. La composition la plus riche en carbonates (C05T37, 6,6% en carbonates) se distingue par un comportement légèrement différent. Cette poudre exhibe un début de cristallisation des particules en apatite, des grains nanométriques formés en surface des sphères amorphes ayant été notamment observés et identifiés comme étant apatitiques à l'aide des techniques microscopiques. En outre cette poudre présente également des traces de calcite, indésirable, révélée par l'analyse DRX.

Par ailleurs, l'étude de la composition chimique a mis en évidence l'existence d'une composition à partir de laquelle il n'est plus possible d'enrichir les phosphates de calcium amorphes en carbonates dans les conditions de synthèses mentionnées ici. Au-delà de cette valeur, située entre 5,9% et 6,6% en masse de carbonates (pour des rapports molaires C/P en réactifs de 0,25 et 0,5 respectivement), la cristallisation de l'échantillon est provoquée et une seconde phase de $CaCO_3$ apparaît. Cette dernière doit être responsable de la légère augmentation du pourcentage de carbonates total.

Enfin, dans le cas du **phosphate de calcium amorphe ACP** le rapport molaire Ca/P (1,29 ± 0,04) est inférieur à celui d'un **phosphate tricalcique amorphe** (Ca/P = 1,5) composé de clusters amorphes de Posner de formule ($Ca_9(PO_4)_6$). Cela peut s'expliquer par l'hydrolyse de certains phosphates PO_4^{3-}, exprimée par l'équation (eq II.18), pendant l'étape de lavage par filtration et l'étape de séchage par lyophilisation.

$$PO_4{}^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4{}^{2-} + OH^- \qquad \textit{(eq II.18)}$$

La formule chimique alors proposée par Heughebaert pour ce type de phosphate de calcium est la suivante [129] :

$$Ca_{9-x}(PO_4)_{6-2x}(HPO_4)_{2x} \quad avec\ 0 \leq x \leq 1 \qquad \textit{(eq II.15)}$$

Cela signifie que le rapport molaire Ca/P est tel que $\frac{3}{2} \geq \frac{Ca}{P} \geq \frac{4}{3}$. Or dans ce cas, le rapport est égal à 1,29 et donc inférieur à 4/3 ou 1,333. Cependant, l'incertitude sur la justesse des analyses chimiques par ICP/OES, et notamment lors du dosage du phosphore, est très importante, cette différence est certainement non significative. L'étude des poudres par DRX après calcination réalisée en chapitre III, (III.1.1.1, p.96) permettra d'approfondir l'analyse des rapports Ca/P des poudres.

Les poudres **phosphates de calcium carbonatés, C0125T37, C025T37** et **C05T37** voient la quantité de calcium augmenter et la quantité de phosphore diminuer légèrement avec l'accroissement de la teneur initiale des réactifs en carbonates. D'après l'équation (eq II.15), la présence d'ions hydrogénophosphate dans la composition des phosphates de calcium amorphes fait diminuer la quantité de calcium dans les clusters. L'augmentation de la teneur en calcium avec l'augmentation de la teneur en carbonates indique donc que la quantité d'HPO_4^{2-} présente dans les poudres de phosphate de calcium doit être d'autant plus faible que celles-ci sont riches en carbonates. De plus, lorsque les poudres sont

BY-NC-ND

enrichies en carbonates, la quantité en phosphore diminue, confirmant que les ions CO_3^{2-} prennent la place des PO_4^{3-} dans les clusters. Finalement, la composition chimique générale donnée dans la partie (II.2.1.6.) de ces poudres est la suivante :

$$Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y}, nH_2O \quad avec\ 0 \leq x, y \leq 1 \qquad (eq\ II.16)$$

où l'eau est présente dans les interstices entre les clusters.

BY-NC-ND

II.3. Caractérisation des poudres phosphocalciques post-carbonatées par échanges de surface

Dans cette partie, une autre voie de carbonatation est envisagée. Celle-ci est réalisée par échanges ioniques en surface des particules de phosphate de calcium et non durant la synthèse (poudres CDHA, ANB et ACP). Les poudres sont synthétisées suivant les protocoles énoncés en partie II.1.2, p.42 et carbonatées en solution par des échanges ioniques entre les ions non apatitiques selon le protocole présenté en partie II.1.3, p.44. Les poudres post-carbonatées sont référencées CDHA-PC, ANB-PC et ACP-PC.

II.3.1. Analyse par DRX

Les diffractogrammes des trois poudres étudiées ont été recueillis avant et après échanges ioniques, ils sont regroupés en Figure 41.

Tout d'abord, on rappellera que la poudre ACP déjà décrite dans la partie précédente (II.2.2.1, p.72) est un phosphate de calcium amorphe. Les diagrammes obtenus sur les poudres brutes ANB et CDHA mettent en évidence la présence de pics de diffraction. Ces pics, de faible intensité et très élargis sont caractéristiques d'une phase apatite. Leurs paramètres cristallographiques déterminés à partir des diffractogrammes sont regroupés en Tableau 19.

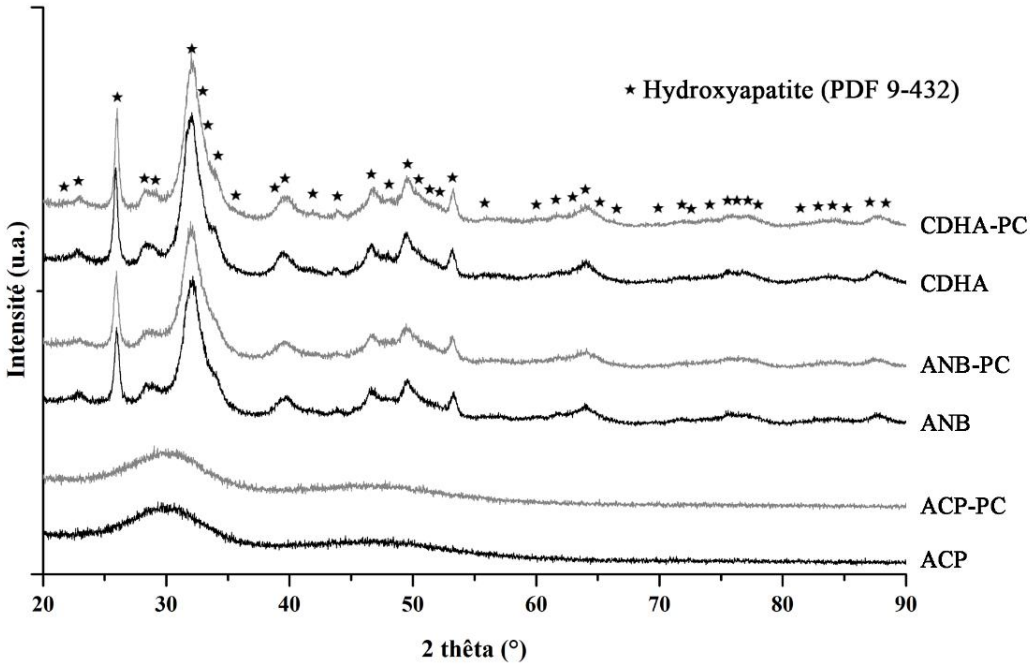


Figure 41 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres initiales et obtenues après échanges ioniques

Alors que le paramètre de maille *c* est sensiblement identique à celui d'une apatite stœchiométrique (6,884 Å), le paramètre *a* de ces deux poudres (entre 9,45 et 9,46 Å) est plus important que celui d'une apatite stœchiométrique théorique (9,418 Å – PDF 9-432) et expérimentale (9.43(0) Å).

BY-NC-ND

Cette augmentation du paramètre *a* a déjà été observée pour des apatites nanocristallines biomimétiques réalisées antérieurement [9,96].

Par ailleurs, on remarquera la très petite taille des cristallites de ces matériaux, légèrement plus faible pour l'ANB que pour la poudre CDHA : 17 nm et 15 nm dans la direction (002) et de 5 nm et 5 nm dans la direction (310) pour les poudres CDHA et ANB respectivement. La poudre ANB est celle qui présente les plus petites tailles de cristallites en raison de l'absence de maturation lors de la synthèse de cette poudre. De plus, la différence de taille selon les deux directions dénote une croissance cristalline préférentielle dans la direction cristallographique *c*.

	Avant échange ionique		**Après échange ionique**		**HA stoechio. expérimentale**
	CDHA	**ANB**	**CDHA-PC**	**ANB-PC**	
Paramètre a (Å)	9,46(2)	9,45(6)	9,45(0)	9,44(9)	9,43(0)
Paramètre c (Å)	6,88(7)	6,88(8)	6,88(9)	6,89(0)	6,88(9)
L_{310} *(nm)*	5 ± 1	5 ± 1	5 ± 1	5 ± 1	
L_{002} *(nm)*	17 ± 2	15 ± 2	18 ± 3	16 ± 1	
Paramètre g_{hkl} *(Å.rad)*	0,0111 ± 0,0008	0,0113 ± 0,0005	0,0116 ± 0,0012	0,0128 ± 0,0003	0,0030 ± 0,0003

Tableau 19 : Caractéristiques cristallographiques des poudres synthétisées initiales et des poudres obtenues après échanges ioniques.

Afin d'évaluer la cristallinité de ces poudres, le paramètre de déformation g_{hkl} est déterminé dans la direction (00*l*). Ce paramètre est du même ordre de grandeur pour ces deux poudres avec g_{hkl} = 0,0111 Å.rad pour la poudre CDHA et g_{hkl} = 0,0113 Å.rad pour l'ANB. Ce paramètre bien plus grand que dans le cas de l'HA stœchiométrique expérimentale, décrite dans la partie II.2.1.1.2 (p.49), (g_{hkl} = 0,0030 Å.rad) traduit la très faible cristallinité de ces poudres.

Après échanges ioniques, il n'y a pas de modification visible sur les diagrammes de diffraction. Les différents paramètres cristallographiques, *a*, *c*, L_{hkl} et g_{hkl}, sont aussi calculés après échanges ioniques. Ainsi, les paramètres de maille, de l'ordre de 9,45 Å pour *a* et 6,89 Å pour *c*, ne sont pas différents de ceux calculés avant échanges ioniques. Les tailles des cristallites mesurées restent entre 15 nm et 18 nm dans la direction (002) et autour de 5 nm pour la direction (310) après post carbonatation. Le paramètre de déformation de la maille cristalline g_{hkl} est également du même ordre de grandeur après ces échanges ioniques (0,012 Å.rad en moyenne contre environ 0,011 Å.rad pour les poudres initiales).

Ces caractérisations mettent en évidence qu'aucun changement structural significatif ne s'est produit pendant la post-carbonatation des poudres par échanges ioniques.

II.3.2. Analyses morphologiques des poudres synthétisées

La Figure 42 regroupe les micrographies des poudres synthétisées non carbonatées.

BY-NC-ND

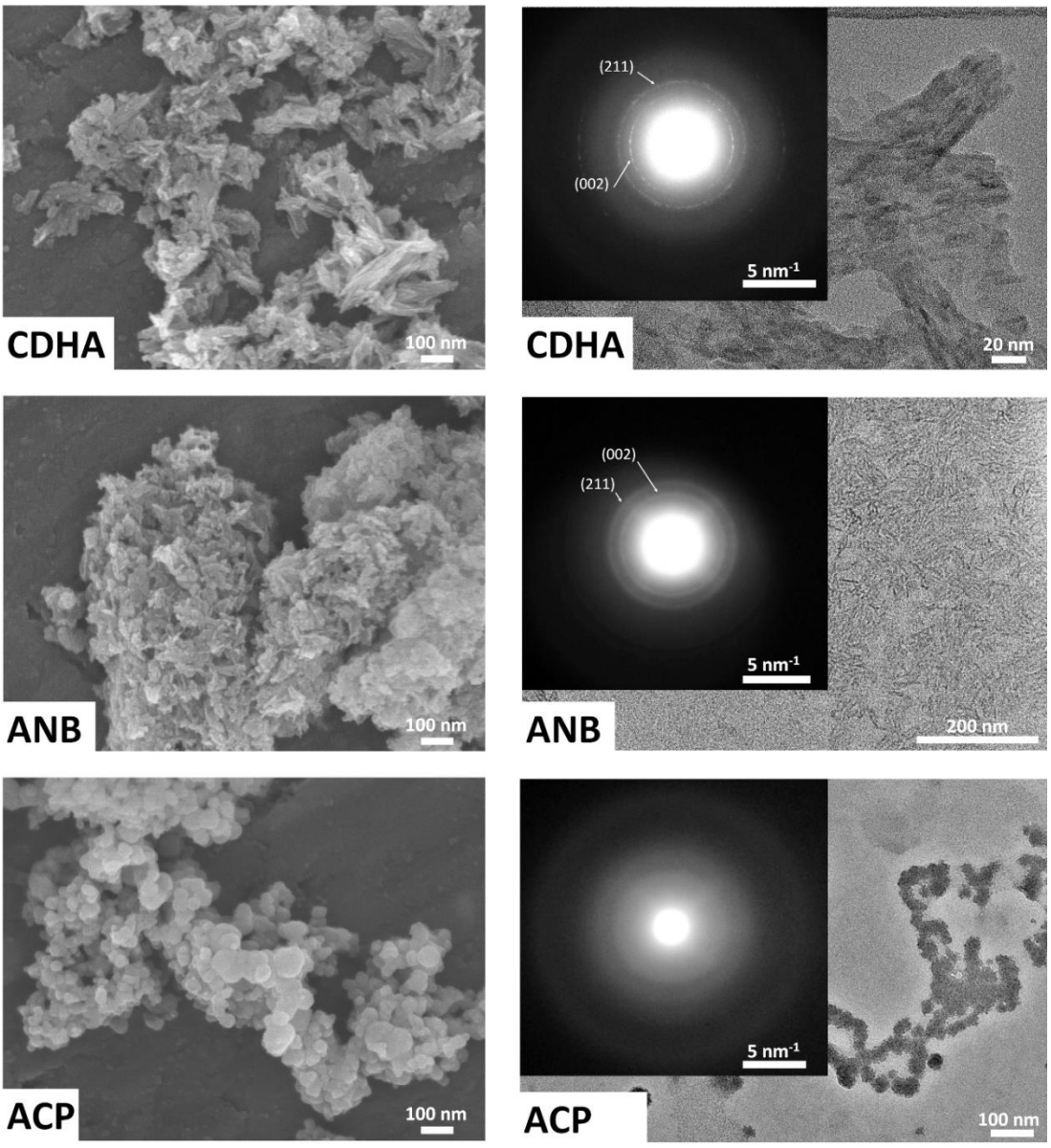


Figure 42 : Photos des poudres initiales obtenues par microscopie électronique à balayage à gauche et par microscopie électronique en transmission à droite (avec les clichés SAED correspondants, les anneaux de diffraction sont indexés à partir de la fiche PDF 9-432 de l'HA)

Le phosphate de calcium amorphe ACP a déjà été étudié dans la partie précédente (II.2.2), ses grains sont sphériques et de taille nanométrique variant de 20 à 120 nm environ. Concernant l'apatite déficitaire en calcium CDHA, les grains se présentent sous la forme d'aiguilles plus ou moins allongées dont la taille est estimée à 10 à 20 nm de diamètre et à 30 à 120 nm de longueur. L'apatite nanocristalline biomimétique ANB est composée de grains sous forme de bâtonnets de 6 à 15 nm de diamètre et 20 à 50 nm de long. La taille des grains plus faible dans ce dernier cas s'explique par la faible durée de maturation de la poudre lors de la synthèse, les grains n'ont pas eu le temps de croître. Ces observations microscopiques sont donc en accord avec les calculs des tailles de cristallites montrant des cristaux allongés dans la direction *c* (Tableau 19, p.82).

BY-NC-ND

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission mettent en évidence des grains cristallisés. L'indexation des clichés SAED montre que les anneaux de diffraction observés pour ces particules (ANB et CDHA) sont attribués à l'hydroxyapatite. La poudre ANB présente les anneaux de diffraction moins intenses que la poudre CDHA. L'ACP, quant à lui, ne diffracte pas.

Après échanges ioniques, les poudres post-carbonatées ne présentent pas de modifications de taille et de morphologie des grains. La Figure 43 montre par exemple les images MEB obtenues pour les poudres amorphes avant et après post-carbonatation, notées ACP et ACP-PC.

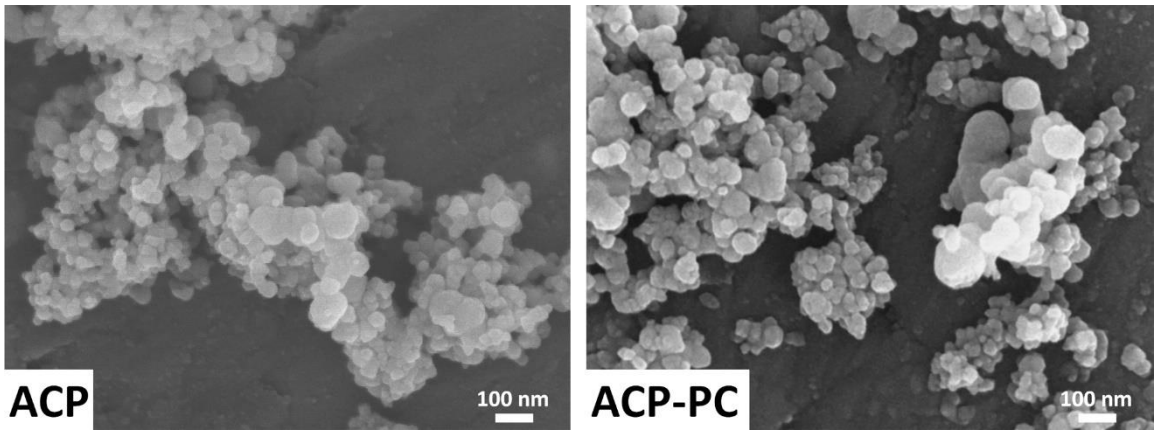


Figure 43 : Image MEB de la poudre non carbonatée ACP et post-carbonatée ACP-PC

II.3.3. Mesures de densité et de surface spécifique des poudres

La surface spécifique des grains est un paramètre pouvant impacter les échanges de surface. L'enrichissement en carbonates des poudres par échanges ioniques étant réalisé à la surface des grains, cette zone de contact entre le matériau et la solution apportant les carbonates pourra avoir une influence sur la quantité d'ions échangés.

La surface spécifique des poudres initiales est donnée en Tableau 20. Elle est très élevée pour les poudres ANB et CDHA. Ces valeurs, supérieures à 200 $m^2.g^{-1}$, ont déjà été observées pour des apatites nanocristallines faiblement maturées (260 $m^2.g^{-1}$ pour 20 minutes de maturation) par Rollin-Martinet [9]. Cela s'explique par la très petite taille des particules synthétisées. Ces composés offrent donc une importante surface d'échanges laissant présager une carbonatation assez importante de ces poudres. En comparaison, le phosphate de calcium amorphe ACP présente une surface spécifique bien plus faible (S_{BET} = 67 $m^2.g^{-1}$) que les deux poudres apatitiques.

La densité, mesurée par pycnométrie He, des différentes poudres synthétisées (non carbonatées) est présentée en Tableau 20. L'apatite, CDHA, présente la densité la plus élevée (2,94), inférieure à celle de l'hydroxyapatite stœchiométrique (3,155 – PDF ICDD 9-432) en raison du déficit en calcium attendu pour cette poudre (discuté au paragraphe II.3.5, p.90). La densité mesurée pour l'apatite nanocristalline biomimétique, ANB, est bien plus faible (2,613). Cela peut s'expliquer par la présence probable d'une importante couche hydratée de surface dont l'existence sera confirmée par la suite grâce aux

BY-NC-ND

caractérisations spectroscopiques mais aussi par la non-stœchiométrie généralement observée pour ce type de poudres. Enfin, il faut rappeler que la densité de la poudre ACP est plus faible (2,598), sa valeur s'approche de celle calculée pour un phosphate de calcium amorphe par Holt *et al.*(2,31) [125].

Les échanges ioniques ne paraissent pas modifier la densité de chacune des poudres, celle-ci reste similaire pour les poudres post-carbonatées (par exemple 2,90 pour la poudre CDHA-PC contre 2,94 avant échanges ioniques pour la poudre CDHA).

Après échanges ioniques, la surface spécifique de chacune des poudres diminue mais les valeurs sont du même ordre de grandeur (par exemple : 204 $m^2.g^{-1}$ pour la poudre CDHA-PC contre 178 $m^2.g^{-1}$ pour la poudre CDHA). Les écarts sont, dans ce cas, liés à la précision des manipulations compte-tenu des surfaces spécifiques élevées, de l'hydratation très importante du matériau et du dégazage à basse température (50°C pendant 16h) pendant lequel les poudres pourraient évoluer.

La post-carbonatation n'a donc pas eu d'influence significative sur la morphologie des poudres.

Echantillon	**ACP**	**ACP-PC**	**CDHA**	**CDHA-PC**	**ANB**	**ANB-PC**
S_{BET} $(m^2.g^{-1})$	67,5 ± 0,5	58,0 ± 0,5	204,5 ± 0,5	178,9 ± 0,8	260,5 ± 0,7	187,1 ± 0,4
d	2,598 ± 0,003	2,521 ± 0,007	2,940 ± 0,010	2,898 ± 0,013	2,613 ± 0,004	2,591 ± 0,007

Tableau 20 : Caractéristiques physiques des poudres synthétisées (densité et surface spécifique)

II.3.4. Analyses spectroscopiques

II.3.4.1. Caractérisation générale des spectres

Les spectres infrarouge collectés sur la plage 4000 - 400 cm^{-1} des poudres initiales et des poudres carbonatées par échanges ioniques sont regroupés Figure 44.

Pour les poudres brutes ANB et CDHA, les bandes attribuées aux modes de vibration ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 des phosphates sont celles caractéristiques des phosphates de calcium cristallisés en apatite. Une large bande caractéristique du mode ν_{P-O} des ions HPO_4^{2-} est observée dans le domaine 920-840 cm^{-1}. Enfin, les larges bandes de l'eau sont observées dans les domaines 3600-2800 cm^{-1} et 1800-1600 cm^{-1}, démontrant l'importante hydratation de ces poudres. Concernant la poudre ACP, comme la partie précédente (II.2.2.4, p.76) l'a montré, son spectre possède les larges bandes caractéristiques des groupements phosphate des phosphates de calcium amorphe. Après échanges ioniques, les bandes de vibration des modes ν_2 et ν_3 des carbonates apparaissent sur les trois spectres.

BY-NC-ND

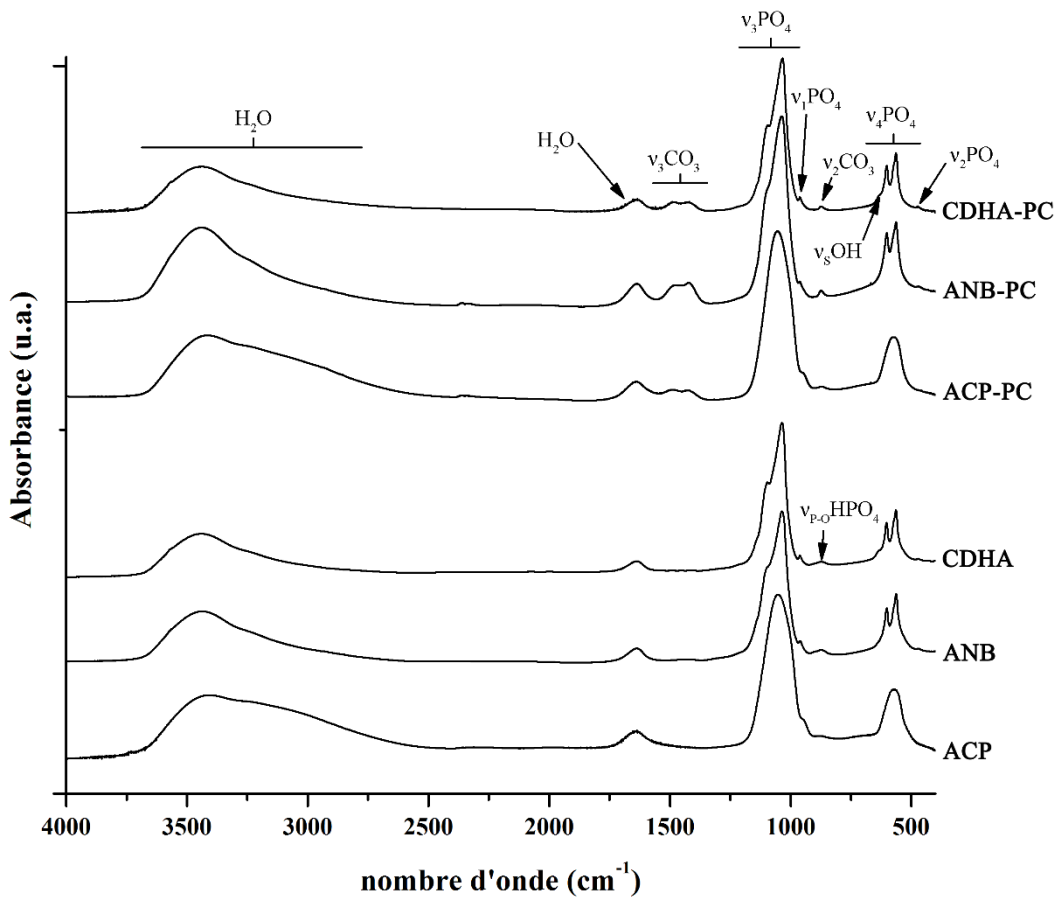


Figure 44 : Spectres infrarouge des poudres brutes et des poudres carbonatées par échanges ioniques

II.3.4.2. Quantification des carbonates

La quantification des carbonates a été réalisée sur ces spectres grâce à la méthode de Grunenwald *et al.* précédemment présentée (II.2.1.4.1.2, p.55) [180]. Les résultats rassemblés en Tableau 21 montrent que chacune des poudres étudiées a bien été carbonatée par échange de surface. La poudre ACP est celle qui présente le plus faible taux de carbonate, à hauteur de 1,8% en masse, probablement en lien avec sa surface spécifique (73,9 $m^2.g^{-1}$) qui est la plus faible (Tableau 20). Les deux poudres cristallisées ANB et CDHA sont plus fortement carbonatées, elles contiennent respectivement 3,8% et 2,1% massique d'ions carbonate. L'importante surface spécifique de ces poudres (> à 200 $m^2.g^{-1}$) offrant une plus grande surface d'échange est une des raisons de cette carbonatation plus élevée. Ces valeurs n'ont pas pu être confrontées à des analyses élémentaires, l'analyse carbone requérant une trop grande quantité de poudre et étant une technique de caractérisation destructrice. Toutefois, les résultats précédents d'analyses élémentaires du carbone ont montré la justesse de la méthode de quantification par FTIR.

Poudre :	**ACP**	**CDHA**	**ANB**
%massique CO_3 (FTIR)	1,8 ± 0,5%	2,1 ± 0,5%	3,8 ± 0,5%

Tableau 21 : Teneur massique en CO_3^{2-} déterminée par dosage FTIR des poudres obtenues après échanges ioniques[180]

BY-NC-ND

Afin d'approfondir cette étude, dans un premier temps, la décomposition spectrale du domaine ν_4 PO_4 est réalisée. Puis dans un second temps, les modes de vibration des carbonates ν_3 CO_3 et ν_2 CO_3 sont analysés et les différentes contributions des carbonates seront obtenues par décomposition du domaine ν_2 CO_3.

II.3.4.3. Analyse du domaine 800-400 cm^{-1}

La décomposition spectrale des bandes du domaine ν_4 PO_4 est réalisée sur les poudres cristallisées ANB et CDHA avant et après échanges selon la méthode présentée en partie II.2.1.4.1.3 (p.56). Ces décompositions ont permis de suivre l'évolution de la proportion des ions OH^-, PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} avant et après échanges ioniques. Les rapports relatifs des intensités intégrées de ces bandes sont calculés d'après les équations (eq II.5, eq II.5 et eq II.7 (p.57)) et les résultats sont synthétisés sous forme de diagrammes en Figure 45.

Le rapport relatif des intensités intégrées des ions **HPO_4^{2-} non apatitiques** étant plus élevé pour l'ANB (0,17) que pour la CDHA (0,11), la poudre initiale ANB contient ces ions en plus grande quantité que la poudre initiale CDHA. Les ions HPO_4^{2-} non apatitiques étant supposés se trouver dans la couche hydratée en surface des nanocristaux de l'apatite [5,6] comme le rappelle le chapitre bibliographique (I.2.1.3.2, p.25), cela signifie que l'apatite ANB présente une couche de surface hydratée plus importante que l'apatite CDHA.

En revanche, le rapport relatif des intensités intégrées des ions **HPO_4^{2-} apatitiques** (0,06) est identique pour les deux poudres initiales CDHA et ANB, elles contiennent approximativement la même quantité d'ions HPO_4^{2-} dans leur structure cristallisée en apatite.

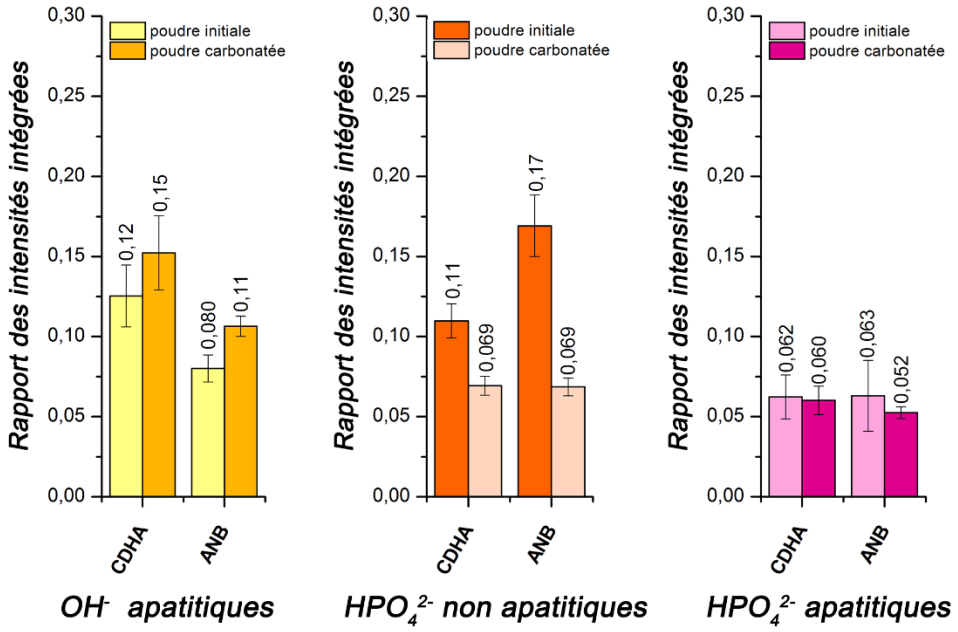


Figure 45 : Rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate apatitiques et non apatitiques et de la bande ν_LOH des poudres cristallisées en apatite avant et après échanges ioniques

BY-NC-ND

Le rapport relatif des intensités intégrées des ions **OH^- apatitiques** est plus élevé pour la poudre CDHA (0,12 contre 0,08 pour l'ANB), cela traduit un remplissage des tunnels apatitiques par les ions OH^- plus important pour cette poudre. Ceci signifie que la composition de la poudre CDHA est plus proche de la stœchiométrie de l'HA que la poudre ANB. En effet, la quantité d'ion OH^- de ce type d'apatite diminue avec l'augmentation des ions HPO_4^{2-} d'après la formule chimique d'une apatite sous stœchiométrique par rapport à l'HA : $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus après échanges ioniques, il en résulte les observations suivantes :

Le rapport des intensités intégrées des ions **HPO_4^{2-} non apatitiques** diminue de façon marquée après échanges ioniques, leur quantité est donc plus faible. En revanche, celui des ions **HPO_4^{2-} apatitiques**, insérés dans les tétraèdres phosphates de l'apatite n'est pas modifié par ces échanges ioniques, la quantité de ces ions apatitiques ne serait donc pas impactée par les échanges.

D'autre part, le ratio des ions **OH^- apatitiques** augmente légèrement après échange ionique. Cet accroissement, bien que peu significatif, sous-entend que les tunnels apatitiques seraient plus remplis, après post-carbonatation de la surface des poudres. En raison des durées de réaction et de maturation lors de la synthèse des poudres réalisées en solution à 22°C (1 heure pour la poudre CDHA et 5 minutes pour la poudre ANB), la durée des échanges ioniques (12 minutes) est non négligeable par rapport à ces durées. Il est donc possible que de légers phénomènes dits de post-maturation augmentant légèrement la cristallisation des poudres se soient produits lors des expériences de post-carbonatation.

Globalement le cœur apatitique apatitique n'est pas affecté par les échanges ioniques, seule la couche de surface non apatitique est concernée.

II.3.4.4. Étude des bandes carbonates

Les zooms réalisés sur les spectres FTIR collectés sur les poudres après échanges ioniques dans les zones 1570-1350 cm^{-1} et 900-840 cm^{-1}, où l'on retrouve les modes $\nu_3 CO_3$ et $\nu_2 CO_3$ respectivement, permettent d'étudier les ions carbonate introduits par échanges ioniques.

Le phosphate de calcium amorphe ACP-PC et l'apatite déficitaire en calcium CDHA-PC montrent sur le domaine ν_3CO_3 (Figure 46) des bandes élargies aux nombres d'onde 1418 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} environ, caractéristiques de carbonates labiles. Le spectre de l'apatite nanocristalline biomimétique ANB-PC possède également dans ce domaine la bande à 1480 cm^{-1} des carbonates, en revanche, la bande entre 1410 et 1425 cm^{-1} est légèrement plus intense et plus fine.

BY-NC-ND

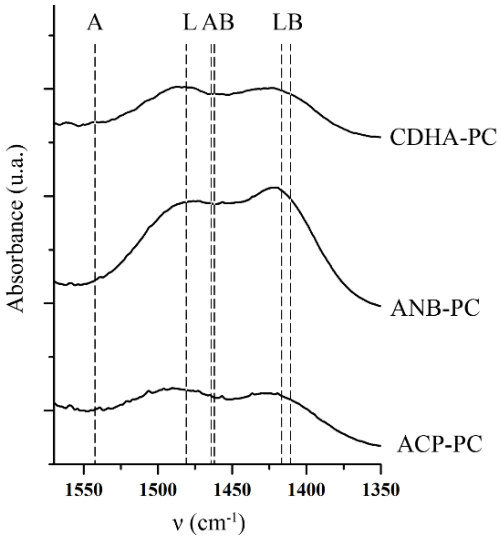


Figure 46 : Zoom sur le domaine ν_3CO_3 des spectres infrarouge des différents composés obtenus après échanges ioniques, les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres

Les ions HPO_4^{2-} (apatitiques et non-apatitiques) sont présents en quantité très importante dans les poudres apatitiques ANB-PC et CDHA-PC. D'après la méthode développée pour déterminer l'aire de la bande à 870 cm^{-1} à partir de l'aire des bandes HPO_4^{2-} apatitiques et non-apatitiques du mode ν_4PO_4 (II.2.1.4.1.3, p.59), la bande HPO_4^{2-} à 870 cm^{-1} représente entre un tiers et la moitié de l'aire totale du domaine 920-820 cm^{-1} pour ces poudres. Il était donc, dans ce cas, risqué de décomposer ce domaine sans introduire de biais. L'observation du spectre dans ce domaine en Figure 47 montre tout de même une bande très élargie et mal définie caractéristique de carbonates labiles. Cette bande centrée sur 870-871 cm^{-1} semble indiquer ici aussi un décalage vers des nombres d'onde plus élevés de la bande des carbonates labiles par rapport à la valeur donnée dans la littérature (866 cm^{-1}). Il faut prendre en compte que la contribution des ions HPO_4^{2-} peut aussi être responsable de ce décalage.

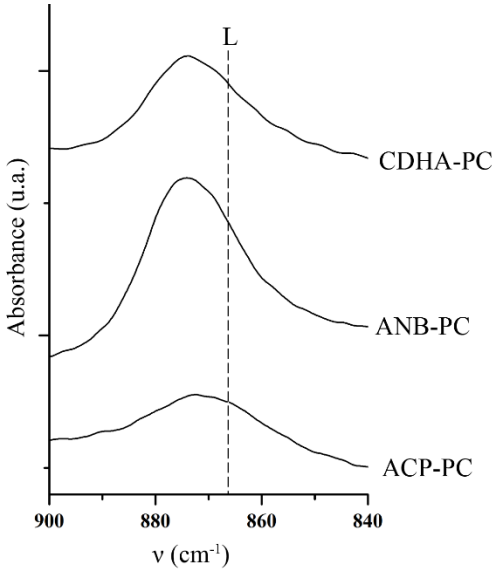


Figure 47 : Zoom sur le domaine ν_2CO_3 des spectres infrarouge des différents composés obtenus après échanges ioniques, la position L des carbonates labiles est identifiée sur les spectres

BY-NC-ND

Ces analyses permettent de confirmer que les matériaux formés sont carbonatés majoritairement dans la couche hydratée avec des carbonates labiles.

II.3.5. Analyses chimiques

Les analyses élémentaires réalisées par spectroscopie ICP/OES sur les différentes poudres ont permis le calcul des rapports molaires Ca/P et Ca/(P+C) présentés en Tableau 22.

	Avant échange ionique			**Après échange ionique**		
	CDHA	**ANB**	**ACP**	**CDHA-PC**	**ANB-PC**	**ACP-PC**
Rapport molaire $\frac{Ca}{P}$	1,35 ± 0,06	1,33 ± 0,06	1,29 ± 0,06	1,55 ± 0,07	1,47 ± 0,07	1,45 ± 0,07
Rapport molaire $\frac{Ca}{P+C}$				1,47 ± 0,07	1,33 ± 0,07	1,38 ± 0,07

Tableau 22 : Rapport molaires Ca/P et Ca/(P+C) des poudres initiales et après échanges ioniques.

Dans chaque cas, ce sont tous les atomes qui sont considérés, c'est-à-dire ceux présents dans les nanocristaux d'apatite et ceux de la couche hydratée en surface de ces cristaux. Le rapport Ca/(P+C) inclut la quantité molaire en carbone déterminée à l'aide du dosage des carbonates par FTIR.

Chacune des poudres initiales cristallisées (ANB et CDHA) présente un rapport molaire Ca/P inférieur à 10/6 (rapport molaire Ca/P de l'hydroxyapatite stœchiométrique). Le rapport molaire de l'ACP est le plus faible en raison de sa structure différente puisque, comme le détaille la partie précédente (II.2.2.7, p.78), il est composé de cluster de Posner.

Après échanges ioniques, ces rapports molaires augmentent tous de façon plus ou moins importante. Ces variations sont à associer à la diminution de la quantité de phosphore dans les poudres, les ions hydrogénophosphate non apatitiques s'étant échangés avec des ions carbonate comme l'a démontré l'étude spectroscopique du paragraphe précédent. De plus, les rapports molaires Ca/(P+C) sont proches des rapports molaires Ca/P des poudres initiales (par exemple dans le cas de la poudre ANB, $Ca/P_{initial}$ = 1,33 et $Ca/(P+C)_{final}$ = 1,33), ce qui est également en faveur d'un échange entre les HPO_4^{2-} et les CO_3^{2-}.

II.3.6. Discussion

Des poudres formées de grains de nature différente en termes de cristallinité, morphologie, taille, état de surface et composition ont dans un premier temps été synthétisées.

Les poudres initiales **ANB** et **CDHA** sont composées de nanocristaux aciculaires d'apatite. Les analyses élémentaires par spectroscopie ICP/OES ont montré que les rapports molaires Ca/P sont inférieurs à celui de l'HA (1,667), celui de l'ANB étant le plus faible (1,30 contre 1,37 pour la CDHA). Or, les analyses réalisées par spectroscopie FTIR montrent que des ions HPO_4^{2-} sont présents dans les deux poudres. Plus précisément, elles contiennent la même quantité d'HPO_4^{2-} apatitiques, en revanche, la poudre ANB comprend plus d'ions HPO_4^{2-} non apatitiques que la poudre CDHA, ce qui doit en partie

BY-NC-ND

expliquer les écarts observés entre les rapports molaires Ca/P de ces deux poudres. Ces résultats signifient que ces matériaux sont composés de nanocristaux de composition similaire dont la formule générale est présentée ci-dessous en équation (eq II.19). Ces nanocristaux sont entourés d'une couche de surface hydratée, plus importante pour la poudre ANB, constituée des ions non apatitiques PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, OH^-, Ca^{2+} etc…

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x} \quad avec\ 0 \leq x \leq 2 \qquad (eq\ II.19)$$

Ces poudres ont ensuite été carbonatées par échanges ioniques de surface en solution aqueuse. La décomposition spectrale du domaine ν_4PO_4 a démontré une importante baisse de la quantité d'ions HPO_4^{2-} non apatitiques, contrairement aux ions HPO_4^{2-} apatitiques dont la quantité reste constante. La post-carbonatation s'est donc réalisée par un échange entre les ions **CO_3^{2-}** et les ions **HPO_4^{2-} non apatitiques** présents dans la couche hydratée en surface des cristaux d'apatite. Le dosage par spectroscopie FTIR a montré que ces poudres ont été carbonatées à hauteur de 2,1% (CDHA-PC) et 3,8% (ANB-PC) en masse. La poudre ANB qui présente la surface spécifique la plus élevée et la couche hydratée de surface plus importante est la poudre la plus carbonatée après échanges ioniques. La quantité de carbonates pouvant s'échanger dépend donc logiquement de la surface spécifique de la poudre et de l'importance de sa couche hydratée.

Enfin, l'identification des différents types de carbonates lors de l'étude spectroscopique FTIR des modes de vibration ν_2 et ν_3 des carbonates a mis en évidence la présence d'ions carbonate labiles situés dans la couche hydratée des poudres apatitiques.

Finalement les poudres **ANB-PC** et **CDHA-PC** sont composées à cœur de nanocristaux d'apatite non carbonatée dont la formule chimique est présentée en équation (eq II.19) ; Ces nanocristaux sont enveloppés d'une couche hydratée carbonatée composée des ions non apatitiques PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, CO_3^{2-}, OH^-, Ca^{2+} etc…

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x} \quad avec\ 0 \leq x \leq 2 \qquad (eq\ II.19)$$

La poudre initiale **ACP**, décrite précédemment (II.2.2.7, p.72), est un phosphate de calcium amorphe qui se présente sous forme de grains sphériques, composés de clusters de Posner. En raison de la présence d'ions HPO_4^{2-} et du rapport molaire Ca/P inférieur à 1,5, la formule chimique de ces clusters qui est proposée est la suivante :

$$Ca_{9-x}(PO_4)_{6-2x}(HPO_4)_{2x} \quad avec\ 0 \leq x \leq 1 \qquad (eq\ II.15)$$

Après post carbonatation, seulement 1,8% en masse de carbonates ont été introduits dans la poudre. Par comparaison avec le phosphate de calcium carbonaté amorphe C0125T37 étudié dans la partie II.2, cette poudre contient près de deux fois moins de carbonates (1,8% contre 3,1% respectivement). Pourtant, lors de l'échange ionique, la solution aqueuse utilisée était 20 fois plus

BY-NC-ND

concentrée en carbonates (0,4 mol.L^{-1}) que la solution contenue dans le réacteur lors de la synthèse du composé C0125T37 (0,02 mol.L^{-1}). La carbonatation de l'ACP se serait donc produite uniquement à la surface des grains amorphes à l'inverse des poudres obtenues par carbonatation directe (C0125T37 par exemple) pour lesquelles les carbonates sont supposés êtres introduits dans tout le volume des grains. Cela signifierait donc que les liaisons ioniques entre les clusters de Posner sont suffisamment fortes pour empêcher une substitution des carbonates dans le volume du grain en un temps court. La formule chimique des clusters de Posner situés en surface des grains serait donc devenue après échanges ioniques :

$$Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y} \quad avec\ 0 \leq x, y \leq 1 \qquad (eq\ II.16)$$

Les clusters présents dans le cœur du grain conserveraient, eux, la formule chimique des clusters constituant l'ACP initial non carbonaté (eq II.15).

BY-NC-ND

II.4. Conclusion

Cette partie s'est attachée à étudier l'élaboration de poudres phosphocalciques carbonatées. Des poudres de phosphate de calcium, amorphes ou cristallisés en apatite, présentant des teneurs en carbonates allant jusqu'à environ 6,6% en masse ont ainsi été produites. Ces poudres ont été carbonatées de deux manières différentes, soit directement pendant la synthèse, soit par post carbonatation en surface des grains à l'aide d'échanges ioniques. Leurs principales caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 23.

Composé	Cristallisation et phase(s) observées	Morphologie	% mass. CO_3^{2-} (FTIR)	Formule Chimique
C0125T90	Apatite cristallisée	Bâtonnets	1,9%	$Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y}$
C0125T60	Apatite faiblement cristallisée	Bâtonnets	3,6%	$Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y}$ + **couche hydratée (-) (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, Ca^{2+}, CO_3^{2-}, OH^-)**
C0125T37	Amorphe	Sphères	3,1%	Clusters de Posner : $Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y}$, nH_2O
C025T37	Amorphe	Sphères	5,9%	Clusters de Posner : $Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y}$, nH_2O
C05T37	Amorphe + début de cristallisation en apatite + $CaCO_3$	Sphères + bâtonnets	6,6%	Clusters de Posner : $Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y}$, nH_2O + $CaCO_3$ + **nanocristaux d'apatite**
ACP	Amorphe	Sphères	0,0%	Clusters de Posner : $Ca_{9-x}(PO_4)_{6-2x}(HPO_4)_{2x}$, nH_2O
CDHA	Apatite très faiblement cristallisée	Bâtonnets	0,0%	$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$ + **couche hydratée (+) (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, Ca^{2+}, OH^-)**
ANB	Apatite très faiblement cristallisée	Bâtonnets	0,0%	$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$ + **couche hydratée (++) (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, Ca^{2+}, OH^-)**
ACP-PC	Amorphe	Sphères	1,8%	Clusters de Posner : *En surface des grains :* $Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y}$, nH_2O *Au coeur des grains :* $Ca_{9-x}(PO_4)_{6-2x}(HPO_4)_{2x}$, nH_2O
CDHA-PC	Apatite très faiblement cristallisée	Bâtonnets	2,1%	$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$ + **couche hydratée (+) (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, Ca^{2+}, CO_3^{2-}, OH^-)**
ANB-PC	Apatite très faiblement cristallisée	Bâtonnets	3,8%	$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$ + **couche hydratée (++) (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, Ca^{2+}, CO_3^{2-}, OH^-)**

Tableau 23 : Récapitulatif des caractéristiques de chaque poudre synthétisée dans ce chapitre, les signes -, + et ++ indiquent l'importance de la couche hydratée : respectivement faible, grande et très grande.

Le comportement thermique de ces poudres dont la cristallinité, la morphologie et la composition sont connues sera par la suite précisé. Leur aptitude à être consolidées par SPS à basse température sera également étudiée.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Chapitre III : Comportement thermique et consolidation à basse température des céramiques

BY-NC-ND

Chapitre III. Comportement thermique et consolidation basse température

III.1. Comportement thermique des poudres

III.1.1. Etude par diffraction des rayons X

III.1.1.1. Analyse de poudres calcinées

Afin d'étudier les phases stables à haute température, les poudres subissent une calcination, préconisée par la norme internationale ISO 13779-3, à 1000°C sous air pendant 15h [114]. Cette durée de traitement est réputée aboutir à un équilibre thermodynamique du système. Après calcination les poudres sont caractérisées par diffraction des rayons X. Plusieurs cas sont à distinguer :

Si le matériau ne présente qu'une seule phase, l'hydroxyapatite HA ou le phosphate tricalcique β-TCP, cela signifie que le rapport molaire Ca/P est égal à 1,667 ou 1,5 respectivement. Dans le cas où les composés sont biphasés, le rapport molaire est inférieur à 1,5 si les phases retrouvées sont le β-TCP et le CPP (pyrophosphate de calcium, $Ca_2P_2O_7$, acronyme anglais). Ce rapport est compris entre 1,5 et 1,667 si les poudres sont cristallisées en HA et β-TCP. Enfin si le rapport molaire est supérieur à 1,667 (10/6), le composé présente de la chaux CaO et de l'HA.

Figure 48 : Phases obtenues après calcination à 1000°C pendant 15h en fonction du rapport Ca/P

Les diagrammes de diffraction des rayons X acquis sur les poudres calcinées sont visibles en Figure 49. Les phases observées sont listées dans le Tableau 24. Alors que seulement deux phases sont attendues pour chacune des poudres, certaines d'entre elles présentent 3 phases.

D'un point de vue général, toutes les poudres carbonatées conduisent après calcination à la formation de poudres biphasées ou tri-phasées dans lesquelles l'hydroxyapatite est systématiquement présente. Les composés C0125T90, C0125T60 et C05T37 sont les seuls à présenter une phase majoritaire d'HA avec de l'oxyde de calcium CaO. Cela signifie qu'ils sont « sur-stœchiométriques » en calcium par rapport à l'hydroxyapatite pure. Les poudres C025T37 et C0125T37 présentent les pics de diffraction de l'hydroxyapatite et du TCP. Ces poudres ont donc un rapport Ca/P compris entre 1,5 et 1,667. On soulignera que dans ce cas, le phosphate tricalcique, se présente majoritairement sous sa fome β, mais des traces de sa forme α subsistent. Lors de leur cristallisation vers 600°C – 700°C, les phosphates de calcium initialement amorphes peuvent conduire à la formation d'α-TCP avant que celui-ci ne se transforme en β-TCP comme le mentionne le chapitre I (I.2.2.3, p.30) [146]. Dans ce cas, l'α-TCP n'a pas été totalement transformé en β-TCP, ce qui expliquerait son observation sur le diffractogramme.

BY-NC-ND

Composés	Poudre initiale	Phases à 1000°C	Ca/P (DRX)	Ca/P (analyse chimique)
C0125T90	Apatite cristallisée	**HA** + CaO	Ca/P > 10/6	*1,61 ± 0,07*
C0125T60	Apatite faiblement cristallisée	**HA** + CaO	Ca/P > 10/6	*1,54 ± 0,07*
C0125T37	Amorphe	**HA** + **β-TCP** + α-TCP	10/6 > Ca/P > 3/2	*1,44 ± 0,07*
C025T37	Amorphe	**HA** + β-TCP + α-TCP	10/6 > Ca/P > 3/2	*1,64 ± 0,08*
C05T37	Amorphe + début de cristallisation en apatite + $CaCO_3$	**HA** + CaO	Ca/P > 10/6	*1,81 ± 0,09*
ACP	Amorphe	**β-TCP** + β-CPP	3/2 > Ca/P > 1	*1,29 ± 0,06*
CDHA	Apatite très faiblement cristallisée	**β-TCP** + β-CPP	3/2 > Ca/P > 1	*1,35 ± 0,06*
ANB	Apatite très faiblement cristallisée	**β-TCP** + β-CPP	3/2 > Ca/P > 1	*1,33 ± 0,06*
ACP-PC	Amorphe	**β-TCP** + HA	10/6 > Ca/P > 3/2	*1,45 ± 0,07*
CDHA-PC	Apatite très faiblement cristallisée	**HA** + **β-TCP**	10/6 > Ca/P > 3/2	*1,55 ± 0,07*
ANB-PC	Apatite très faiblement cristallisée	**HA** + β-TCP	10/6 > Ca/P > 3/2	*1,47 ± 0,07*

Tableau 24 : Récapitulatif des phases observées par DRX après calcination des poudres à 1000°C pendant 15h et des rapports Ca/P mesurés par analyse chimique (ICP/OES) ou évalués par DRX. Les phases majoritaires sont notées en gras

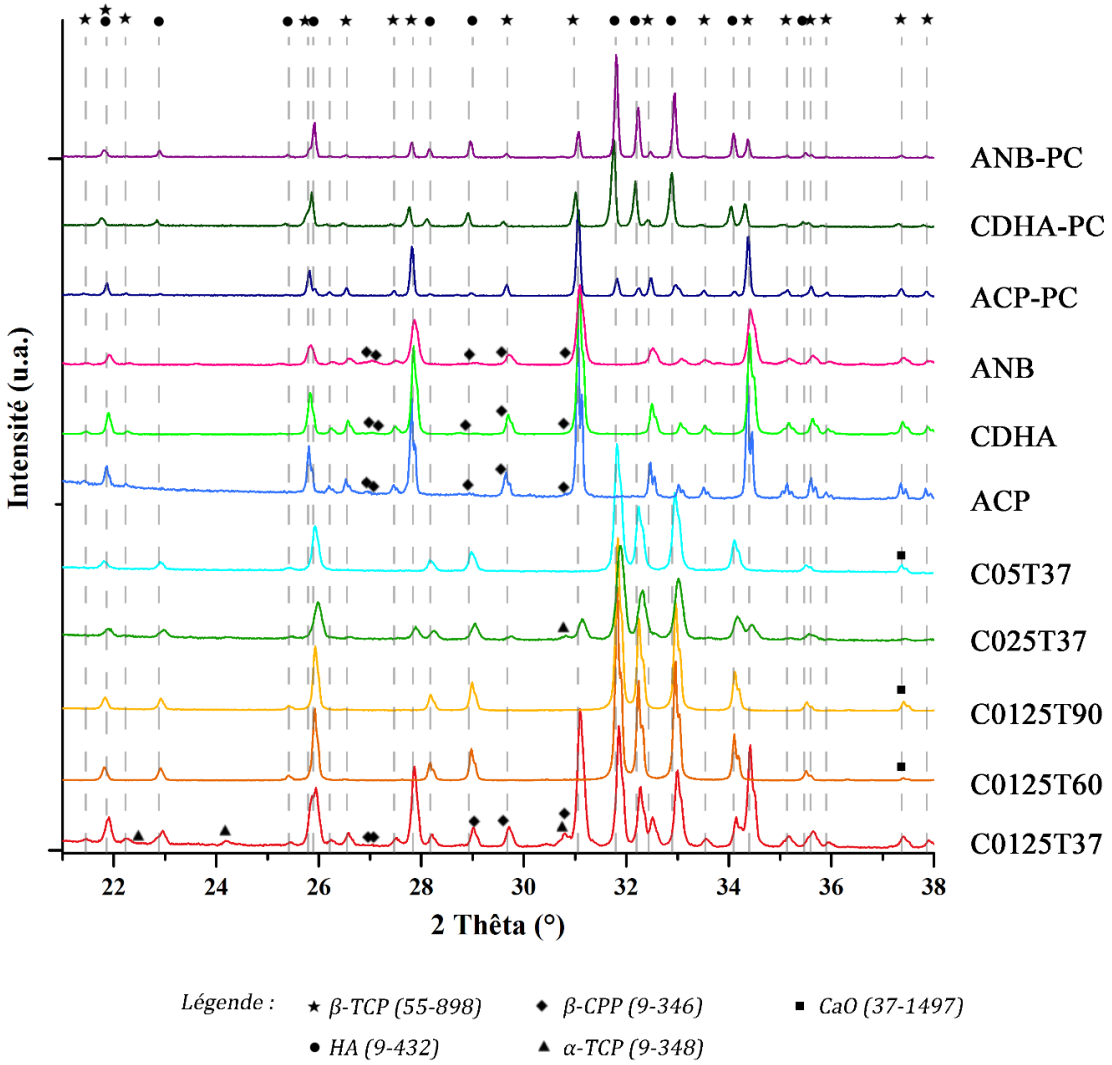


Figure 49 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres calcinées sous air à 1000°C pendant 15h.

BY-NC-ND

Les poudres non carbonatées, quant à elles, présentent de faibles traces de pyrophosphate de calcium β noté β-CPP. Elles ont donc un rapport molaire inférieur à 1,5. L'origine de cette phase (le CPP) peut s'expliquer par la réaction de condensation des ions HPO_4^{2-} (eq III.1) faisant intervenir le couple d'ions (HPO_4^{2-}, Ca^{2+}) labiles ou présents dans la couche hydratée. Elle s'appuie sur la réaction de décomposition du DCPA ou diphosphate de dicalcium dihydraté qui est considérée comme complète à 450°C et peut débuter dès 135°C [188,189].

$$2\left(Ca^{2+}, HPO_4{}^{2-}\right) \rightarrow Ca_2P_2O_7 + H_2O_{(g)} \qquad (eq\ III.1)$$

En revanche, ces poudres, après carbonatation par échanges ioniques (ACP-PC, CDHA-PC et ANB-PC), ne présentent plus de β-CPP mais des pics caractéristiques de la phase apatitique et du β-TCP qui est minoritaire. En effet, les ions HPO_4^{2-} initialement présents dans la couche hydratée des apatites sont remplacés par des ions carbonate lors des échanges ioniques, cette réaction (eq III.1) ne peut donc plus se produire. De plus, le rapport Ca/P de ces poudres a augmenté en raison de l'échange ionique et est compris entre 1,5 et 1,667.

Les valeurs moyennes des rapports molaires Ca/P obtenues lors du dosage par spectroscopie ICP/OES diffèrent de ce que montrent ces diffractogrammes (Tableau 24). Par exemple, les rapports calculés pour les poudres C0125T60 et C0125T90 sont inférieurs à 1,667 (Figure 33, p.68) alors que la DRX réalisée après calcination de ces poudres indique, par la présence de chaux, que ce rapport doit être supérieur à 1,667. De même, les poudres post-carbonatées sont biphasées HA/β-TCP après calcination de la poudre à 1000°C pendant 15h. Elles doivent avoir un rapport Ca/P compris entre 1,5 et 1,667. Or, le dosage par spectroscopie ICP/OES indique que le rapport Ca/P des poudres ANB-PC et ACP-PC est inférieur à 1,5 (Tableau 22, p.90). Cet écart est attribué à l'incertitude liée aux analyses chimiques réalisées par spectroscopie ICP/OES. En effet, outre l'erreur donnée sur la mesure, ce type d'analyse présente une incertitude importante liée à la préparation des échantillons (pesées, volumes prélevés, II.2.1.5.2.1, p.67) en plus de l'incertitude liée à l'appareil de mesure. Pour ce type de composés phosphocalciques, les résultats obtenus par dosages chimiques sont considérés comme moins précis et justes que ceux déterminés à l'aide de la DRX après calcination à 1000°C pendant 15h de la poudre [190].

III.1.1.2. Analyses par DRX en température

Pour analyser plus en détail les changements de phases intervenant au cours de la chauffe, une étude par diffraction des rayons X en température est réalisée. Les diffractogrammes en température sont acquis sur un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE utilisant les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre. La poudre à analyser est placée dans un porte-échantillon en alumine chemisé par une feuille de platine. La poudre est chauffée sous atmosphère d'azote (l'argon absorbant les rayons X) dans un four ANTON PAAR NTK 1200N avec une rampe de chauffe de 10°C.min^{-1}. Une acquisition est réalisée en palier tous les 50°C entre 100°C et 1000°C. Pour plus de précisions, dans certains cas des acquisitions ont été

BY-NC-ND

menées tous les 20°C entre 540°C et 800°C. Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine angulaire 28° et 38° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 1,336 s par pas pour une durée approximative de 11 minutes par diffractogramme. Pour chaque échantillon, afin de faciliter l'interprétation des résultats, seuls les principaux diagrammes de diffraction, caractéristiques des modifications observées, sont présentés en Figure 50.

Les phases cristallisées observées à haute température semblent être en accord avec celles observées après calcination des échantillons à 1000°C pendant 15h. Cependant le pyrophosphate de calcium observé après calcination pour l'ACP, l'ANB et la CDHA n'est pas visible dans ce cas quelle que soit la température de l'acquisition. Ceci est vraisemblablement dû au faible temps d'exposition à haute température. Si la formation de CPP a débuté, il est en trop faible quantité pour être identifié. En outre, dans le cas de l'échantillon C05T37, le résultat est légèrement différent entre la calcination à 1000°C et cette analyse par DRX en température pour laquelle la formation d'HA et d'oxyde de calcium s'accompagne également d'apparition de β-TCP. Ces résultats mettent en évidence la possibilité d'apparition de phases transitoires différentes de celles obtenues à l'équilibre à 1000°C.

Les phosphates de calcium amorphes, c'est-à-dire les compositions C0125T37, C025T37, C05T37 et ACP, cristallisent au-delà de 500°C. Il faut également souligner que la température de début de cristallisation de ces poudres amorphes est abaissée avec l'augmentation de la teneur en carbonates introduits lors de la synthèse. En effet, alors que l'ACP entame sa cristallisation entre 620°C (dernier diffractogramme amorphe) et 640°C (premiers pics détectés), les poudres C0125T37 (avec 3,1% en masse de CO_3^{2-}), C025T37 (avec 5,9% en masse de CO_3^{2-}) et C05T37 (avec 6,6% en masse de CO_3^{2-}) commencent à cristalliser entre 580°C et 600°C, 560°C et 580°C et 500°C et 540°C respectivement. Par ailleurs, il apparaît que la formation de la phase apatitique se produit systématiquement en premier. Le β-TCP cristallise à température plus élevée et cette dernière augmente avec l'accroissement de la teneur en carbonates. Par exemple pour la composition C025T37, la phase apatitique apparaît après 560°C et le β-TCP entre 600°C et 620°C alors que pour la poudre C0125T37, la phase apatitique ainsi que le β-TCP cristallisent entre 580°C et 600°C.

Enfin les deux composés non carbonatés ANB et CDHA initialement apatitiques se transforment en β-TCP à partir de 660°C et 700°C respectivement. L'équation (eq III.2) décrit la réaction de décomposition de ces apatites en β-TCP en considérant que ces apatites sous-stœchiométriques sont de formule $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$ où x est égal à 1 [113,191].

$$Ca_9(PO_4)_5(HPO_4)(OH) \rightarrow 3\,Ca_3(PO_4)_2 + H_2O \qquad \textit{(eq III.2)}$$

Il faut souligner la présence d'α-TCP accompagnant également la formation de β-TCP dans les échantillons ANB et ACP. Cette phase métastable tend à disparaitre puisqu'elle n'est plus visible après la calcination à 1000°C pendant 15h de la poudre ACP et qu'elle a déjà disparu à 1000°C sur le diffractogramme en température de l'ANB.

BY-NC-ND

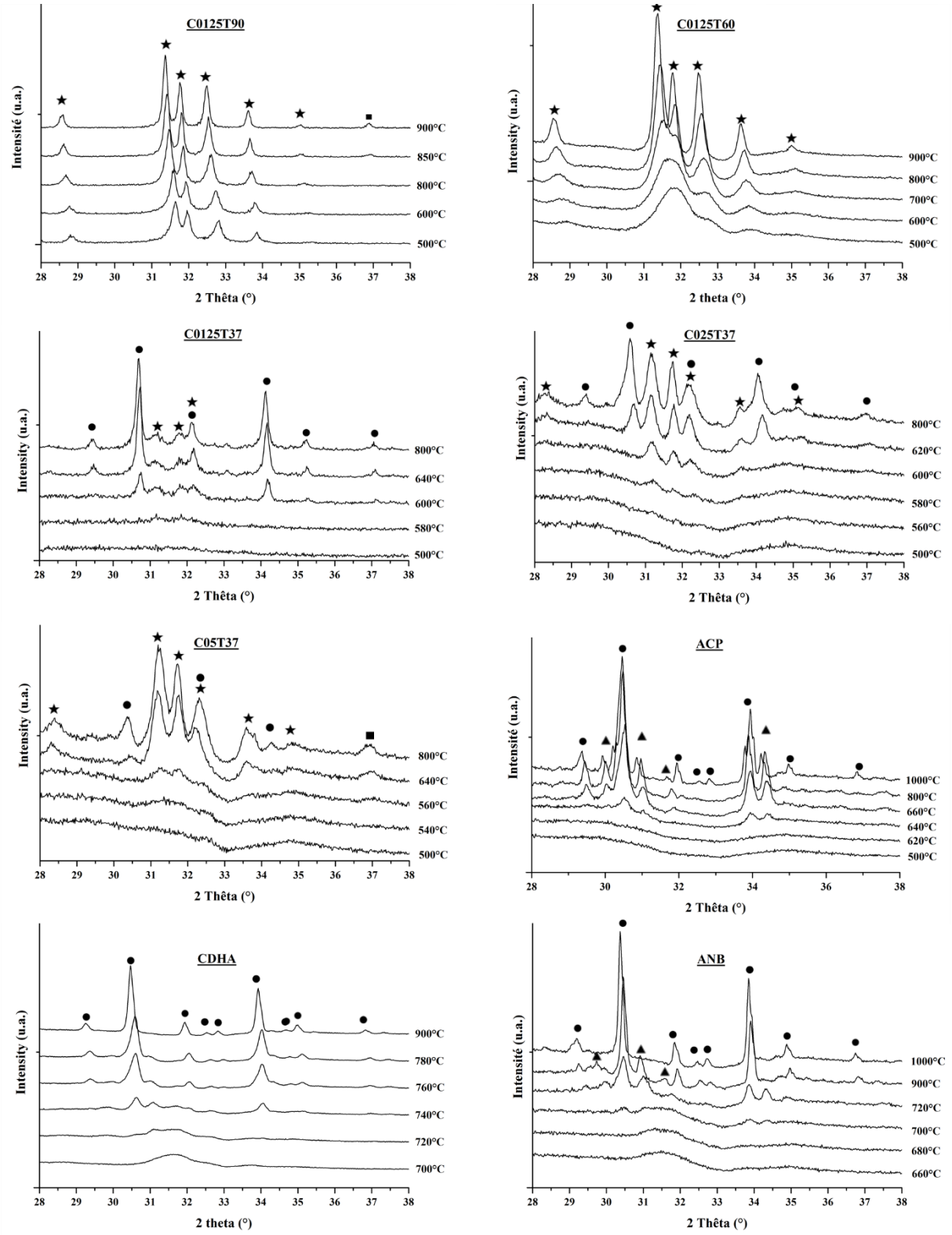


Figure 50 : Principaux diffractogrammes obtenus lors des analyses DRX réalisées en température.
Indexation : ★: HA (9-432), ●: β-TCP (55-898), ▲: α-TCP (9-348) et ■: CaO (37-1497)

Les échantillons carbonatés et initialement cristallisés en apatite C0125T60 et C0125T90 présentent des pics de diffraction de plus en plus intenses et sont donc de mieux en mieux cristallisés avec l'augmentation de la température. Dans le cas de la poudre synthétisée à 90°C, de l'oxyde de

BY-NC-ND

calcium est observé à partir de 850°C indiquant que la décarbonatation de cette poudre a déjà débuté à cette température en accord avec les travaux de Lafon [3].

III.1.2. Analyses thermiques

Le comportement thermique des poudres a été précisé à l'aide d'analyses thermogravimétriques et analyses thermiques différentielles réalisées sur un appareil STA449F3 muni d'un four SiC du fournisseur NETZSCH. Les acquisitions ont été couplées à un spectromètre de masse BALZERS Omnistar GSD300-03. Les mesures sont réalisées sur 30 à 70 mg de poudre, placés dans un creuset en alumine et chauffé de 30°C à 1200°C avec une rampe de 10°C.min^{-1}. Ces analyses sont réalisées sous flux d'argon (40 mL.min^{-1}). Pour plus de clarté dans la lecture des résultats, le comportement thermique sera, dans un premier temps, détaillé pour les poudres non carbonatées puis pour les poudres post-carbonatées. Dans un second temps les poudres carbonatées pendant la synthèse seront étudiées, une distinction sera faite entre les poudres carbonatées apatitiques et les poudres carbonatées amorphes.

III.1.2.1. Poudres non carbonatées et post-carbonatées par échanges ioniques

Les courbes d'analyses thermiques des poudres non carbonatées ACP, ANB et CDHA et des poudres carbonatées par échanges de surface ACP-PC, ANB-PC et CDHA-PC sont regroupées en Figure 51.

III.1.2.1.1. Poudres non carbonatées

Toutes les pertes de masse des poudres non carbonatées ACP, ANB et CDHA sont reliées à des départs d'eau comme le montrent les spectres de masse m/z = 18 présentés en Figure 51c. Quatre zones attribuées à différentes pertes de masses se distinguent.

- Zone I : T_{amb} – 170°C

La première zone notée I, comprise entre 0 et 170°C environ, est attribuée aux départs d'eau adsorbée en surface des grains de la poudre initiale. Le départ d'eau adsorbée est bien plus important pour la poudre ANB (11%) que pour les poudres CDHA (4%) et ACP (5%). Ceci s'explique par la surface spécifique plus élevée de la poudre ANB (Tableau 20, p.85). Une lyophilisation moins efficace pour cette poudre peut également être responsable de l'hydratation de cette poudre. Le début de déshydratation de la couche hydratée de cette poudre, présente en quantité beaucoup plus importante que pour les autres poudres (partie II.3.4, p.85) doit également contribuer à ce résultat.

- Zone II : 170°C – 600°C

La seconde zone notée II, s'étend de 170°C à 600°C.

Pour **les poudres apatitiques CDHA et ANB**, dans ce domaine, les pertes d'eau proviennent de deux phénomènes.

BY-NC-ND

La dégradation de la couche hydratée non apatitique de surface des grains se poursuit jusqu'à 400°C environ et correspond à une perte de masse d'environ 3%, celle-ci ayant pu débuter dans le premier domaine de température (T<170°C).

La condensation des hydrogénophosphates du cœur apatitique intervient à partir de 400°C comme le montrent les pics d'émission des spectres de masse m/z = 18 des poudres ANB et CDHA selon le mécanisme (eq III. 3) proposé par Mortier *et al.* [113]. Les pertes de masses associées à ce mécanisme réactionnel sont d'environ 1,5% et 2% environ pour les poudres CDHA et ANB.

$$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}\,,nH_2O$$
$$\downarrow \quad <250°C$$
$$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}\,,(H_2O)_x + (n-x)H_2O\uparrow$$
$$\downarrow \quad 250°C\text{-}600°C : PO_4^{3-}{}_{(ap)} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-}{}_{(ap)} + OH^-{}_{(ap)} \qquad (eq\ III.3)$$
$$Ca_{10-x}(HPO_4)_{2x}(PO_4)_{6-2x}(OH)_2$$
$$\downarrow \quad 250°C\text{-}700°C : 2\,HPO_4^{2-}{}_{(ap)} \rightarrow P_2O_7^{4-}{}_{(ap)} + H_2O_{(g)}$$
$$Ca_{10-x}(P_2O_7)_x(PO_4)_{6-2x}(OH)_2 + x\,H_2O\uparrow$$

Pour **la poudre amorphe ACP**, la perte de masse est de 6% et correspond au départ d'eau intercalée entre les clusters. Il faut cependant souligner que d'après la littérature, les phosphates de calcium amorphes doivent perdre l'eau qui les compose avant 200°C, alors que ces départs d'eau sont visibles jusqu'à 400°C [145]. De facon similaire aux poudres CDHA et ANB, une réaction de condensation des ions HPO_4^{2-} peut également être proposée :

$$2\,HPO_4^{2-}{}_{(lab)} \rightarrow P_2O_7^{4-}{}_{(lab)} + H_2O_{(g)} \qquad (eq\ III.4)$$

Pour les **trois poudres** (ACP, ANB et CDHA), la réaction (eq III.1) faisant intervenir le couple (Ca^{2+}, HPO_4^{2-}) labile ou situé dans la couche hydratée des poudres apatitiques se produit dans ce domaine de température. Elle contribue à la perte de masse avec des départs d'eau selon la réaction :

$$2\left(Ca^{2+}, HPO_4^{2-}\right) \rightarrow Ca_2P_2O_7 + H_2O_{(g)} \qquad (eq\ III.1)$$

C'est cette réaction qui explique la présence des traces de pyrophosphates de calcium observés en DRX après calcination de la poudre à 1000°C pendant 15h (partie III.1.1.1, p.96).

- Zone III : 600°C – 1000°C

Dans ce domaine (zone III), un phénomène exothermique se produit vers 670°C pour l'ACP d'après la courbe d'analyse thermique différentielle (Figure 51e). Ce phénomène exothermique est causé par la cristallisation du phosphate tricalcique démontrée par l'analyse DRX en température (III.1.1.2, Figure 50, p.100). La phase majoritaire, thermodynamiquement stable après calcination des poudres à

BY-NC-ND

1000°C pendant 15h, est le β-TCP mais des traces de CPP sont aussi détectées indiquant que la cristallisation de pyrophosphate de calcium accompagne celle du β-TCP.

Un large pic exothermique est également visible entre 650°C et 800°C sur la courbe d'analyse thermique différentielle pour les poudres ANB et CDHA (Figure 51c). L'augmentation de la cristallinité des poudres d'une part et la cristallisation des ions non apatitiques de facon similaire à l'ACP d'autre part, peuvent expliquer la présence de ce pic sur les courbes ATD.

Des pertes de masse de l'ordre de 1% sont relevées entre 700°C et 800°C sur la Figure 51 pour les échantillons **apatitiques CDHA et ANB**. Ces départs correspondent à des départs d'eau (Figure 51c), conséquence de la décomposition de l'apatite avec une réaction entre les ions pyrophosphates et les ions hydroxyde. Cette décomposition est décrite par l'équation (eq III.5) d'après Mortier *et al.* [113].

$$Ca_{10-x}(P_2O_7)_x(PO_4)_{6-2x}(OH)_2$$
$$\downarrow \quad 700°C\text{-}800°C : P_2O_7{}^{4-}{}_{(ap)} + 2\,OH^-{}_{(ap)} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-}{}_{(TCP)} + H_2O_{(g)} \qquad (eq\ III.5)$$
$$(1-x)(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2) + 3x(Ca_3(PO_4)_2) + H_2O\uparrow$$

Etant donné que la DRX des poudres après calcination à 1000°C pendant 15h n'a montré aucun pic de diffraction de l'hydroxyapatite, le coefficient x est égal à 1 dans les équations (eq III.2) et (eq III.5).

Pour la **poudre amorphe ACP**, il n'y a pas de perte de masse au-delà de 700°C. Les départs observés pour cette poudre dans cette zone sont inférieurs à 0,1%.

III.1.2.1.2. Poudres post-carbonatées par échanges ioniques

Cette partie concerne les poudres carbonatées par échanges ioniques de surface ACP-PC, ANB-PC et CDHA-PC.

- Zone I : T_{amb} – 170°C

Pour ces poudres (CDHA-PC, ANB-PC et ACP-PC), la zone I montre des pertes importantes d'eau adsorbée à la surface des grains et présente dans la couche hydratée superficielle des poudres initialement cristallisées en apatite. Ces pertes sont de 9%, 10% et 11% pour les poudres CDHA-PC, ANB-PC et ACP-PC respectivement. Elles sont plus importantes après post-carbonatation que pour les poudres non carbonatées pour les poudres CDHA-PC et ACP-PC. Les écarts peuvent s'expliquer par la réhydratation des poudres lors de la post-carbonatation par échange ionique réalisée en milieu aqueux. Les départs d'eau adsorbée étaient déjà importants pour la poudre ANB, la surface de cette poudre étant déjà initialement fortement hydratée, ce qui expliquerait que peu de différences soit visible dans ce cas.

BY-NC-ND

- Zone II : 170°C – 600°C

Dans la zone II, les pertes de masse sont de 3%, 4% et 6% pour les poudres CDHA-PC, ANB-PC et ACP-PC respectivement. Elles sont attribuées majoritairement aux départs d'eau de constitution sensiblement identiques aux poudres non carbonatées décrites précédemment.

Cependant un autre départ est observé dans cette zone, mis en évidence sur le spectre de masse m/z=44, un léger départ de dioxyde de carbone se produit entre 200°C et 400°C. Une réaction est causée par l'acidité des ions HPO_4^{2-} (labiles ou non apatitiques) qui dégradent les carbonates (labiles), instables en milieu acide. Cette réaction (eq III.6) qui produit un départ de CO_2, peut débuter dès 200°C d'après la littérature et se poursuivre jusqu'à 400°C [129,192].

$$2\,HPO_4{}^{2-} + CO_3{}^{2-}{}_{(lab)} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \qquad \textit{(eq III.6)}$$

Dans cette gamme de températures, une autre perte de masse est observée. En effet, les spectres de masse m/z = 44 correspondant au CO_2 montrent des départs à partir de 450°C (Figure 51c). Les ions carbonate issus de l'échange ionique de surface sont décomposés à partir de cette température. La réaction qui peut expliquer ces départs a initialement été proposée par Greenfield *et al.* [129,192]. Pour chaque poudre, cette réaction fait intervenir les ions pyrophosphate nouvellement formés et les carbonates. Les ions pyrophosphates sont labiles dans le cas du composé amorphe ACP-PC et la réaction s'écrit :

$$P_2O_7{}^{4-}{}_{(lab)} + CO_3{}^{2-} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-}{}_{(lab)} + CO_{2(g)} \qquad \textit{(eq III.7)}$$

En revanche, les ions $P_2O_7^{4-}$ sont apatitiques dans le cas des composés ANB-PC et CDHA-PC, la réaction s'écrit :

$$P_2O_7{}^{4-}{}_{(ap)} + CO_3{}^{2-} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-}{}_{(ap)} + CO_{2(g)} \qquad \textit{(eq III.8)}$$

Les ions phosphate formés pourraient donc être labiles dans le cas de la poudre amorphe ACP-PC. Ils seraient en revanche apatitiques dans le cas des poudres initialement cristallisées ANB-PC et CDHA-PC.

- Zone IV : 600°C – 1000°C

Dans le cas de la poudre ACP-PC, la courbe d'ATD (Figure 51e) montre un pic exothermique centré vers 620°C, analogue à celui observé pour le composé ACP (non carbonaté) à 670°C. La poudre ACP-PC cristallise donc vers 620°C à plus basse température que l'ACP. Pour cette poudre la décarbonatation s'achève vers 650°C. En considérant que les ions pyrophosphate n'ayant pas encore réagi se sont positionnés dans l'apatite, c'est alors la réaction citée précédemment (eq III.8) qui est donc supposée se poursuivre malgré la cristallisation du matériau.

BY-NC-ND

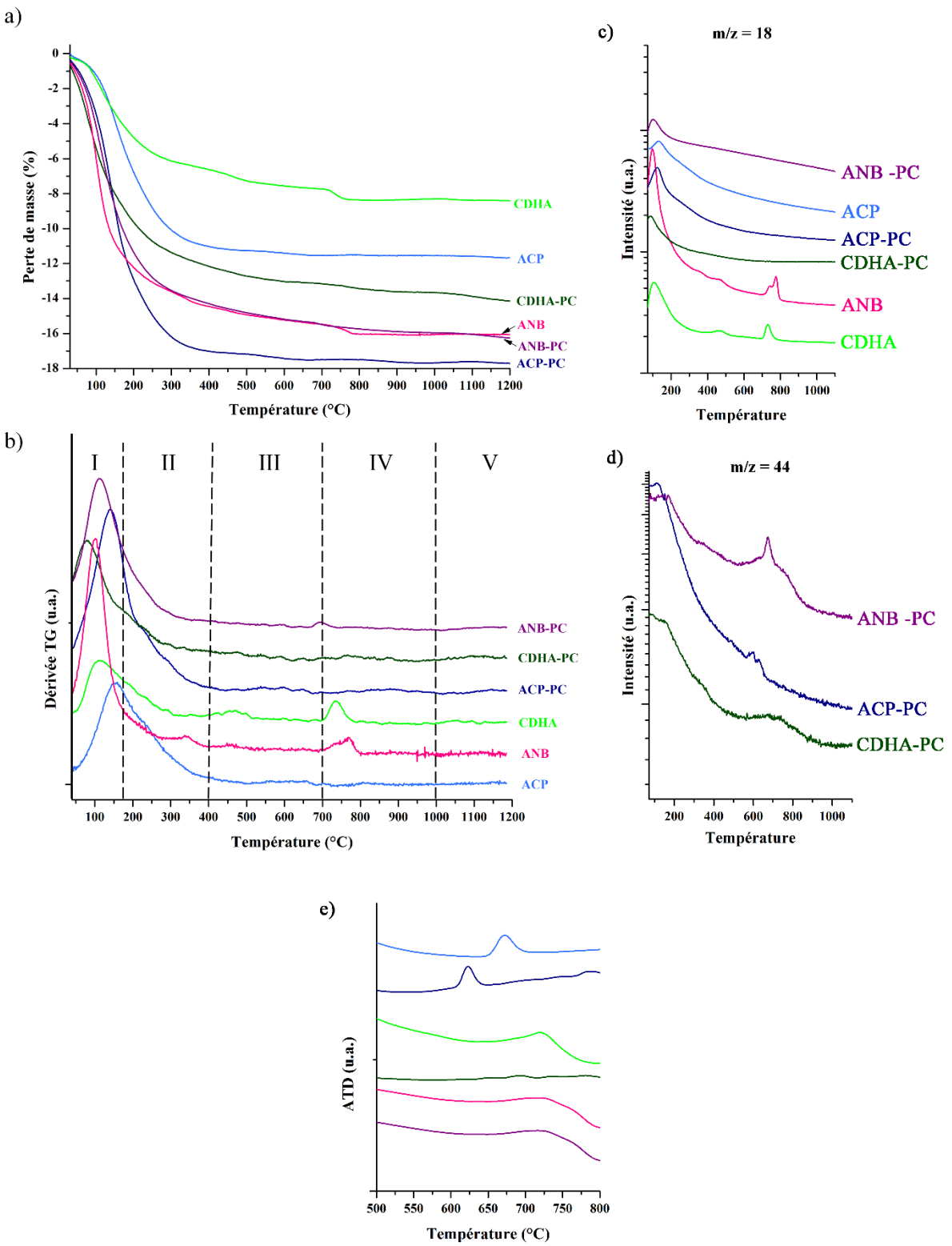


Figure 51 : Analyse thermique des poudres ANB, ACP et CDHA initiales et de ces mêmes poudres carbonatées par échanges ioniques : a) Thermogrammes des poudres, b) Dérivée des courbes thermogravimétriques, c) Spectres de masse m/z = 18 attribués à l'eau d) Spectres de masse m/z = 44 attribués au dioxyde de carbone et e) Courbes d'analyse thermique différentielle des poudres entre 500°C et 800°C

BY-NC-ND

Dans le cas des poudres apatitiques CDHA-PC et ANB-PC, de faibles pertes de masse (0,5% environ) sont observées au dessus de 700°C. La réaction de décomposition (eq III.5) de l'apatite en phosphate tricalcique se produit dans une moindre mesure en comparaison des poudres non carbonatées. En effet, après calcination à 1000°C pendant 15h, l'analyse DRX a montré que l'apatite était la phase majoritaire bien que du β-TCP soit présent. La valeur de x dans la réaction est donc ici inférieure à 1. De plus, une partie des pyrophosphates a réagi avec des carbonates (eq III.8) et ne se sont donc pas condensés directement pour former les ions phosphate.

- Zone V : 1000°C – 1200°C

Pour ces toutes ces poudres, un léger depart est observé au-delà de 1000°C, il est attribué à la déshydroxylation de l'apatite d'après la réaction suivante [92] :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x + xH_2O \qquad \textit{(eq III.9)}$$

III.1.2.2. Poudres carbonatées pendant la synthèse

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des poudres carbonatées pendant la synthèse sont regroupées en Figure 52.

III.1.2.2.1. Apatites carbonatées pendant la synthèse

Cette partie concerne les poudres cristallisées en apatite C0125T90 et C0125T60.

- Zone I : T_{amb} – 170°C

La première perte de masse observée dans la zone I correspond aux départs d'eau adsorbée à la surface des grains. Les poudres étudiées dans cette partie sont celles dont les départs sont les plus faibles, respectivement 4% et 3% environ.

- Zone II : 170°C – 400°C

Les poudres cristallisées C0125T60 et C0125T90 perdent leur eau de constitution dans cette gamme de température, environ 2% en masse. Ces molécules d'eau sont positionnées dans les grands tunnels de l'apatite, dans les lacunes d'ions OH^- générées lors de la substitution des phosphates par des carbonates [3,50].

Une autre perte de masse peut coexister avec les pertes d'eau de constitution dans le cas de la poudre **C0125T60**. Elle correspond à la réaction résiduelle entre les ions HPO_4^{2-} apatitiques, détectés en faible quantité dans le chapitre précédent (partie II.2.1.4.1.3, p.56), et les ions CO_3^{2-} substitués en sites B. Cette réaction dégage du CO_2 et de l'eau bien que les départs de CO_2 ne soient pas visibles sur les spectres de masse m/z = 44 :

$$2\,HPO_4{}^{2-}{}_{(PO_3{}^{4-})} + CO_3{}^{2-}{}_{(PO_3{}^{4-})} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-}{}_{(PO_3{}^{4-})} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \qquad \textit{(eq III.10)}$$

BY-NC-ND

Une autre réaction peut également se produire pour la poudre **C0125T60** dans ce domaine de température. Il s'agit de la réaction de condensation des HPO_4^{2-} en pyrophosphates présents dans la fine couche de surface hydratée, évoqué dans la partie III.1.1.1 (eq III.1) et rappelée ci-dessous.

$$2\left(Ca^{2+}, HPO_4{}^{2-}\right) \rightarrow Ca_2P_2O_7 + H_2O_{(g)} \qquad (eq\ III.1)$$

La perte de masse observée pour la poudre **C0125T90** entre 300°C et 700°C, est en revanche peu significative, que de 0,5%. De plus, aucun départ de CO_2 ou d'H_2O n'est observé sur les spectres de masses m/z = 18 et m/z = 44 dans ce domaine de température. Il est donc difficile d'attribuer les faibles pertes de masse à une quelconque réaction.

- <u>Zone III : 400°C – 750°C</u>

La perte de masse de la poudre **C0125T90** est considérée comme négligeable dans ce domaine de température.

La poudre **C0125T60** montre une très légère perte de masse (1%). Les ions pyrophosphates labiles résiduels formés précédemment (eq III.1) réagisent entre 400°C et 600°C d'après la réaction (eq III.7) avec les ions carbonate libérant du CO_2 peu perceptible sur le spectre de masse m/z = 44 en Figure 52d.

$$P_2O_7{}^{4-}{}_{(lab)} + CO_3{}^{2-} \rightarrow\ 2\ PO_4{}^{3-}{}_{(lab)} + CO_{2(g)} \qquad (eq\ III.7)$$

Au delà de 600°C, pour la poudre **C0125T60**, le spectre de masse m/z = 44 montre des départs de CO_2 progressifs. Cette poudre a donc débuté sa décarbonatation dans ce domaine de température. Il a été montré dans la littérature [3,50,193,194] que la décarbonatation des sites B débute à une température d'autant plus basse que le taux de carbonates en sites B est élevé, dès 600°C pour 4,5% en carbonates d'après Lafon [3]. La décarbonatation des apatites est détaillée dans le paragraphe ci-après.

- <u>Zone IV : 750°C – 1050°C</u>

La dernière perte de masse est observée à partir de 750°C pour les deux poudres carbonatées étudiées. Ces départs sont attribués à la décarbonation des sites B de l'apatite sous atmosphère inerte selon l'équilibre (eq III.10) [3].

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x}$$

$$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}}\ \left(1-\frac{x}{6}\right)Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{\frac{12-6x}{6-x}}(O)_{\frac{2x}{6-x}} + \frac{2x}{3}CaO + \ x\ CO_2{}^{\uparrow} \qquad (eq\ III.11)$$

De l'oxyde de calcium est détecté lors de l'analyse par DRX en température du composé C0125T90 à partir de 850°C, confirmant que la réaction de décarbonatation de cette poudre débute après 800°C.

Des sites A de l'apatite pouvant être carbonatés, ceux-ci doivent aussi se décarbonater dans ce domaine de température selon la réaction ci-après [48]:

BY-NC-ND

$$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Ca_{10}(PO_4)_6O + CO_2 \qquad (eq\ III.12)$$

Les pertes de masse observées dans ce domaine sont de 2% pour la poudre C0125T90 et de 1% pour la poudre C0125T60.

Dans le cas de la poudre **C0125T90**, la perte de masse, correspondant au départ de CO_2 observé dans ce domaine correspond approximativement à la quantité de carbonates présents dans la poudre (1,9%). Cela signifie que la décarbonatation de cette poudre ne s'est produite que dans ce domaine de température.

En revanche, la perte de masse observée dans ce domaine (750°C-1050°C) ne correspond pas à la totalité des carbonates présents dans la poudre **C0125T60** (perte de 1% de CO_2 pour 3,6% de carbonates). Cette poudre a en effet commencé sa décarbonatation des sites apatitiques à plus basse température (vers 600°C). Dans les domaines III et IV, la perte de masse correspond à environ 2,5% en masse de CO_2, 3,4% d'ions carbonate auraient donc réagi dans ces domaines de température soit près de la totalité des carbonates contenus initialement dans la poudre.

- Zone V : 1000°C – 1200°C

Ces poudres étant apatitiques, à haute température, un léger depart est visible au-delà de 1000°C. Il est causé par la déshydroxylation de l'apatite selon la réaction (eq III.9) décrite dans le paragraphe précédent (III.1.2.1.2) [92].

III.1.2.2.2. Phosphates de calcium amorphes carbonatés pendant la synthèse

Cette partie concerne les poudres carbonatées amorphes C0125T37, C025T37 et C05T37.

- Zone I : T_{amb} – 200°C

Les poudres amorphes perdent également l'eau adsorbée à leur surface. Ces pertes d'eau sont très importantes dans ce domaine de température (9%, 7% et 10% respectivement).

- Zone II : 200°C – 400°C

Dans ce domaine de température, les poudres perdent leur eau de constitution (environ 5% en masse), ces départs étant mis en évidence par les dérivées des courbes thermogravimétriques (Figure 52b). Cette eau provient des molécules d'eau intercalées en quantité importante dans les interstices entre les clusters amorphes.

Dans cette gamme de températures, une autre perte de masse, intervenant aussi dans le cas des autres poudres carbonatées comme vu précédemment (dans la partie III.1.2.1.2), peut cohabiter avec les pertes d'eau de constitution. Elle correspond à la réaction entre les ions HPO_4^{2-} (labiles) et les ions CO_3^{2-} (labiles), dégageant du CO_2 et de l'eau bien que les départs ne soient pas visibles sur les spectres de masse m/z = 44 (Figure 52d) :

BY-NC-ND

$$2\,HPO_4{}^{2-}{}_{(lab)} + CO_3{}^{2-}{}_{(lab)} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-}{}_{(lab)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \qquad (eq\ III.6)$$

- Zone III : 400°C – 750°C

Dans ce domaine, une première réaction impliquant les ions HPO_4^{2-} restant, déjà évoquée dans les paragraphes précédents (eq III.4), peut se produire. Il est cependant possible que celle-ci débute plus tôt (300°C), ce qui pourrait également expliquer les départs d'eau tardifs.

$$2\,HPO_4{}^{2-}{}_{(lab)} \rightarrow P_2O_7{}^{4-}{}_{(lab)} + H_2O_{(g)} \qquad (eq\ III.4)$$

Par ailleurs, des pertes de masses, attribuées à un départ de CO_2 (Figure 52d), sont observées sur la Figure 52a entre 400°C et 750°C environ. Elles sont de 1%, 2% et 3% pour les composés C0125T37, C025T37 et C05T37 respectivement. Ces poudres ont donc commencé à se décarbonater. La réaction (eq III.7), proposée dans le cas de l'étude de la poudre post-carbonatée ACP-PC expliquerait cette décarbonatation :

$$P_2O_7{}^{4-}{}_{(lab)} + CO_3{}^{2-}{}_{(lab)} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-}{}_{(lab)} + CO_{2(g)} \qquad (eq\ III.7)$$

Dans ce domaine de température, une réaction exothermique se produit autour de 640°C visible sur les courbes d'analyse thermique différentielle (Figure 52e). Cette réaction exothermique, observée uniquement pour les poudres amorphes, est attribuée à la cristallisation des phosphates de calcium amorphes également mise en évidence sur les analyses par diffraction des rayons X en température (Figure 50). Ces pics exothermiques s'élargissent avec l'augmentation de la quantité de carbonates introduits. Dans le cas du composé C05T37, déjà partiellement cristallisée à l'issue de la synthèse, le pic exothermique est aplati, seule la fraction amorphe de la poudre est cristallisée dans ce domaine de température.

La perte de carbonates associée à la réaction (eq III.7) se poursuit après la cristallisation des poudres. En effet lors de la cristallisation des poudres initialement amorphes, une partie seulement des carbonates s'est substituée dans les sites A ou B de l'apatite formée. Les ions CO_3^{2-} qui ne se sont pas substitués dans l'apatite (labiles) continuent à réagir jusqu'à épuisement vers 700°C, température à laquelle un ralentissement de cette perte de masse se produit.

- Zone IV : 750°C – 1000°C

Les pertes de masse entre 750°C et 1000°C sont de 1% pour la poudre C0125T37, et de 2% pour les poudres C025T37 et C05T37. Lors de la cristallisation des phosphates de calcium amorphes carbonatés, des ions CO_3^{2-} ont pu se positionner dans les sites B et les sites A de l'hydroxyapatite qui a cristallisé. La dernière perte de masse, se produisant à partir de 750°C, est donc due à la décarbonation des sites B et des sites A de l'apatite sous atmosphère inerte d'après les équilibres précédemment décrits (eq III.11 et eq III.12).

BY-NC-ND

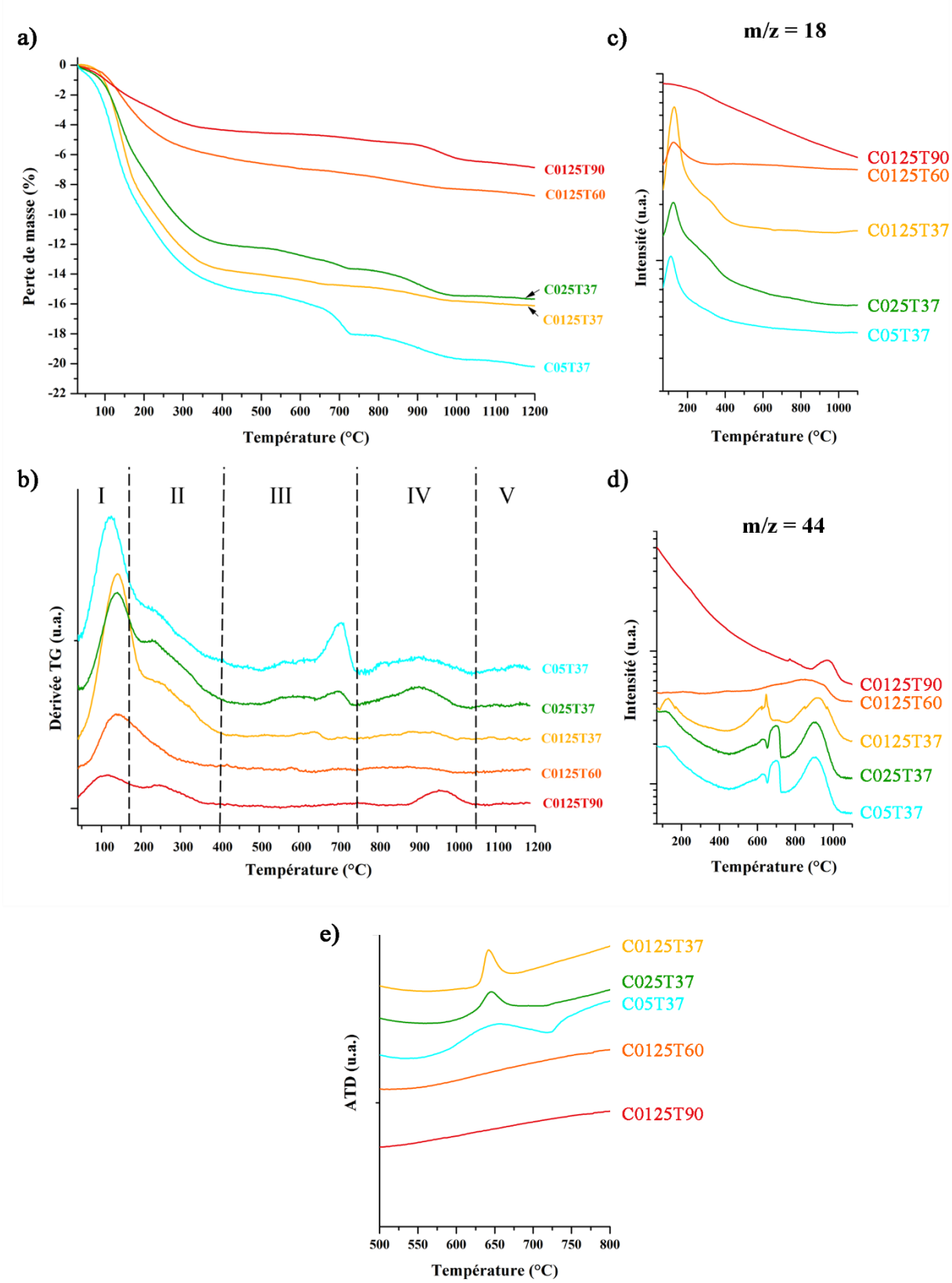


Figure 52 : Analyse thermique des poudres carbonatées pendant la synthèse : a) Thermogrammes des poudres, b) Dérivée des courbes thermogravimétriques, c) Spectres de masse m/z = 18 attribués à l'eau, d) Spectres de masse m/z = 44 attribués au dioxyde de carbone et e) Courbes d'analyse thermique différentielle des poudres entre 500°C et 800°C

BY-NC-ND

- Zone V : 1000°C – 1200°C

Dans le cas de ces poudres, en raison de la présence d'une phase apatitique à haute température, la déshydroxylation de l'apatite (eq III.9) est aussi marquée par une perte de masse continue dans ce domaine de température [92].

III.1.3. Résumé

Le comportement thermique des différentes poudres synthétisées a permis de mettre en évidence les différentes réactions et les différentes phases stables à hautes températures. La Figure 53 récapitule les principaux départs et réactions se produisant lors du chauffage des poudres jusqu'à 1100°C sous atmosphère neutre.

Toutes les poudres perdent leur eau adsorbée et leur eau de composition avant 400°C.

Entre 300°C et 650°C, les hydrogénophosphates présents dans les matériaux se transforment en ions pyrophosphates entrainant un départ d'eau.

Au-delà de 650°C, dans le cas des poudres non carbonatées, les ions pyrophosphate réagissent avec les ions hydroxyde et forment des ions PO_4^{3-} libérant de la vapeur d'eau.

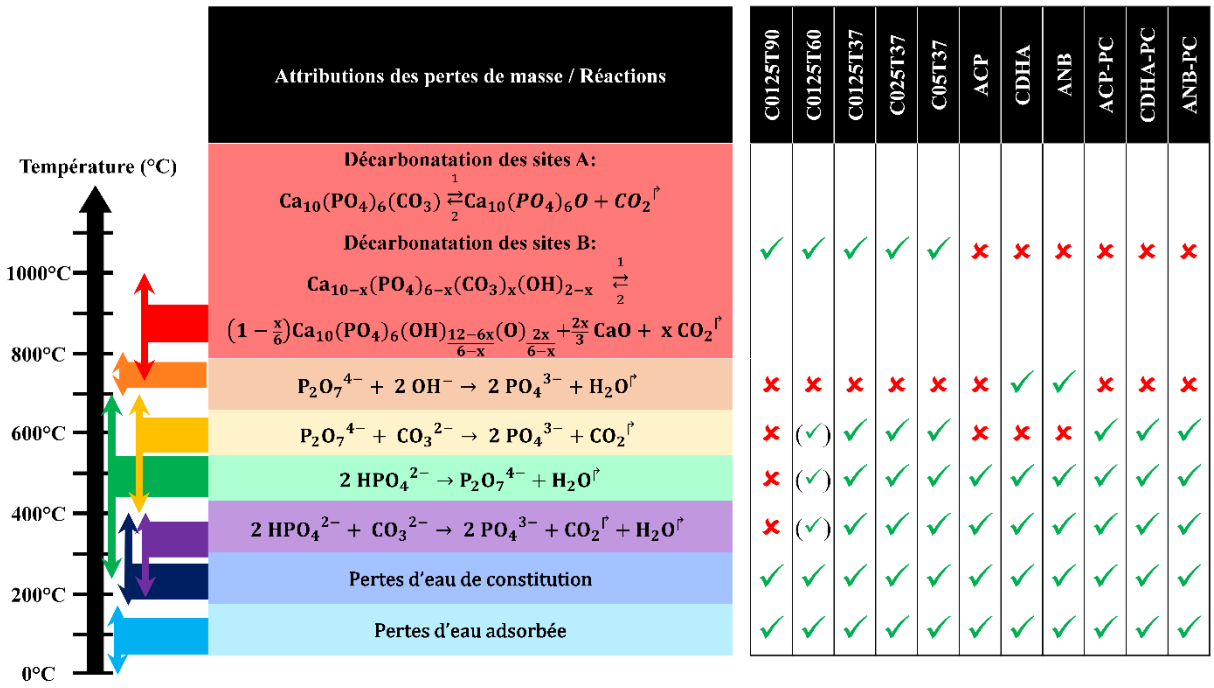


Figure 53 : Schéma récapitulatif des différentes pertes de masses se produisant entre la température ambiante et 1100°C

Entre 200°C et 750°C, les poudres carbonatées perdent des carbonates sous forme de départs de CO_2. Ces départs sont liés à des réactions entre les ions carbonate et les ions hydrogénophosphate et pyrophosphates. Au-delà de 700-750°C, ce sont les réactions de décomposition de l'apatite (sites A et sites B) qui sont responsables de la décarbonatation des poudres. Elles se manifestent aussi par un départ

BY-NC-ND

de CO_2 mais également dans le cas de la décarbonatation des sites B de l'apatite par la formation possible de CaO en fonction de la stoechiométrie globale en calcium et phosphore.

La cristallisation exothermique en apatite et en phosphate tricalcique des phosphates de calcium carbonatés amorphes intervient entre 500°C et 700°C. Ces analyses, en accord avec les observations de la littérature [121,129], démontrent que plus la teneur de la poudre en carbonates est importante, plus la température de cristallisation de l'apatite est basse et plus la température de cristallisation du phosphate tricalcique augmente.

Dans le cas des composés cristallisés en apatite (ANB et CDHA), l'apatite, fortement déficitaire en calcium, réagit entre 650°C et 750°C et forme du phosphate tricalcique.

Lors de ces analyses, l'apparition d'α-TCP est constatée lors de la cristallisation des phosphates de calcium amorphes. Cette phase est également présente après la formation du phosphate tricalcique pour l'ANB. La formation de cette phase, observée dans de nombreuses autres études [115,121,129,177], repose sur la règle d'Oswald ou loi des réactions successives. Cette règle établit que lors de la cristallisation d'un matériau, c'est le polymorphe le moins stable, qui nécéssite le moins d'energie pour se transformer à partir de l'état d'origine, qui cristallise le premier [115,195]. Néanmoins cette phase métastable tend à disparaitre à plus haute température.

BY-NC-ND

III.2. Consolidation des poudres à basse température par SPS

Le frittage Flash, ou Spark Plasma Sintering (SPS) est une méthode de frittage non conventionnelle. Cette méthode met en jeu l'application simultanée d'une force de compression uni-axiale et d'un courant électrique généralement continu et pulsé. L'échantillon, généralement un lit de poudre est placé dans une matrice en graphite entre deux pistons également en carbone graphite. Ce système de compaction est disposé entre deux entretoises aussi appelés « spacers » au contact avec les électrodes qui permettent l'application de la pression et le passage du courant électrique (Figure 54). C'est grâce au passage de ce courant électrique au travers de ce système (matrice + pistons) et de l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur que se produit l'élévation de température, obtenue par effet Joule et/ou conduction [162,196]. La vitesse de chauffe peut atteindre 600°C.min^{-1}. Le refroidissement est également rapide. Il se fait par passage d'eau froide à travers les électrodes et peut atteindre 100°C.min^{-1}. Le frittage flash s'effectue dans une enceinte généralement sous vide poussé mais il est également possible de le faire sous atmosphères contrôlées : neutre, réductrice ou oxydante, dans ce dernier cas, les matrices ne seront pas en graphite. Ce procédé permet de réaliser rapidement des pièces massives, de limiter la croissance des grains et d'abaisser la température de frittage [196,197].

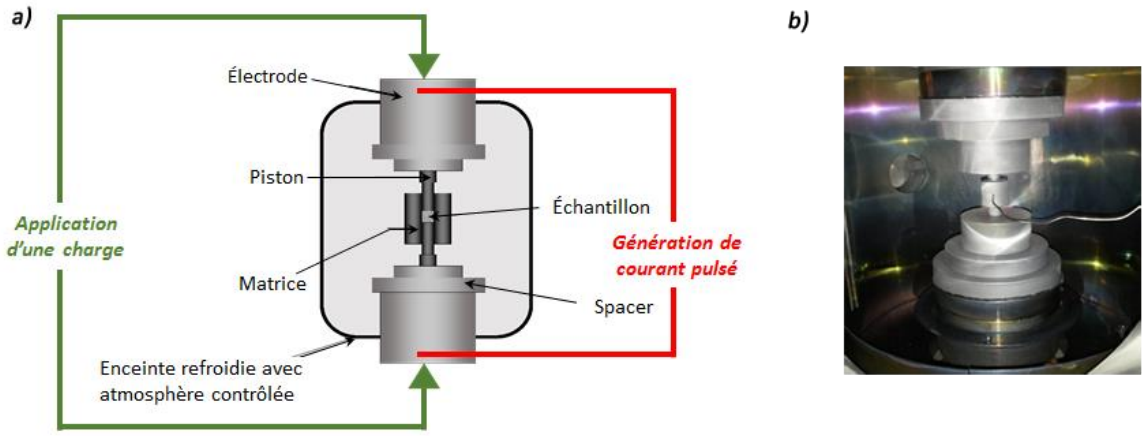


Figure 54 : Schéma de la chambre du SPS, b) photo d'une matrice dans l'enceinte du SPS avec thermocouple mesurant la température

Dans le cas présent, le traitement des apatites carbonatées à haute température (900 à 1000°C) augmenterait drastiquement la cristallinité, éliminerait la couche superficielle non-apatitique hydratée des particules si elle est présente et décomposerait les matériaux par décarbonatation. La production de céramiques cohésives à partir des poudres synthétisées est envisagée à basse température afin de ne pas altérer totalement les couches de surface et de conserver une faible cristallinité des échantillons. Comme le rappelle le chapitre bibliographique (I.3.2.2, p.34), le SPS est la technique qui semble la plus adaptée pour consolider ces matériaux à basse température et a fait ses preuves dans le cas des apatites nanocristallines biomimétiques [7–9].

BY-NC-ND

- Conditions de frittage

L'appareil utilisé pour les essais de frittage par Spark Plasma Sintering est un Dr.Sinter 825 du Fuji Electronic Industrial Company (Japon). Les conditions de frittage, tirées des travaux de thèse de Rollin-Martinet [9] ont été adaptées pour les phosphates de calcium carbonatés de l'étude. L'échantillon, c'est-à-dire 300 mg de poudre, est placé dans une matrice en carbone graphite (Mersen) de 10 mm de diamètre dont l'intérieur est chemisé par une feuille de papyex®. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K placé dans la paroi de la matrice (Figure 54b). Les spacers placés au contact de la matrice, l'enceinte est fermée puis placée sous vide primaire. Une fois le vide désiré atteint, l'enceinte du four est remplie avec de l'argon jusqu'à une pression de 1 bar. L'essai est alors démarré.

Les cycles de contrainte appliquée et de température imposés à l'appareil sont schématisés en Figure 55. La contrainte de compression, fixée à 80 MPa, est appliquée en une minute. La rampe de montée en température est de 20°C.min^{-1}. Un premier palier de 3 minutes est réalisé à 50°C afin d'homogénéiser la température de l'enceinte et de la matrice. La température fixée à 150°C est ensuite atteinte et maintenue en palier pendant 10 minutes. La pression est alors relâchée progressivement en 3 minutes et la température diminuée jusqu'à la température ambiante avec une rampe fixée à 50°C.min^{-1}.

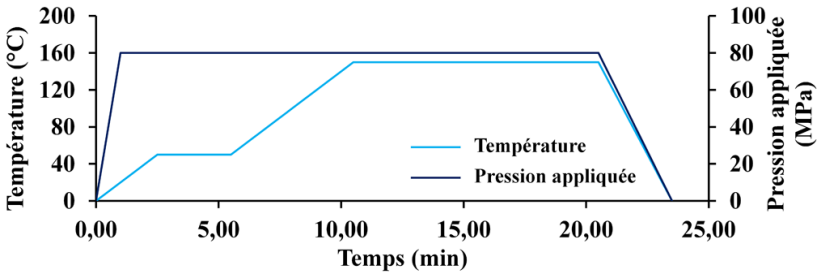


Figure 55 : Cycles programmés de température et de pression des essais SPS

III.2.1. Etude de la densification des céramiques obtenues

La densité apparente des pièces obtenues ainsi que leur porosité ouverte sont déterminées à l'aide de la méthode d'Archimède. Cette méthode consiste à réaliser trois pesées pour chaque échantillon étudié à l'aide d'une balance de précision (0,1mg). Les échantillons sont d'abord pesés secs (m_s). Puis ils sont dégazés pendant 1 heure avant d'être immergés dans l'eau désionisée pendant 30 minutes afin d'être sûr que tous les pores se sont remplis d'eau. Les échantillons sont alors pesés immergés (m_i). Par la suite, les pastilles sont pesées humides avec les pores remplis d'eau (m_h). Les valeurs obtenues donnent accès à la densité apparente d_{app} des échantillons (eq III.13) et à la porosité ouverte (π_o) (eq III.14).

$$d_{app} = \frac{m_s}{m_h - m_i} d_{eau} \qquad \textit{(eq III.13)}$$

$$\pi_o = 100 \times \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i} d_{eau} \qquad \textit{(eq III.14)}$$

BY-NC-ND

La densité vraie est considérée égale à la densité pycnométrique compte tenu de la porosité élevée des échantillons, l'échantillon étant supposé ne pas contenir de porosité fermée. La densité pycnométrique est mesurée dans les mêmes conditions que les poudres (paragraphe II.2.1.3.1, p.52). Ainsi le taux de densification τ correspond au rapport entre la densité apparente de l'échantillon et la densité pycnométrique de l'échantillon (eq III.15).

$$\tau = \frac{d_{app}}{d_{pycnométrie}} \times 100 \qquad \textit{(eq III.15)}$$

Les densités obtenues pour tous les échantillons ainsi que la quantité de porosité ouverte et le taux de densification sont rassemblés dans le Tableau 25. Le taux de densification est à distinguer de la valeur de porosité ouverte. En effet, lors des mesures réalisées par la technique de la poussée d'archimède, des erreurs liées notamment à la pesée de la masse humide sont à considérer et un biais peut ainsi être introduit. Le pourcentage d'erreur affiché est donc sous-estimé. C'est la raison pour laquelle le taux de densification additionné à la porosité est légèrement différent de 100%.

Composition	Densité apparente (Archimède) d_{app}	Densité pycnométrique	Taux de densification τ	Porosité ouverte π_o
C0125T37	2,11 ± 0,02	2,973 ± 0,005	71 ± 1%	28 ± 1%
C0125T60	1,54 ± 0,02	2,926 ± 0,005	53 ± 1%	44 ± 1%
C0125T90	1,51 ± 0,02	2,911 ± 0,005	52 ± 1%	46 ± 1%
C025T37	1,77 ± 0,02	2,989 ± 0,005	59 ± 1%	38 ± 1%
C05T37	1,86 ± 0,02	2,851 ± 0,005	65 ± 1%	32 ± 1%
ACP	2,30 ± 0,02	2,914 ± 0,001	79 ± 1%	19 ± 1%
CDHA	1,96 ± 0,02	2,871 ± 0,002	68 ± 1%	28 ± 1%
ANB	2,41 ± 0,05	2,832 ± 0,005	85 ± 3%	22 ± 3%
ACP-PC	2,13 ± 0,02	2,922 ± 0,005	73 ± 1%	24 ± 1%
CDHA-PC	1,77 ± 0,02	2,848 ± 0,006	62 ± 1%	35 ± 1%
ANB-PC	1,77 ± 0,05	2,857 ± 0,005	62 ± 3%	40 ± 3%

Tableau 25 : Densités et porosité des céramiques obtenus après traitement SPS

Au cours du cycle de frittage, le déplacement du piston inférieur est mesuré. Ce relevé permet, à partir de la détermination du taux de densification final τ mesuré précédemment, d'obtenir les courbes de densification de chacun des échantillons au cours du cycle SPS. Un exemple de courbe obtenue pour l'échantillon C0125T37 est représenté sur la Figure 56. On y retrouve cinq zones distinctes. La première, notée I, est attribuée au réarrangement des grains du lit de poudre lors de l'application de la pression. La seconde zone identifiée (II) coïncide avec le palier réalisé à 50°C. Il n'est pas possible de comparer les domaines I et II des différents matériaux entre eux. En effet, en raison de l'absence de précompactage avant l'essai SPS, lorsque la matrice est mise au contact des électrodes, la pression appliquée par la machine SPS est initiée manuellement. Le compactage de l'échantillon avant le démarrage de l'essai SPS ne peut pas être répété à l'identique pour chaque essai. Il n'est donc pas possible de confronter quantitativement entre chaque échantillon la compaction se produisant lors du réarrangement des grains du lit de poudre (domaine I) qui est opérateur dépendant.

BY-NC-ND

La zone III correspond au domaine de température dans lequel se produit le phénomène de frittage où les retraits seront plus ou moins importants selon la poudre considérée. La zone IV se rapporte à l'application du palier de 10 minutes à 150°C pendant lequel la densification continue de s'accroître. Enfin la dernière zone (V) concorde avec le retour à la température ambiante, où le taux de densification diminue très légèrement en raison du relâchement des contraintes mécaniques.

Par la suite, seuls les domaines III et IV correspondant à l'étape de consolidation de l'échantillon seront détaillés.

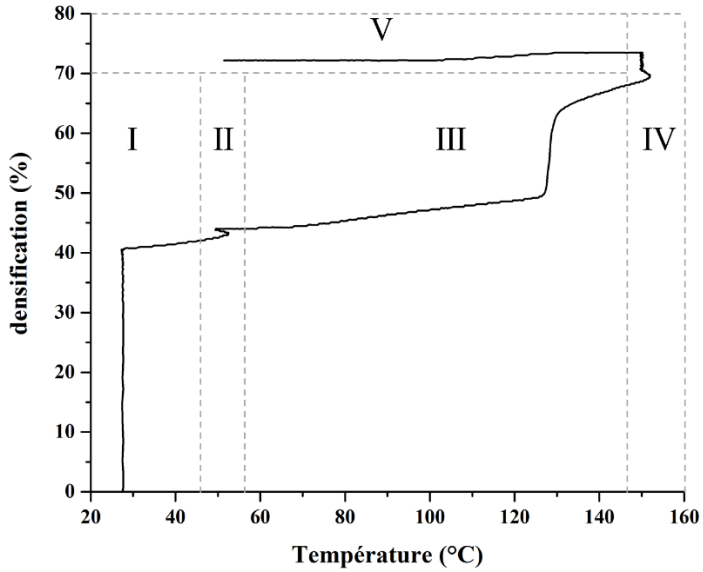


Figure 56 : Courbe de densification de la poudre C0125T37 frittée à 150°C par SPS

Dans ce manuscrit, les poudres étudiées seront subdivisées en trois familles : les poudres C0125T37, C0125T60 et C0125T90 synthétisées à des températures différentes, les poudres amorphes ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37 de teneurs en carbonates différentes et les poudres ACP, ANB, CDHA non carbonatées et ACP-PC, ANB-PC, CDHA-PC carbonatées post-synthèse.

III.2.1.1. Influence de la température de synthèse des poudres

Les courbes de densification des trois poudres carbonatées C0125T37 (amorphe), C0125T60 et C0125T90 (cristallisées en apatite) sont tracées en Figure 57. Seuls sont représentés les domaines III et IV.

Pour le composé C0125T90 synthétisé à 90°C, il n'y a pas de modification significative de la densification. La poudre synthétisée à 60°C (C0125T60) expose une légère densification progressive à partir de 120°C. En revanche, en ce qui concerne la poudre C0125T37, une densification importante d'environ 20% est enregistrée entre 127°C et 131°C. Les taux de densification obtenus à l'issue du

BY-NC-ND

frittage SPS sont de 71%, 53% et 52% pour les poudres C0125T37, C0125T60 et C0125T90 respectivement.

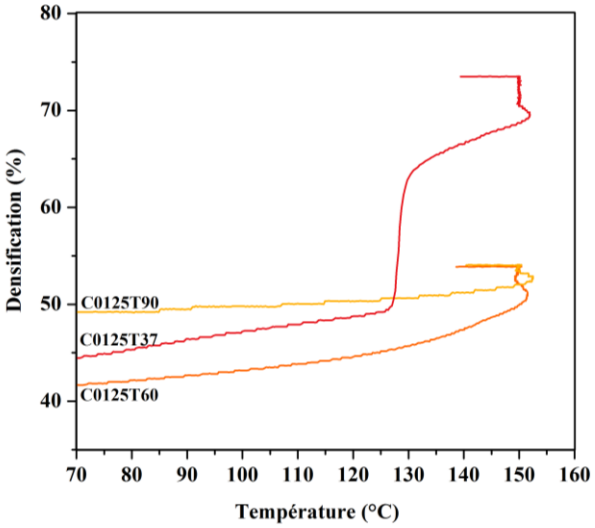


Figure 57 : Courbes de densification des poudres obtenues à différentes températures frittées à 150°C par SPS

La poudre synthétisée à 37°C, initialement amorphe, est donc beaucoup plus densifiée et présente le moins de porosité ouverte (28% environ) par rapport aux autres composés, initialement cristallisés, qui présentent environ 45% de porosité ouverte.

Dans tous les cas, la densification s'opérant pendant le palier isotherme à 150°C (correspondant à la zone IV montrée en Figure 56) est faible et similaire.

III.2.1.2. Influence de la teneur en carbonates lors de la synthèse des poudres

Les courbes de densification obtenues pour les phosphates de calcium amorphes (ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37) présentant des teneurs massiques en carbonates variées (0%, 3,1%, 5,9% et 6,6% respectivement) sont tracées en Figure 58.

Ces poudres initialement amorphes se comportent similairement à la poudre C0125T37 également amorphe avant SPS. Le phénomène de densification, rapide, apparaît dans la gamme de température 125°C-150°C. La température de ce phénomène ne semble pas être impactée par la composition en carbonates. Cependant, la porosité ouverte et le taux de densification final de ces matériaux diffèrent selon les compositions. Les composés sont densifiés à :

- 79% pour la composition ACP (0% massique de CO_3^{2-}),
- 71% pour la composition C0125T37 (3,1% massique de CO_3^{2-}),
- 59% pour la composition C025T37 (5,9% massique de CO_3^{2-}),
- 65% pour la composition C05T37 (6,6% massique de CO_3^{2-}).

BY-NC-ND

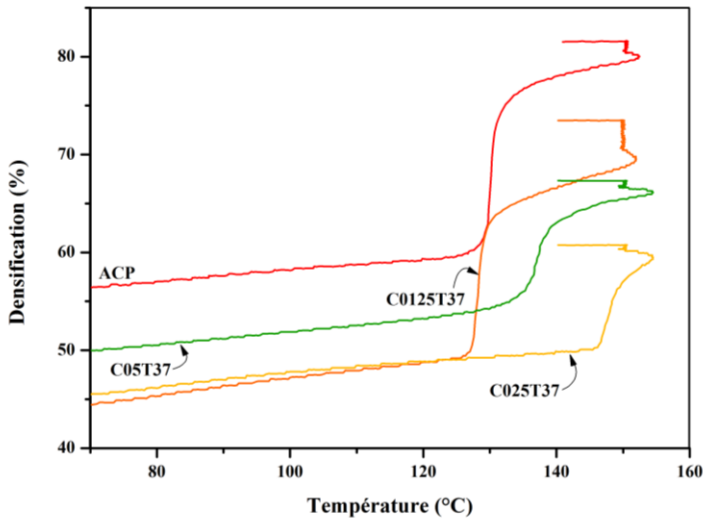


Figure 58 : Courbes de densification des poudres obtenues pour différentes compositions en carbonates, frittées à 150°C par SPS.

La teneur en carbonates semble donc influer la densification du matériau, l'ajout de carbonates tend à diminuer le taux de densification de la céramique produite bien que ce soit la composition C025T37 et non la composition C05T37 qui soit la moins densifiée. Ces observations seront expliquées par la suite, d'autres caractérisations étant nécessaires pour les justifier.

III.2.1.3. Influence de la post carbonatation des poudres par échanges ioniques

Les poudres non carbonatées (ACP amorphe, ANB et CDHA cristallisées en apatites) et carbonatées par échanges ioniques (ACP-PC, ANB-PC, CDHA-PC) ont également été frittées par SPS. Les courbes de densification sont reportées en Figure 59.

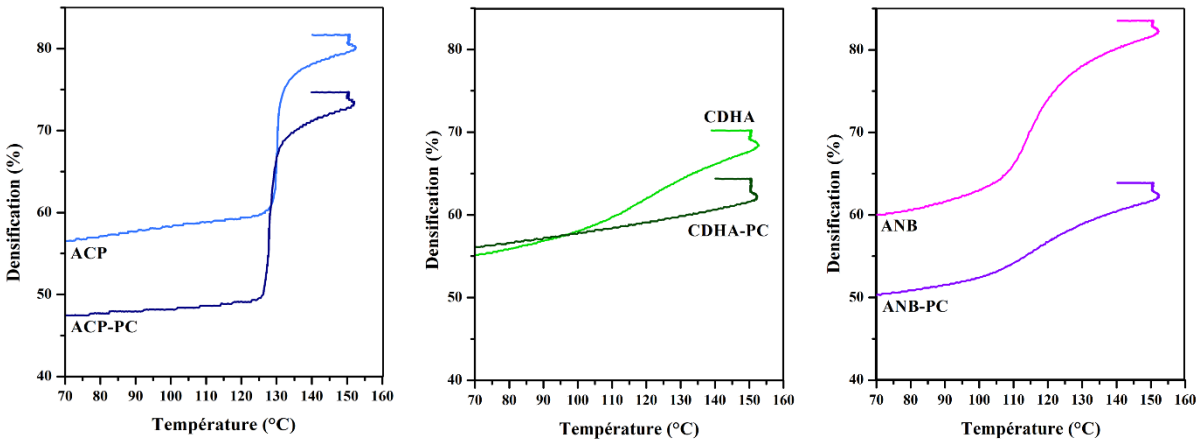


Figure 59 : Courbes de densification des poudres non carbonatées et post-carbonatées par échanges ioniques frittées à 150°C par SPS

Pour les poudres non carbonatées (ACP, ANB, CDHA), le phénomène de densification apparaît de façon très marquée entre 125°C et 130°C pour le phosphate de calcium amorphe ACP. En revanche,

BY-NC-ND

cette densification évolue de manière plus progressive pour les deux poudres cristallisées ANB et CDHA entre 100°C et 130°C environ. En outre, il faut noter que la densification finale est du même ordre de grandeur pour les composées ACP et ANB, de 79% et 85% respectivement. Alors que pour le composé CDHA, le taux de densification est seulement de 68%.

En comparant les compositions post-carbonatées avec les compositions non carbonatées, les échanges ioniques semblent avoir atténué le phénomène de densification observé. Ainsi, les échantillons post-carbonatés sont tous moins densifiés que les poudres initiales non carbonatées (Tableau 25). L'ACP-PC carbonaté n'est densifié qu'à 73% soit 6 points de moins que l'ACP brut de synthèse. De même, l'écart entre taux de densification est d'environ 5 points pour la CDHA (62% avec la poudre post-carbonatée contre 68% pour la poudre non carbonaté) et de 23 points pour l'ANB, en présence de carbonates, la poudre ANB-PC n'est densifiée qu'à 62%. Par ailleurs, une quasi-absence de densification pour la poudre CDHA-PC peut être observée alors que l'augmentation de la densification reste visible pour les deux autres composés post-carbonatés.

Finalement, d'une part, les composés amorphes (ACP) ou présentant une forte proportion de couche de surface hydratée (ANB) paraissent plus aptes à être consolidés à basse température. D'autre part la carbonatation entraine une diminution de la densification lors du cycle de frittage, comme également observé dans le sous-paragraphe III.2.1.2.

III.2.1.4. Influence de la pression

Le composé C0125T37 semblant être aisément consolidable à basse température, l'influence de la pression appliquée a été étudiée pour cette composition. Les cycles SPS ont été modifiés (Figure 60) : quelle que soit la pression finale, la charge a été appliquée en 1 min. La température finale a été fixée à 175°C, dans le but d'être certain que le phénomène de densification s'opère, pendant un court palier isotherme (1 min) avec une vitesse de chauffage de 40°C.min^{-1} et sans stabilisation à 50°C. Des pressions de 60, 80, 100 et 120 MPa ont successivement été imposées.

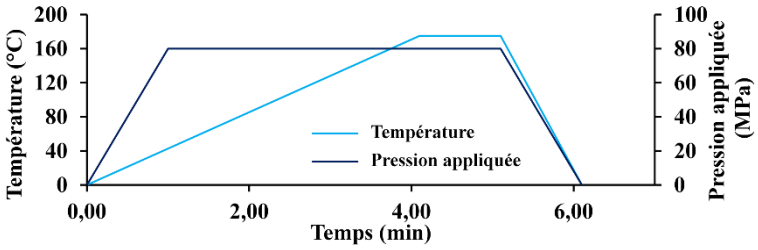


Figure 60 : Cycles programmés de température et de pression des essais SPS étudiant l'influence de la pression appliquée, exemple pour 80MPa

Pour chaque essai, la compacité initiale est différente en raison de la pression mécanique appliquée à l'échantillon. La compacité à 70°C est ainsi la plus faible pour l'essai réalisé à 60 MPa (32%) et la plus importante pour l'essai réalisé à 120 MPa (62%). Les courbes de densification ainsi

BY-NC-ND

obtenues (Figure 61) soulignent que la consolidation se produit à une température d'autant plus élevée que la charge appliquée est faible (145°C à 60 MPa contre 133°C à 120 MPa). Le phénomène de densification observé au-delà de 100°C est donc relié à la pression appliquée, l'énergie mécanique apportée par la charge permet l'activation de la densification.

Remarque : Il convient de souligner que la différence observée entre la courbe de densification réalisée à 80 MPa ici et la courbe présentée dans la partie (III.2.1.1) pour la même pression mécanique appliquée (Figure 57) s'explique par les changements des cycles de frittage.

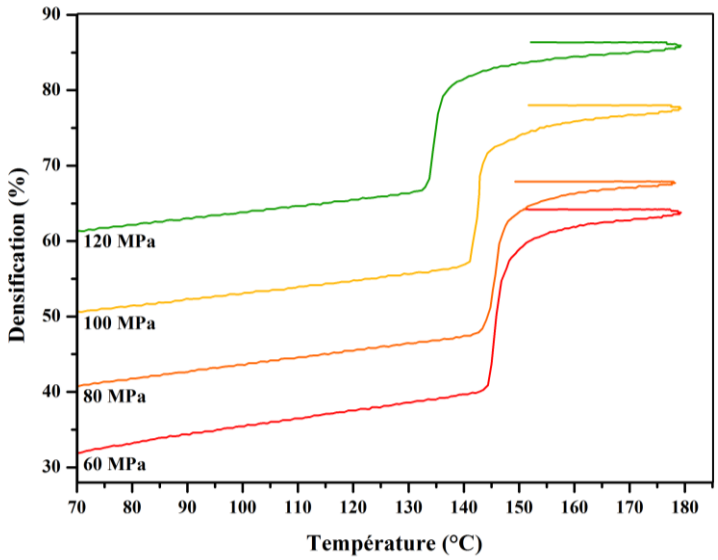


Figure 61 : Courbes de densification de la poudre C0125T37 frittée à 150°C par SPS sous différentes charges

Bien que les essais réalisés à plus haute pression permettent d'abaisser la température du saut de densification, les échantillons se brisaient par délaminage sous forme de feuillets. L'application rapide d'une très forte pression ne permet pas une évacuation suffisante du gaz dans le lit de poudre, ce qui conduit à ce phénomène de feuilletage. Le cycle SPS présenté Figure 55 avec une pression appliquée de 80 MPa a donc été retenu pour tout le reste de l'étude.

III.2.2. Caractérisations physicochimiques

III.2.2.1. Influence de la température de synthèse

Les échantillons C0125T37, C0125T60 et C0125T90 synthétisés à différentes températures (37°C, 60°C et 90°C) et densifiés par SPS à 150°C et 80 MPa (Figure 55) sont caractérisés par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X. En revanche, il n'a pas été possible de réaliser des analyses par microscopie électronique en transmission. Les échantillons étaient instables et se dégradaient sous le faisceau d'électrons malgré des essais cryogéniques.

BY-NC-ND

III.2.2.1.1. Analyses microscopiques

Les photographies obtenues sont présentées en Figure 62. La micrographie du composé C0125T90 confirme que la poudre synthétisée à 90°C ne se consolide pas pendant le cycle SPS. Les grains sont encore sous la forme de bâtonnets avec une taille moyenne de grains d'environ 100 à 300 nm de long et 40 à 90 nm de largeur comme pour la poudre initiale (Figure 22, p.51). Les grains semblent juste avoir été compactés sans cohésion entre eux et la pastille finale reste friable. La micrographie MEB de la poudre synthétisée à 60°C (C0125T60) et traitée par SPS montre également une microstructure sans changements significatifs de la forme ou de la taille des grains, d'une largeur d'environ 20-30 nm et d'une longueur d'environ 45-75 nm. Certains joints de grains peuvent être observés suggérant que l'échantillon est légèrement fritté. Le frittage a été initié par la formation des joints de grains. Néanmoins, la céramique finale reste également fragile et est faiblement cohésive.

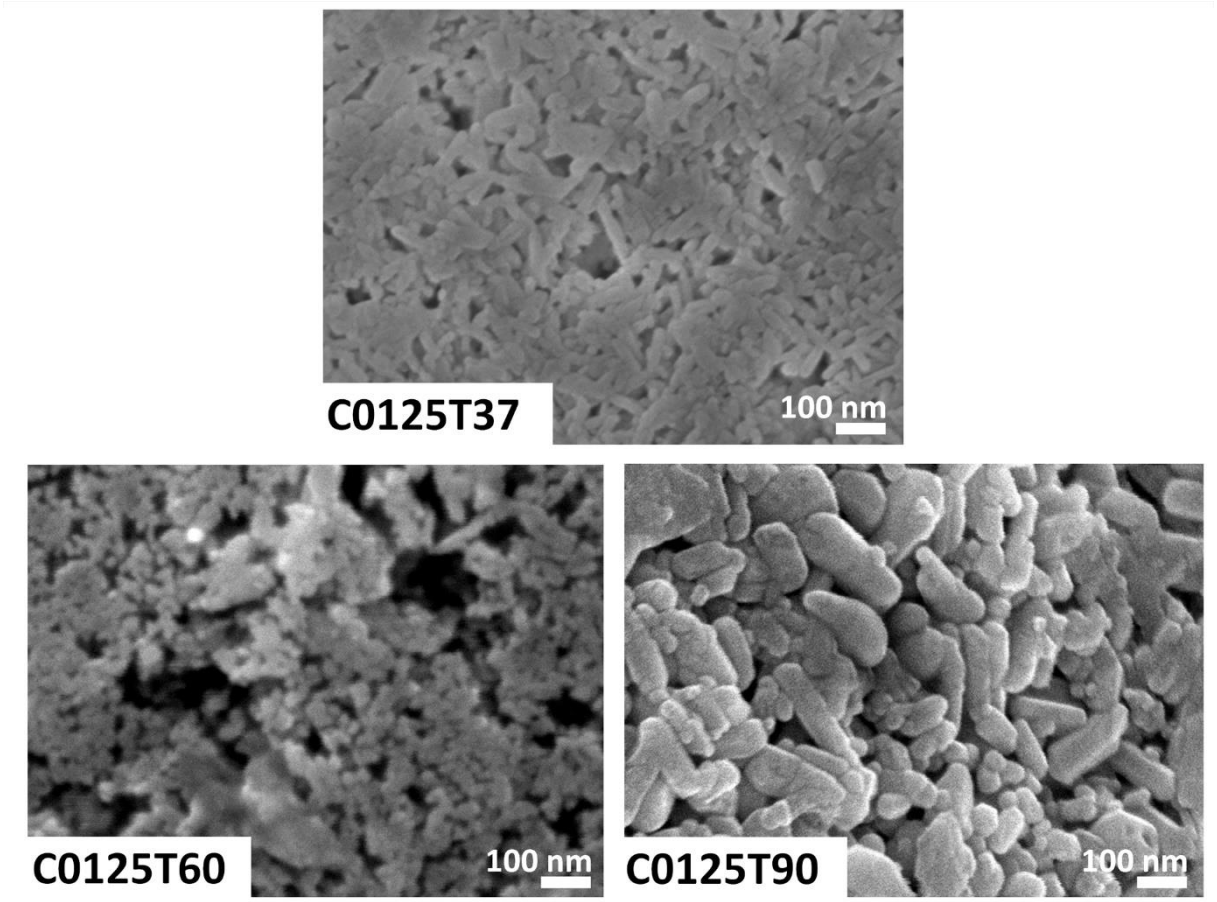


Figure 62 : Observations microscopiques de la surface des céramiques obtenues après SPS à partir des poudres carbonatées synthétisées à différentes températures (face perpendiculaire à l'application de la charge)

L'observation MEB de la céramique C0125T37 montre un matériau densifié et cohésif avec une microporosité de 28% mesurée par la méthode d'Archimède. Un changement de morphologie des grains est également remarqué : à partir des particules sphériques de grande taille de la poudre initiale (Figure 22, p.51), une céramique constituée de petits grains sous forme de bâtonnets (Figure 62) d'environ 45-75 nm de longueur et 20-30 nm de largeur est obtenue. Ces observations montrent également que les

BY-NC-ND

grains aciculaires ont crû préférentiellement dans un plan perpendiculaire à la direction de la charge appliquée pendant le frittage SPS.

III.2.2.1.2. Analyses DRX

Les diffractogrammes de ces matériaux sont présentés en Figure 63. Les paramètres de maille de ces échantillons ainsi que la taille des cristallites et le paramètre g_{hkl} sont déterminés selon le protocole détaillé dans le chapitre II.2.1.1.1 (p.45) et les résultats sont regroupés dans le Tableau 26.

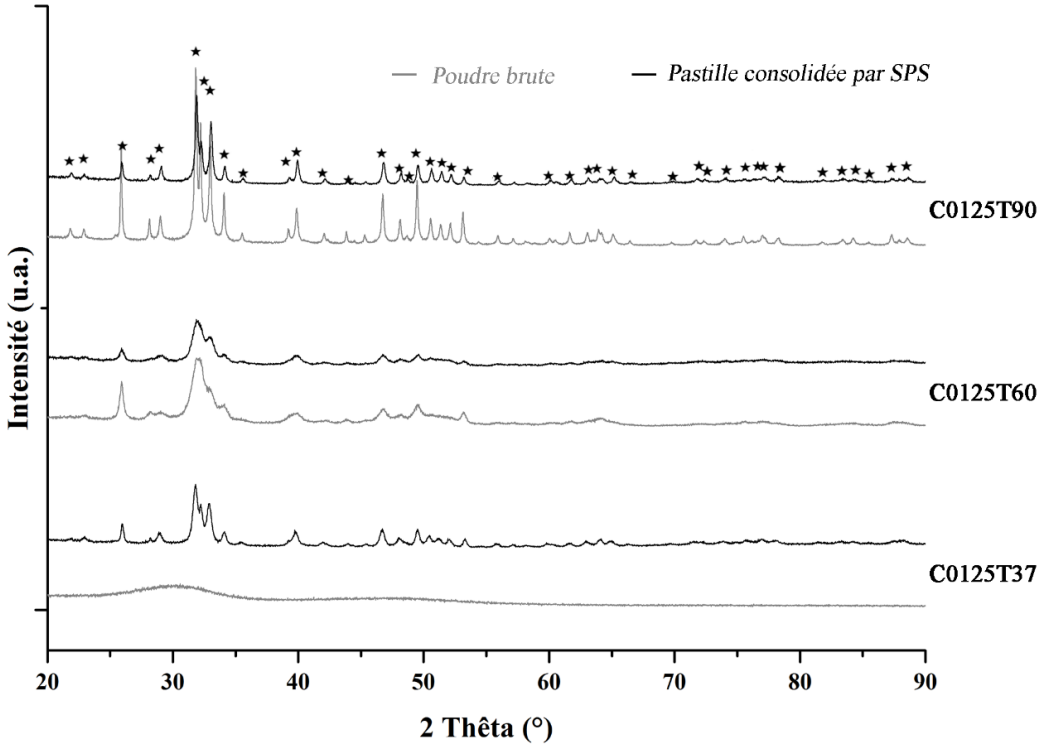


Figure 63 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques obtenues par SPS (★ = HA, PDF ICDD 9-432)

Le diagramme DRX du composé C0125T90, synthétisé à 90°C, montre les pics de diffraction de l'hydroxyapatite. Il reste inchangé entre avant et après traitement par SPS (Figure 19, ChII). De plus, les paramètres de maille calculés (*a* = 9,429 Å et *c* = 6,898 Å après SPS contre a = 9,438 Å et *c* = 6,894 Å avant SPS) ainsi que la contrainte de déformation de la maille (g_{hkl} = 0,0033 Å.rad après SPS contre 0,0031 Å.rad avant SPS) restent inchangés (Tableau 26 et Tableau 10). De même, les variations minimes de taille des cristallites (L_{310} = 27 nm et L_{002} = 48 nm après SPS contre L_{310} = 26 nm et L_{002} = 48 nm avant SPS) indiquent qu'il n'y a pas eu de grandes modifications pendant le frittage SPS.

Le diffractogramme de la pastille C0125T60 réalisée à partir de la poudre synthétisée à 60°C, montre des pics de même résolution après SPS que ceux de la poudre initiale, ceux-ci sont élargis et mal définis. De plus, la taille des cristallites (L_{310} = 7 nm et L_{002} = 16 nm après SPS contre L_{310} = 8 nm et L_{002} = 17 nm avant SPS), et le paramètre g_{hkl} (0,0069 Å.rad après SPS contre 0,0073 avant SPS) ne varient pas.

BY-NC-ND

Composé:	C0125T37	C0125T60	C0125T90
Paramètre a (Å)	9,45(7)	9,42(6)	9,42(9)
Paramètre c (Å)	6,88(7)	6,89(0)	6,89(8)
L_{310} *(nm)*	16 ± 1	7 ± 1	28 ± 1
L_{002} *(nm)*	35 ± 2	16 ± 3	48 ± 1
Paramètre g_{hkl} *(Å.rad)*	0,0077 ± 0,0008	0,0069 ± 0,0007	0,0033 ± 0,0008

Tableau 26 : Caractéristiques cristallographiques des pastilles frittées par SPS des poudres synthétisées à différentes températures

Enfin, le diagramme DRX de l'échantillon C0125T37, réalisé à partir de la poudre synthétisée à 37°C, présente des pics de diffraction élargis, attribués à une phase apatitique. Cette poudre qui était amorphe avant consolidation SPS a cristallisé en apatite pendant le frittage. Ce matériau est relativement bien cristallisé bien que son paramètre g_{hkl} (égal à 0,0077 ± 0,0008 Å.rad) indique que sa cristallinité est plus faible que celle de l'HA stœchiométrique ou que celle de la poudre C0125T90 (g_{hkl} = 0,003 Å.rad environ pour l'HA et la composition C0125T90). Par ailleurs, les paramètres de maille (Tableau 26) indiquent un élargissement du paramètre *a* par rapport à l'hydroxyapatite stœchiométrique expérimentale (*a* = 9,430 Å - Tableau 10). Le paramètre *c* est identique à la valeur calculée pour une HA expérimentale (*c* = 6,889 Å - Tableau 10). Finalement, la taille des cristallites est nanométrique et égale à 16 nm dans la direction (*hk*0) et 35 nm dans la direction (00*l*). La forme de ces cristallites, de taille plus importante dans cette dernière direction, indique que les cristaux d'apatite formés pendant le frittage ont crû préférentiellement dans la direction *c* de la maille cristalline.

III.2.2.2. Influence de la teneur initiale en carbonates lors de la synthèse

Cette partie compare les pièces céramiques obtenues à partir de poudres amorphes (ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37) synthétisées à basse température et de différentes compositions en carbonates (de 0%, 3,1%, 5,9% et 6,6% en masse respectivement).

III.2.2.2.1. Analyses microscopiques

Les micrographies réalisées par MEB de la surface des céramiques sont rassemblées en Figure 64. Comme pour l'échantillon C0125T37, les micrographies des autres poudres amorphes (ACP, C025T37 et C05T37), frittées par SPS, mettent en avant des matériaux densifiés et cohésifs avec de la porosité inter-granulaire. Les grains initialement sphériques (Figure 35, p.74) sont, dans le cas des composés ACP, C0125T37 et C025T37 frittés, sous la forme de petits bâtonnets plus ou moins bien discernables. Leur largeur varie en moyenne entre 20 et 50 nm et leur longueur est comprise entre environ 45 et 120 nm. Ces grains sous forme aciculaire sont orientés de façon perpendiculaire à la direction d'application de la pression pour les composés ACP et C0125T37, ce qui ne semble pas être le cas du composé C025T37 pour lequel les grains paraissent moins allongés et semblent orientés de façon plus aléatoire. Le cas du composé C05T37 est particulier. Ce ne sont pas des bâtonnets qui sont discernés mais des grains plutôt sphériques de très petite taille (entre 10 et 30 nm). En raison de sa

BY-NC-ND

cristallisation initiale partielle en petits grains nanométriques, cette poudre ne s'est pas comportée exactement de la même façon que les autres phosphates de calcium amorphes durant le cycle SPS.

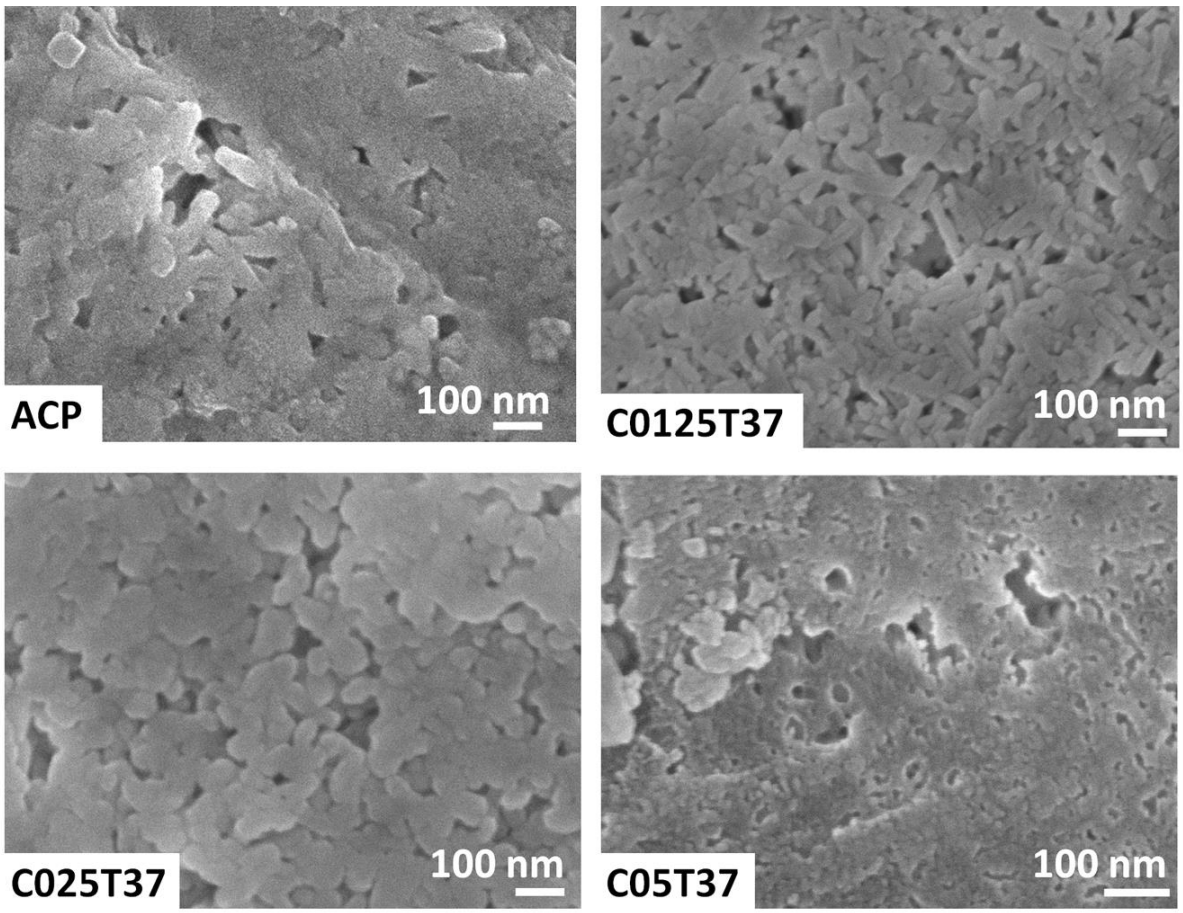


Figure 64 : Observations microscopiques des céramiques obtenues après SPS à partir des poudres amorphes synthétisées avec différentes teneurs en carbonates

III.2.2.2.2. Analyses DRX

Les diffractogrammes recueillis sur les pastilles frittées figurent ci-après (Figure 65).

De façon identique au composé C0125T37 étudié dans le paragraphe précédent, chacune des céramiques (ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37), après traitement SPS, présente des pics de diffraction caractéristiques de la phase apatitique. Les échantillons amorphes ont donc cristallisé durant le traitement SPS. Dans le cas de la composition C05T37, les pics de diffraction sont peu intenses et de très mauvaise définition. Cependant un pic très fin de faible intensité apparaît à 29,39° sur le diagramme de DRX de cet échantillon après SPS correspondant à de la calcite $CaCO_3$. Cette impureté reste donc dans le matériau après frittage.

Remarque : On peut également noter la présence d'un petit pic à 26,54° sur certains des diffractogrammes, caractéristique de la pollution due au carbone graphite du papyex® resté accroché en surface de l'échantillon. Après polissage de la surface des pastilles, cette impureté disparait.

BY-NC-ND

Il faut aussi noter pour les poudres ACP, C0125T37 et C025T37 contenant respectivement 0%, 3,1% et 5,9% massique de carbonates avant SPS que l'intensité des pics de diffraction augmente et leur largeur diminue lorsque la teneur en carbonates initiale de la poudre s'accroît après consolidation par SPS de ces poudres.

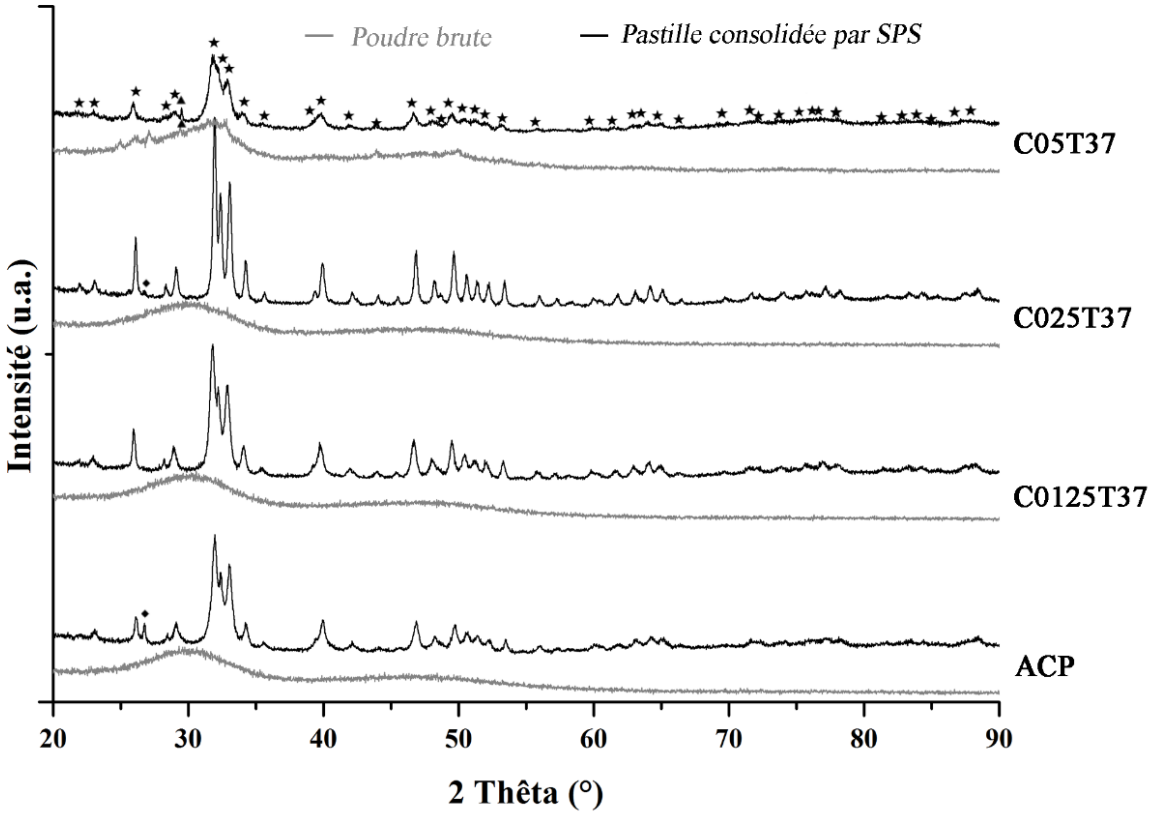


Figure 65 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques obtenues après SPS des phosphates de calcium amorphes présentant divers taux de carbonates (★ = HA, PDF ICDD 9-432, ▲ = Calcite $CaCO_3$, PDF ICDD 66-867, ♦ =, PDF ICDD Carbone graphite 56-159)

Les paramètres de maille, ainsi que la taille des cristallites et la contrainte de déformation de la maille cristallographique, calculés selon les procédures détaillées dans le chapitre précédent sont rassemblés dans le Tableau 27.

Composé:	**ACP**	**C0125T37**	**C025T37**	**C05T37**
Paramètre a (Å)	9,44(8)	9,45(7)	9,45(3)	9,45(1)
Paramètre c (Å)	6,87(8)	6,88(7)	6,89(3)	6,89(2)
L_{310} *(nm)*	14 ± 1	16 ± 1	23 ± 1	8 ± 1
L_{002} *(nm)*	24 ± 3	35 ± 2	38 ± 2	20 ± 2
Paramètre g_{hkl} *(Å.rad)*	0,0084 ± 0,0003	0,0077 ± 0,0008	0,0064 ± 0,0003	0,0091 ± 0,0005

Tableau 27 : Caractéristiques cristallographiques des pastilles frittées par SPS à partir des poudres amorphes synthétisées avec différentes teneurs en carbonates

Le paramètre de maille *a* pour chaque composition est environ égal à 9,45 Å et est supérieur au paramètre *a* de l'HA stœchiométrique expérimentale (9,430 Å - Tableau 10). Dans le cas du composé ACP qui ne comporte pas de carbonates, le paramètre de maille *c* (6,878 Å) est légèrement inférieur à

BY-NC-ND

la valeur de l'HA stœchiométrique expérimentale (6,889 Å - Tableau 10). Dans le cas de toutes les poudres carbonatées (C0125T37, C025T37 et C05T37) le paramètre *c* est proche ou légèrement supérieur à celui de l'HA expérimentale (6,889 Å).

Le paramètre g_{hkl} (Tableau 27), compris entre 0,009 Å.rad et 0,006 Å.rad pour chacun des quatre matériaux, est supérieur à la valeur calculée pour une HA stœchiométrique très bien cristallisée (0,003 Å.rad).

Enfin, la taille des cristallites (Tableau 27) est plus importante dans la direction (002), entre 20 et 40 nm, que dans la direction (310), entre 8 et 23 nm, quelle que soit la céramique considérée. Par ailleurs, lorsque la teneur en carbonates de la poudre s'accroit jusqu'à 5,9% en masse de carbonates pour la poudre initiale C025T37, chacune de ces tailles de cristallites augmente. Néanmoins, les tailles sont les plus faibles pour la composition la plus riche en carbonates C05T37 (6,6% en masse de carbonates).

Finalement, chaque échantillon amorphe a cristallisé en apatite pendant le frittage SPS à 150°C. Le paramètre de maille *c* est plus important pour les composés initialement carbonatés que pour la composition ACP sans carbonates. Le paramètre *a*, identique pour chaque composition, est plus important que celui de la valeur de l'HA stœchiométrique bien cristallisée. En augmentant la teneur massique en carbonates des poudres jusqu'à 5,9% (C025T37), la taille des cristallites augmente. Par ailleurs leur croissance est privilégiée le long de l'axe *c*, la taille des cristallites étant plus importante dans la direction (00*l*).

Comme pour les observations en microscopie, les analyses par DRX du composé C05T37 (6,6% en masse de carbonates) qui, contrairement aux trois autres compositions était partiellement cristallisé avant frittage présente des résultats différents. Son diffractogramme met en avant des pics de diffraction peu intenses et de mauvaise résolution. Il est moins bien cristallisé que les autres composés étudiés avec de plus petites tailles de cristallites.

III.2.2.3. Influence de la post carbonatation des poudres par échanges ioniques

Les céramiques frittées par SPS à partir des poudres phosphocalciques non carbonatées (ACP, ANB et CDHA) et (ACP-PC, ANB-PC et CDHA-PC) post-carbonatées par échanges ioniques sont étudiés dans cette partie.

III.2.2.3.1. Analyses microscopiques

Les images microscopiques obtenues par MEB de la surface des pastilles frittées par SPS sont présentées en Figure 66. Ces micrographies montrent des céramiques densifiées et cohésives avec de la porosité inter-granulaire. Les grains, quelle que soit leur morphologie avant frittage (sphères amorphes pour l'ACP ou bâtonnets d'apatites pour l'ANB et la CDHA), apparaissent sous la forme de petits bâtonnets plus ou moins bien discernables. Leur taille diffère selon la nature de l'échantillon. L'ACP

BY-NC-ND

(non carbonaté) et l'ACP-PC (carbonaté), présentent après SPS les plus gros grains, mesurant entre 30 et 50 nm de large et entre environ 70 et 120 nm de longueur. Les céramiques obtenues avec les poudres initialement cristallisées en apatite (CDHA, CDHA-PC, ANB et ANB-PC) présentent des grains plus petits mesurant entre 5 et 20 nm de diamètre et 20 à 50 nm de longueur. Dans ce cas également, les grains anisotropes sont orientés de façon perpendiculaire au sens d'application de la pression. Les échantillons carbonatés par échanges ioniques, plus particulièrement l'ANB-PC et la CDHA-PC (carbonatées), montrent une plus grande quantité de porosité après SPS, corroborant les mesures de porosité ouverte réalisées par poussée d'Archimède (Tableau 25, p.115).

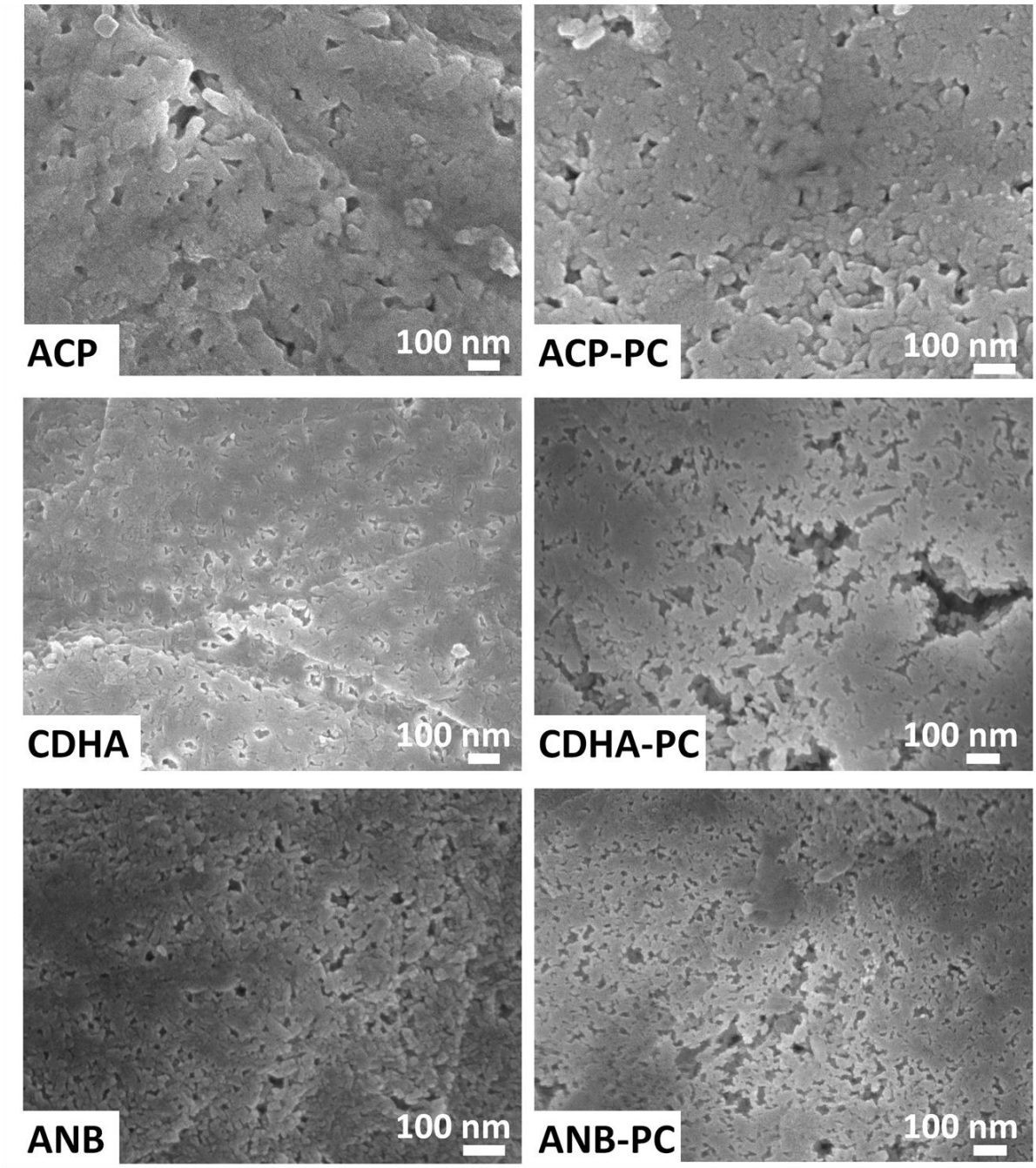


Figure 66 : Observations microscopiques des céramiques obtenues après SPS à partir des poudres phosphocalciques ACP, ANB et CDHA brutes et carbonatées par échanges ionique (notées –PC)

BY-NC-ND

III.2.2.3.2. Analyses DRX

Les pastilles frittées par SPS sont aussi caractérisées par DRX, les diffractogrammes sont reportés à la Figure 67.

Tous les diffractogrammes obtenus présentent des pics de diffraction. Ces pics, plus ou moins bien définis et de faible intensité, sont caractéristiques de l'hydroxyapatite. Les diagrammes DRX des phosphates de calcium initialement amorphes (ACP et ACP-PC) exhibent les pics de diffraction les plus intenses et les plus fins après frittage SPS. En revanche les matériaux déjà cristallisés avant SPS (ANB et CDHA) dévoilent des pics de plus faible intensité et plus élargis sur le diffractogramme, les composés CDHA et CDHA-PC étant ceux dont la résolution des pics semble la plus mauvaise. Chaque échantillon de même nature, qu'il soit carbonaté ou non, présente donc sensiblement le même type de diffractogramme après SPS. Cependant, entre les différents matériaux la définition des pics de diffraction n'est pas la même.

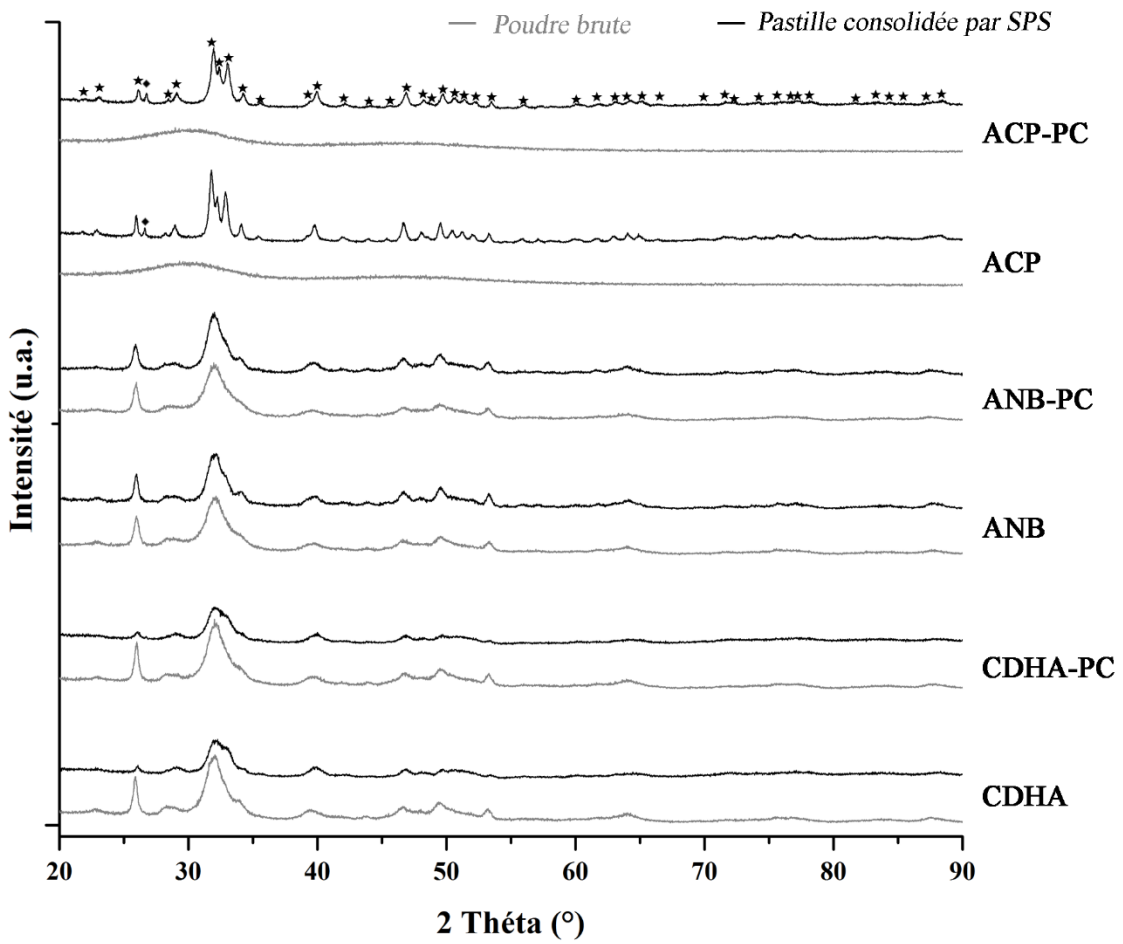


Figure 67 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques obtenues après SPS des poudres initiales ACP, ANB et CDHA et carbonatées par échanges ioniques ACP-PC, ANB-PC et CDHA-PC (★ = HA, PDF ICDD 9-432 et ♦ = Carbone graphite, PDF ICDD 56-159)

BY-NC-ND

Le calcul des principales caractéristiques cristallographiques des pastilles frittées par SPS, c'est-à-dire, les paramètres de maille, la taille des cristallites et la contrainte de déformation de la maille cristallographique permet d'approfondir la caractérisation de ces échantillons. Les valeurs obtenues sont regroupées en Tableau 28.

Les analyses réalisées sur les phosphates de calcium amorphes ACP et ACP-PC frittés montrent que le paramètre de maille *a* est de l'ordre de 9,45 Å et le paramètre *c* de l'ordre de 6,88 Å avec des valeurs légèrement plus élevées pour le matériau carbonaté par échanges ioniques. Les cristallites mesurent 14 nm et 12 nm dans la direction (*hk*0) et 24 et 36 nm dans la direction (00*l*) pour l'ACP et l'ACP-PC respectivement. Leur paramètre g_{hkl} est évalué à 0,0084 Å.rad pour l'ACP et 0,0073 Å.rad pour l'ACP-PC respectivement. Ces valeurs plus importantes que celle déterminée pour l'HA expérimentale bien cristallisée calcinée à 1000°C pendant 15h (*a* = 9,430 Å et *c* = 6,889 Å - Tableau 10) montrent que ces matériaux sont plus faiblement cristallins.

Composé:	**ACP**	**ACP-PC**	**ANB**	**ANB-PC**	**CDHA**	**CDHA-PC**
Paramètre a (Å)	9,44(8)	9,45(2)	9,45(3)	9,44(9)	9,44(9)	9,44(7)
Paramètre c (Å)	6,87(8)	6,88(3)	6,88(1)	6,88(6)	6,87(8)	6,88(8)
L_{310} *(nm)*	14 ± 1	12 ± 1	7 ± 1	7 ± 1	7 ± 1	6 ± 1
L_{002} *(nm)*	24 ± 3	36 ± 1	18 ± 2	14 ± 2	19 ± 2	13 ± 1
Paramètre g_{hkl} *(Å.rad)*	0,0084 ± 0,0003	0,0073 ± 0,0016	0,0082 ± 0,0021	0,0072 ± 0,0010	0,0102 ± 0,0026	0,0096 ± 0,0005

Tableau 28 : Caractéristiques cristallographiques des pastilles frittées par SPS des poudres initiales ACP, ANB et CDHA et carbonatées par échanges ioniques ACP-PC, ANB-PC et CDHA-PC

Les composés déjà cristallisés avant frittage, c'est-à-dire l'apatite nanocristalline (ANB et ANB-PC) et l'apatite déficitaire en calcium (CDHA et CDHA-PC) ne montrent pas de différences très significatives entre avant et après SPS concernant leurs paramètres de maille (Tableau 19, p.81). Concernant la taille des cristallites de ces matériaux, elle apparaît légèrement plus importante après frittage pour les composés non carbonatés avec par exemple pour l'ANB, des tailles qui passent de 5 nm par 15 nm à 7 nm par 18 nm. En revanche, les tailles semblent rester identiques pour les composés ANB-PC et CDHA-PC (par exemple L_{002} = 16 ± 1 nm avant SPS et L_{002} = 14 ± 2 nm après SPS pour le composé ANB-PC).

La comparaison du paramètre de distorsion de la maille cristallographique g_{hkl} après SPS avec les valeurs calculées pour les poudres (Tableau 19, p.81) met en évidence la diminution de celui-ci après frittage, importante pour les échantillons ANB et ANB-PC (par exemple, g_{hkl} = 0,0082 Å.rad après SPS contre g_{hkl} = 0,0113 Å.rad avant SPS dans le cas de la composition ANB).

Enfin, la comparaison entre les échantillons ANB et ANB-PC et les échantillons ACP et ACP-PC montre que les valeurs de g_{hkl} sont sensiblement identiques, ces matériaux ont alors la même

BY-NC-ND

cristallinité. En revanche la taille des cristallites est plus petite dans le cas de l'ANB expliquant les différences de largeurs de pics observées sur les diffractogrammes.

En conclusion, ces résultats démontrent que pendant le traitement SPS, les poudres phosphocalciques amorphes (ACP et ACP-PC) cristallisent en apatite et les apatites nanocristallines biomimétiques (ANB et ANB-PC) voient leur cristallinité augmenter légèrement.

III.2.2.4. Discussion

Cette étude a permis de démontrer que les poudres carbonatées initialement cristallisées en apatite (C0125T60 et C0125T90) ne montrent aucune modification entre avant et après SPS. Les paramètres de maille, la taille des cristallites et la déformation de la maille cristallographique demeurent inchangés après le SPS de ces poudres. Les micrographies des échantillons après SPS révèlent qu'il n'y a peu ou pas de joints de grains formés pour ces composés. La morphologie des grains (taille et forme) reste identique et ceux-ci semblent juste compactés.

Les phosphates de calcium amorphes (ACP, ACP-PC, C0125T37, C025T37 et C05T37) montrent en revanche des modifications significatives entre avant et après frittage. Les matériaux se sont cristallisés en apatite pendant le SPS. Les cristallites sont nanométriques, anisotropes et ont crû dans la direction cristallographique *c*. Le paramètre de maille *a* de ces céramiques est supérieur à celui de l'HA stœchiométrique expérimentale alors que le paramètre de maille *c* lui est sensiblement identique. Les grains des céramiques consolidées qui étaient sphériques et de taille variant entre 50 et 400 nm avant frittage ont totalement changé de morphologie. Sous forme de batônnets, liés entre eux par des joints de grains, ils sont nanométriques (entre 20 et 120 nm) et orientés perpendiculairement au sens d'application de la charge.

Dans le cas des poudres d'apatites nanocristallines et entourées d'une couche de surface hydratée non apatitique (ANB, ANB-PC, CDHA et CDHA-PC), après SPS, ces composés sont consolidés comme le démontrent les analyses microscopiques. Les grains nanométriques de forme allongée ne semblent pas avoir changé de taille pendant la consolidation par SPS. La DRX montre cependant que ces poudres, toujours cristallisées en apatite, voient leur cristallinité augmenter après SPS.

Finalement, seuls les composés initialement amorphes ou cristallisés en apatite avec la présence d'une couche hydratée non apatitique de surface sont plus ou moins densifiés et consolidés en apatite, faiblement cristallisées, avec des grains sous forme de bâtonnets.

BY-NC-ND

III.2.3. Caractérisation de la composition chimique des matériaux

III.2.3.1. Calcul du rapport molaire Ca/P après SPS

Dans cette partie, le rapport molaire Ca/P est vérifié par analyse chimique du calcium et du phosphore en spectroscopie d'émission optique ICP/OES. L'analyse est réalisée sur un morceau de pastille (environ 30 mg) dont la surface a été grossièrement polie dans le but d'enlever toutes les éventuelles impuretés présentes en surface, notamment du carbone résiduel issu du papyex®. L'échantillon est ensuite dissous dans de l'acide $HClO_4$ (6M) mis en solution dans 100 mL d'eau déionisée et dilué 10 fois. L'analyse est réalisée dans les mêmes conditions que pour la poudre (II.2.1.5.2.1, p.67).

Le Tableau 29 confronte les rapports molaires Ca/P déterminés sur les échantillons avant et après frittage SPS. Les valeurs montrent qu'à l'incertitude près, pour chaque échantillon considéré, ces rapports molaires n'ont pas évolué après traitement SPS.

La composition globale du matériau, en calcium et phosphore, ne varie donc pas pendant la consolidation des échantillons par SPS. Cependant, cette étude sera approfondie au paragraphe suivant à l'aide de la caractérisation des différents environnements ioniques du matériau (CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} et OH^-) par spectroscopie Infrarouge.

Echantillon	Rapport molaire $\frac{Ca}{P}$ *poudre*	Rapport molaire $\frac{Ca}{P}$ *céramique*
C0125T90	1,61 ± 0,07	1,59 ± 0,07
C0125T60	1,54 ± 0,07	1,58 ± 0,08
C0125T37	1,44 ± 0,07	1,42 ± 0,07
C025T37	1,64 ± 0,08	1,55 ± 0,07
C05T37	1,81 ± 0,09	1,65 ± 0,08
ACP	1,29 ± 0,06	1,32 ± 0,06
ACP-PC	1,45 ± 0,07	1,42 ± 0,06
ANB	1,33 ± 0,06	1,36 ± 0,06
ANB-PC	1,47 ± 0,07	1,50 ± 0,07
CDHA	1,35 ± 0,06	1,42 ± 0,06
CDHA-PC	1,55 ± 0,07	1,54 ± 0,08

Tableau 29 : Rapports molaires Ca/P des céramiques consolidées par SPS, comparés aux rapports molaires des poudres avant frittage. Les valeurs sont données en tenant compte des incertitudes élargies.

III.2.3.2. Evaluation de la teneur en carbonates

✓ ***Dosage des carbonates***

La teneur en carbonates des céramiques produites par SPS est évaluée par la méthode proposée par Grunenwald *et al.*[180] et détaillée dans le chapitre précédent (II.2.1.4.1.2, p.55). Les valeurs sont présentées dans le Tableau 30.

BY-NC-ND

Echantillon	% mass. CO_3 de la poudre	% mass. CO_3 de la céramique (après SPS)
C0125T90	1,9 wt.%	1,5 wt.%
C0125T60	3,6 wt.%	3,2 wt.%
C0125T37	3,1 wt.%	1,5 wt. %
C025T37	5,9 wt.%	2,7 wt. %
C05T37	6,6 wt.%	4,8 wt. %
ACP-PC	1,8 wt. %	0,9 wt. %
ANB-PC	3,8 wt.%	2,8 wt. %
CDHA-PC	2,1 wt.%	2,2 wt. %

Tableau 30 : Teneur en CO_3 des échantillons avant et après SPS déterminée par infrarouge donnée à ± 0,5%

Une diminution de la teneur en carbonate est généralement notée. La poudre ANB-PC (initialement cristallisée) ainsi que la composition C05T37 (initialement partiellement cristallisée) perdent une quantité non négligeable de carbonates au cours du SPS, environ 25% de la teneur massique en moins. Dans le cas des composés initialement complètement amorphes (C0125T37, C025T37 et ACP-PC) cette diminution est la plus importante, 50% des ions carbonate a disparu après la consolidation par SPS. Toutefois, il faut souligner que les matériaux qui ont été très peu densifiés (C0125T90, C0125T60 et CDHA-PC) sont ceux qui ont peu ou pas perdu de carbonates après frittage, ces céramiques sont issues des poudres initialement les plus cristallisées. Il apparaît donc que les compositions qui ont perdu le plus de carbonates sont celles dont la densification observée lors du SPS est importante alors que les compositions peu consolidées ont perdu très peu de carbonates.

- ✓ ***Essais sous dioxyde de carbone***

Afin d'évaluer l'effet d'une pression de gaz de dioxyde de carbone (CO_2) sur la perte en carbonates, un essai de frittage SPS à 150°C sous CO_2 avec une pression mécanique appliquée de 80 MPa a été réalisé. Le cycle de charge et de température réalisé est identique à celui réalisé sous atmosphère d'argon (Figure 55). La courbe de densification ainsi que le diffractogramme RX de la céramique obtenue dans ces conditions sont données en Figure 68 et ne présentent aucune différence significative avec les résultats obtenus lors du SPS de la poudre C0125T37 réalisé sous argon.

La Figure 69 présente les spectres infrarouge recueillis pour le composé C0125T37 fritté par SPS sous CO_2 et sous argon. Les spectres généraux (Figure 69a) paraissent identiques quelle que soit l'atmosphère de frittage. Dans le cas de la consolidation de la céramique C0125T37 sous atmosphère de CO_2, les bandes de vibration sont caractéristiques d'une apatite phosphocalcique. Le zoom réalisé sur le domaine 1570-1350 cm^{-1} (Figure 69b) montre que les carbonates sont répartis de la même façon entre les sites A et les sites B et les carbonates labiles quelle que soit l'atmosphère de frittage.

BY-NC-ND

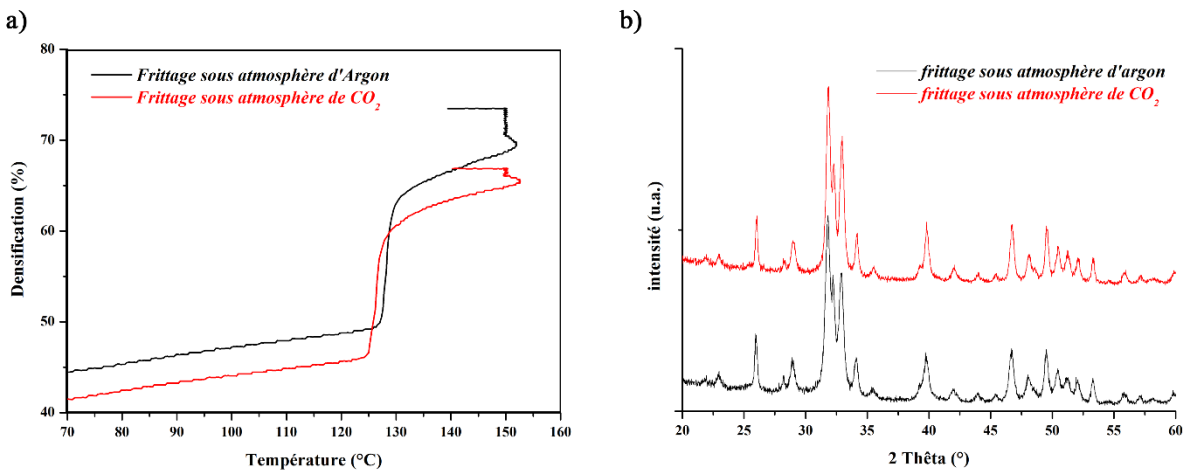


Figure 68 : Courbe de densification de l'échantillon C0125T37 consolidé par SPS à 150°C sous atmosphère d'argon et de CO_2 (a) et DRX de l'échantillon C0125T37 consolidé par SPS à 150°C sous atmosphère d'argon et de CO_2 (b)

Après consolidation de la poudre C0125T37 sous CO_2, la quantité de carbonates est également déterminée par infrarouge d'après la méthode proposée par A. Grunenwald [180]. La teneur massique en carbonates pour l'échantillon consolidé sous CO_2 est estimée à 1,0 ± 0,5%. Cette céramique obtenue sous CO_2 présente donc une teneur massique en carbonates proche de celle de la céramique frittée par SPS sous argon (1,5 ± 0,5%), à l'incertitude près. L'utilisation d'une atmosphère de CO_2 n'a donc pas permis d'empêcher la perte de carbonates de se produire. Cela signifie que l'atmosphère de frittage n'a pas d'incidence sur la composition en carbonates du matériau fritté.

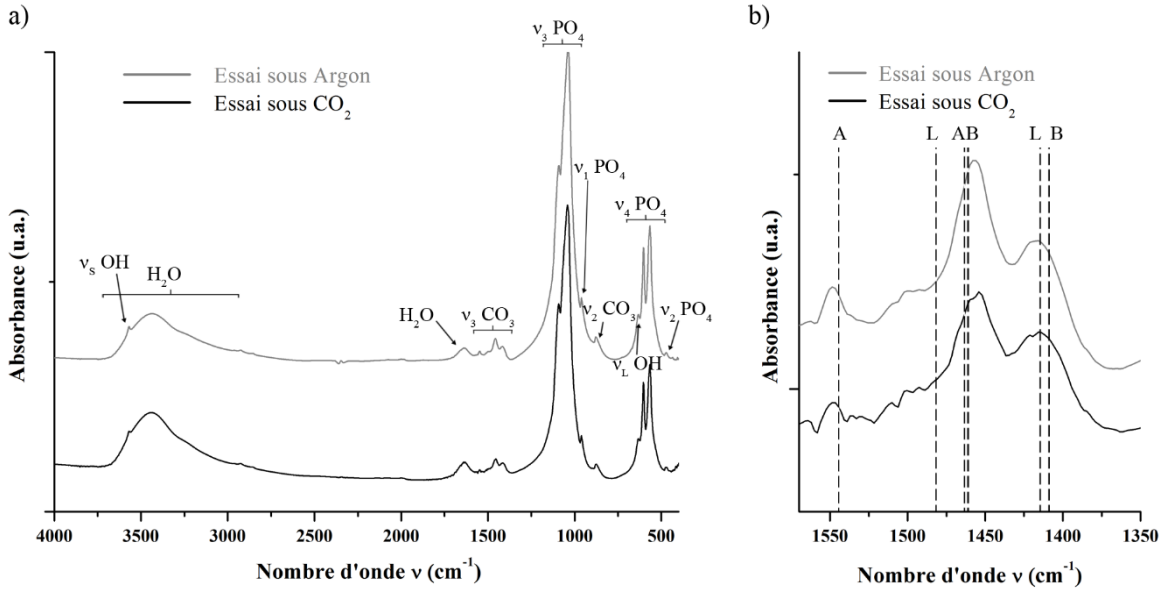


Figure 69 : Spectre Infrarouge de l'échantillon C0125T37 fritté par SPS sous Argon (gris) et sous CO_2 (noir) sur le domaine 4000-400 cm^{-1} (a) et le domaine du mode ν_3CO_3 entre 1570 et 1350 cm^{-1} (b)

BY-NC-ND

III.2.3.3. Etude par spectroscopie Infrarouge des céramiques consolidées

III.2.3.3.1. Caractérisation générale des matériaux

✓ ***Influence de la température de synthèse***

Les céramiques obtenues par SPS à partir des poudres carbonatées C0125T90, C0125T60 et C0125T37, synthétisées à différentes températures (90°C, 60°C et 37°C), sont étudiées par spectroscopie Infrarouge (FTIR). Les spectres généraux sont visibles en Figure 70.

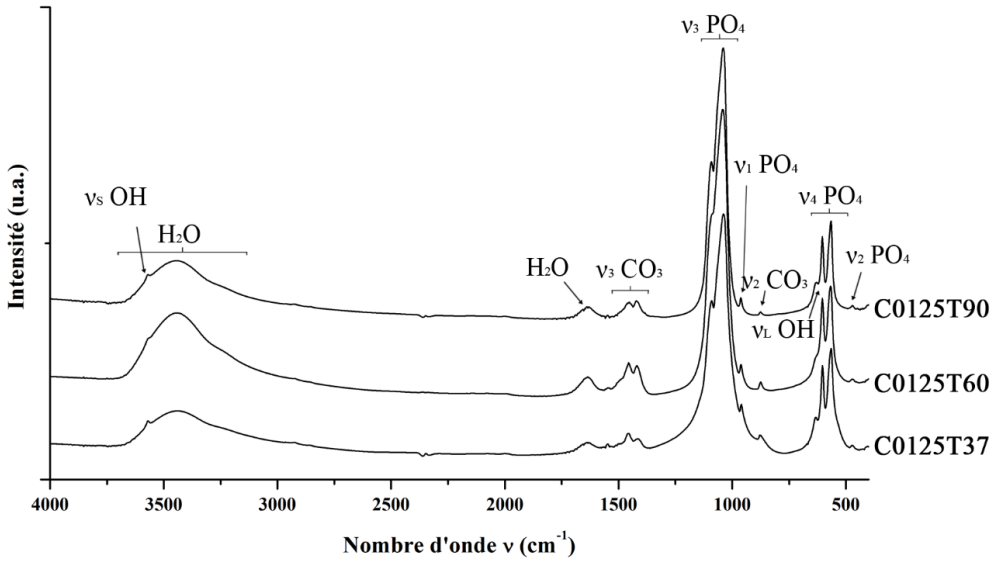
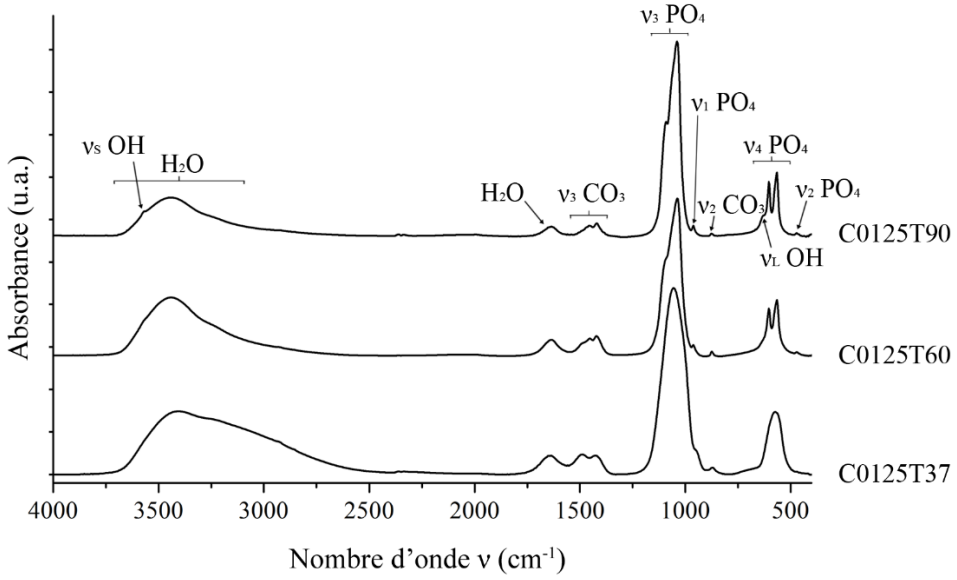


Figure 70 : Spectres infrarouges des céramiques C0125T37, C0125T60 et C0125T90 frittées par SPS sur le domaine 4000-400 cm^{-1}



Rappel de la Figure 29 : Spectres infrarouge des poudres brutes synthétisées à différentes températures

Pour chacun des échantillons, les bandes typiques d'un matériau apatitique sont identifiées par les modes de vibration des groupes phosphate (ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4) et des groupes hydroxyde (ν_L et ν_S)

BY-NC-ND

apparaissant aux nombres d'onde détaillés au paragraphe II.2.1.4.1.1, p.54. Par ailleurs, la large bande entre 3700 et 2800 cm^{-1}, attribuée à l'eau libre, parait diminuer en intensité après frittage pour le composé C0125T37. Un épaulement à 550-530 cm^{-1} remarqué sur le zoom du mode ν_4PO_4 atteste de la présence des ions hydrogénophosphate dans le cas de la céramique C0125T37 (Figure 71a).

A l'aide des valeurs théoriques des différentes positions des carbonates données en partie II.2.1.4.1.1, p.55, les spectres enregistrés mettent en évidence la contribution des ions carbonate en sites B, mais également la présence de carbonates en sites A et labiles après SPS.

Le zoom sur les domaines de ces deux modes de vibration ne montre pas de modification significative pour les composés C0125T90 et C0125T60 entre avant (Figure 30) et après SPS (Figure 71 b et c).

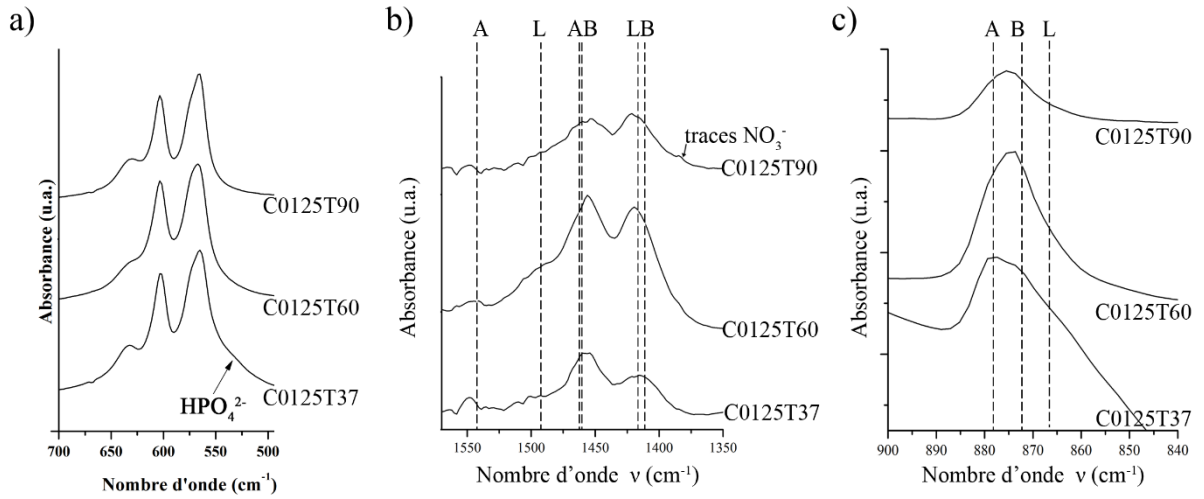
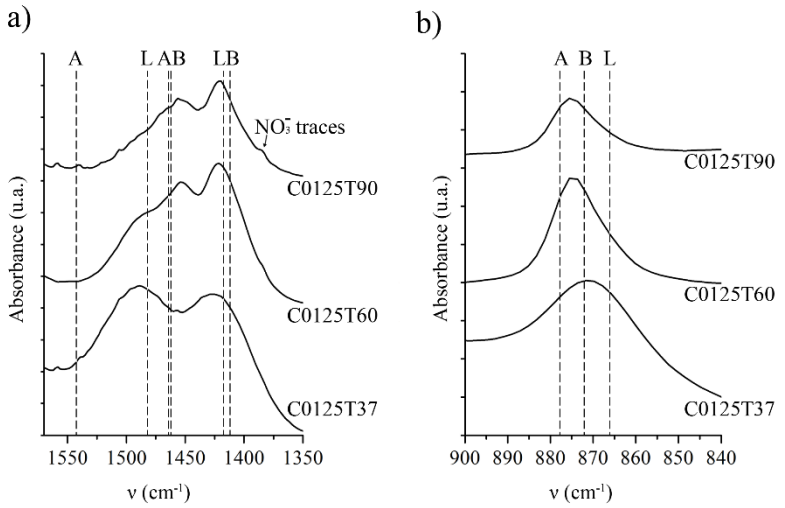


Figure 71 : Zooms sur les domaines caractéristiques des modes de vibration ν_4PO_4 (a), ν_3CO_3 (b) et ν_2CO_3 (c) pour les massifs obtenus après SPS des poudres C0125T37, C0125T60 et C0125T90. Les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres



Rappel de la Figure 30 : Zoom sur les domaines ν_3CO_3 (a) et ν_2CO_3 (b) des spectres infrarouge des différents composés, les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres

BY-NC-ND

Dans le cas de la céramique de composition C0125T37, la présence de bandes caractéristiques de carbonates présents en sites A et B, particulièrement visibles dans le domaine du mode ν_3 (1542 et 1465 cm^{-1} pour les sites A et 1462 et 1412 cm^{-1} pour les sites B) est confirmée. Cela traduit la cristallisation de ce matériau, initialement amorphe, en une apatite carbonatée. Cependant, il reste encore des carbonates labiles comme en attestent les épaulements à 866 cm^{-1} du mode ν_2CO_3 et vers 1490 cm^{-1} du mode ν_3CO_3 des carbonates. Il faut tout de même souligner que cette dernière bande est légèrement décalée vers des nombres d'onde plus élevés par rapport à la position théorique de la bande labile (1480 cm^{-1}).

✓ ***Influence de la teneur initiale en carbonates lors de la synthèse***

Les céramiques réalisées par SPS à partir des phosphates de calcium amorphes (ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37) de teneurs en carbonates variant initialement de 0% à 6,6% sont aussi analysées par spectroscopie Infrarouge (Figure 72).

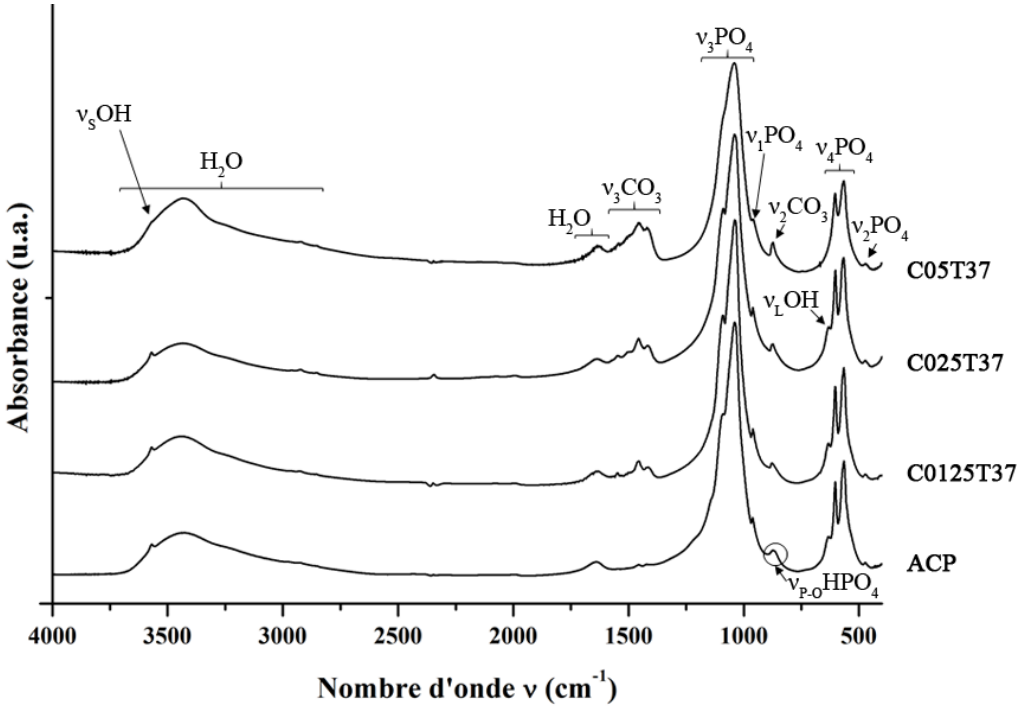
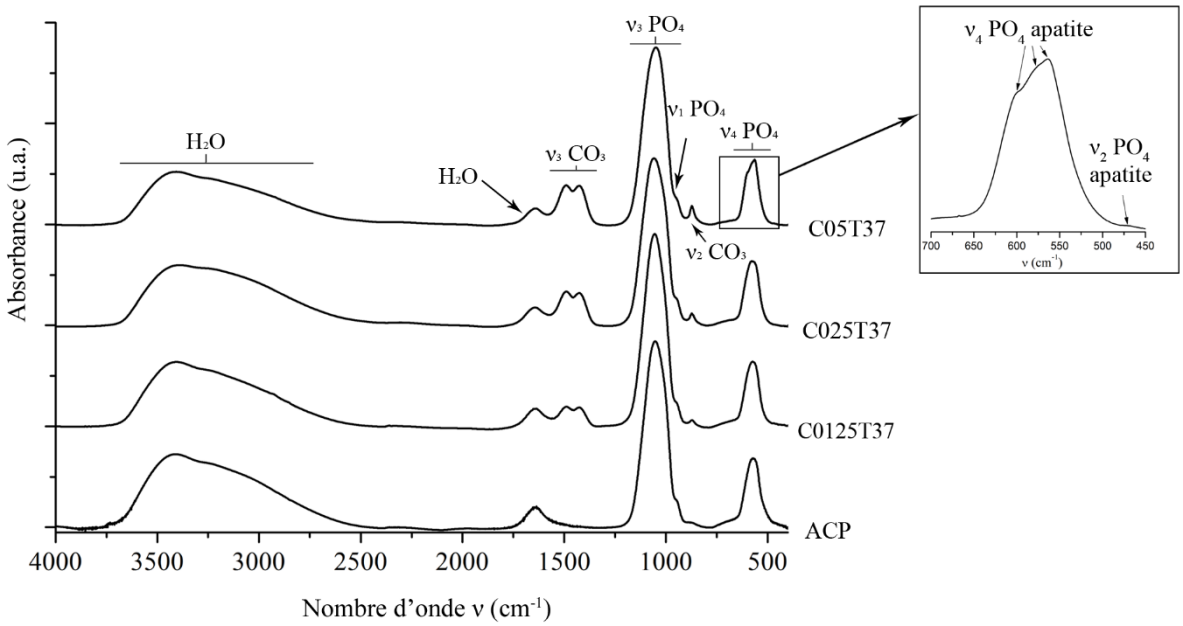


Figure 72 : Spectres infrarouge sur le domaine 4000-400 cm^{-1} des céramiques de diverses teneurs en CO_3^{2-} obtenues par SPS.

BY-NC-ND



Rappel de la Figure 37 : Spectres infrarouges des poudres initiales sur le domaine 4000-400 cm-1 et zoom du domaine 700-450 cm-1 de la poudre C05T37.

Pour chacun des échantillons, les modes de vibration des groupes phosphates (ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4) sont identifiés et attribués à une apatite phosphocalcique confirmant la cristallisation de ces matériaux en apatite. Par ailleurs, l'élargissement de la bande ν_4 PO_4 vers les faibles nombres d'onde (épaulement vers 550/534 cm^{-1}, Figure 73a) traduit la présence d'ions hydrogénophosphate. Les bandes de vibration des ions hydroxyde de l'apatite ν_S et ν_L sont également présentes à 3560 cm^{-1} et 631cm^{-1} respectivement quasiment invisibles pour la composition la plus carbonatée (C05T37 – 4,8% en CO_3^{2-}). Enfin, la bande élargie attribuée à l'eau entre 3700 et 2800 cm^{-1} est moins importante après frittage pour chacun des composés.

L'observation plus approfondie des domaines ν_2 CO_3 et ν_3 CO_3 (Figure 73 b et c) permet d'identifier les différents types d'ions carbonate présents dans ces céramiques.

Pour chacun de ces trois échantillons, les bandes à 878 cm^{-1}, 1465 cm^{-1} et 1542 cm^{-1} confirment la présence des carbonates en sites A. La présence de bandes à 872 cm^{-1}, 1412 cm^{-1} et 1462 cm^{-1} démontre que des carbonates sont également insérés dans les sites B de l'apatite. Enfin, l'élargissement des bandes vers 1420 cm^{-1} et les épaulements à 1480 cm^{-1} et 866 cm^{-1} attestent également de la présence de carbonates labiles après frittage.

BY-NC-ND

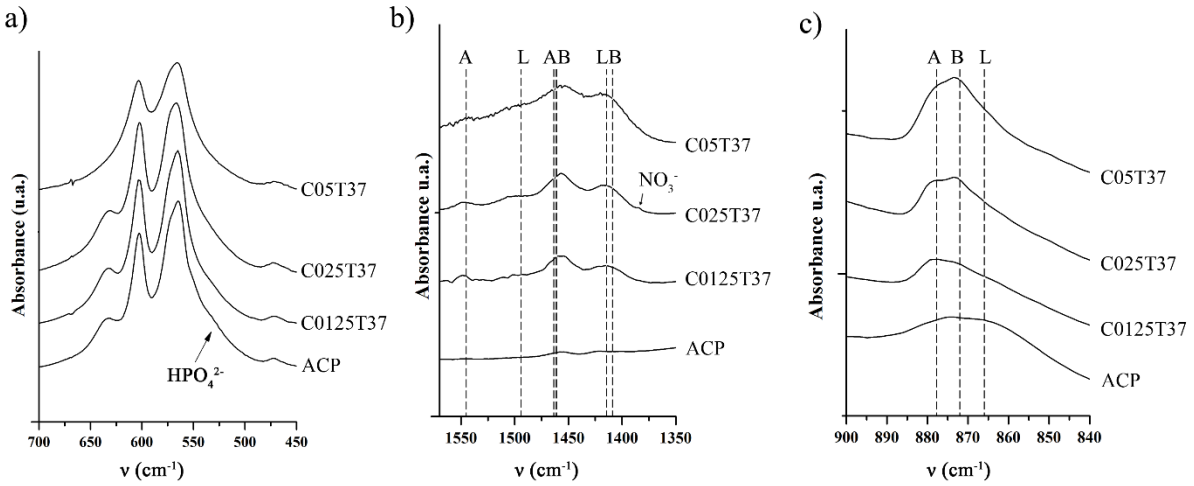
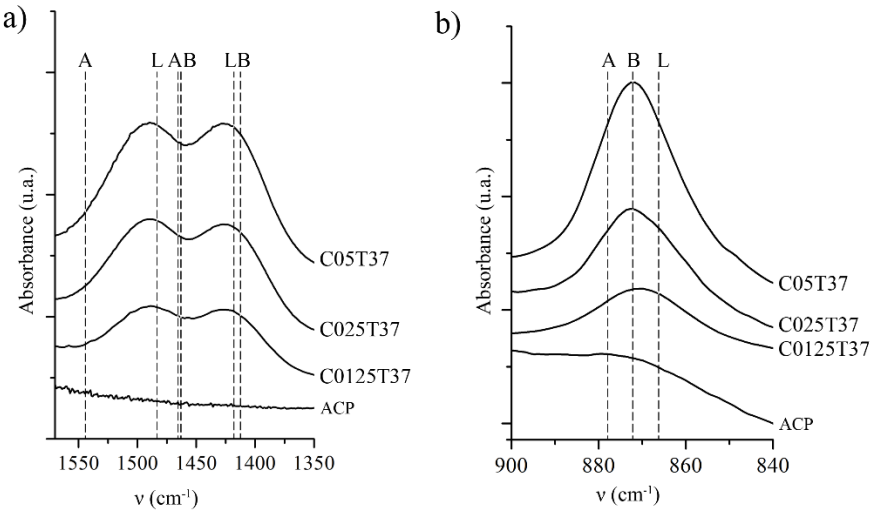


Figure 73 : Zooms sur les domaines caractéristiques des modes de vibration v_4PO_4 (a), v_3CO_3 (b) et v_2CO_3 (c) pour les massifs obtenus après SPS ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37. Les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres



Rappel de la Figure 38 : Zooms des domaines caractéristiques des modes de vibration v3CO3 (a) et v2CO3 (b) sur les domaines 1570-1350 cm-1 et 900-840 cm-1 respectivement, les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO3 sont identifiées sur les spectres

✓ ***Influence de la post-carbonatation des poudres par échanges ioniques***

Les spectres infrarouge recueillis pours les échantillons frittés CDHA, ANB et ACP sans carbonate et carbonatés par échanges ioniques ACP-PC, ANB-PC et CDHA-PC sont tracés en Figure 74.

Ces spectres exposent les bandes des vibration typiques des phosphates (ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4) et des hydroxydes (ν_S et ν_L) d'une apatite phosphocalcique. Un léger épaulement ou élargissement à 534-550 cm^{-1} attribué à la présence des ions hydrogénophosphate dans le matériau est également visible (Figure 75a). Par ailleurs, quelques différences sont visibles sur les spectres entre les échantillons SPS non carbonatés et ceux carbonatés par échanges ioniques. La bande ν_L des OH^- à 631 cm^{-1} mais également ν_S (moins visible) sont moins intenses pour les matériaux carbonatés. Cela signifie que les tunnels apatitiques sont moins remplis d'hydroxydes. L'épaulement causé par la présence d'ions HPO_4^{2-} est

BY-NC-ND

moins prononcé pour les échantillons carbonatés (Figure 75a). De plus, en comparaison avec la Figure 44 du chapitre II, l'intensité des bandes de l'eau et notamment la large bande à 3700-2800 cm^{-1} parait diminuer après SPS pour ces composés, particulièrement pour ACP, ACP-PC, ANB et ANB-PC.

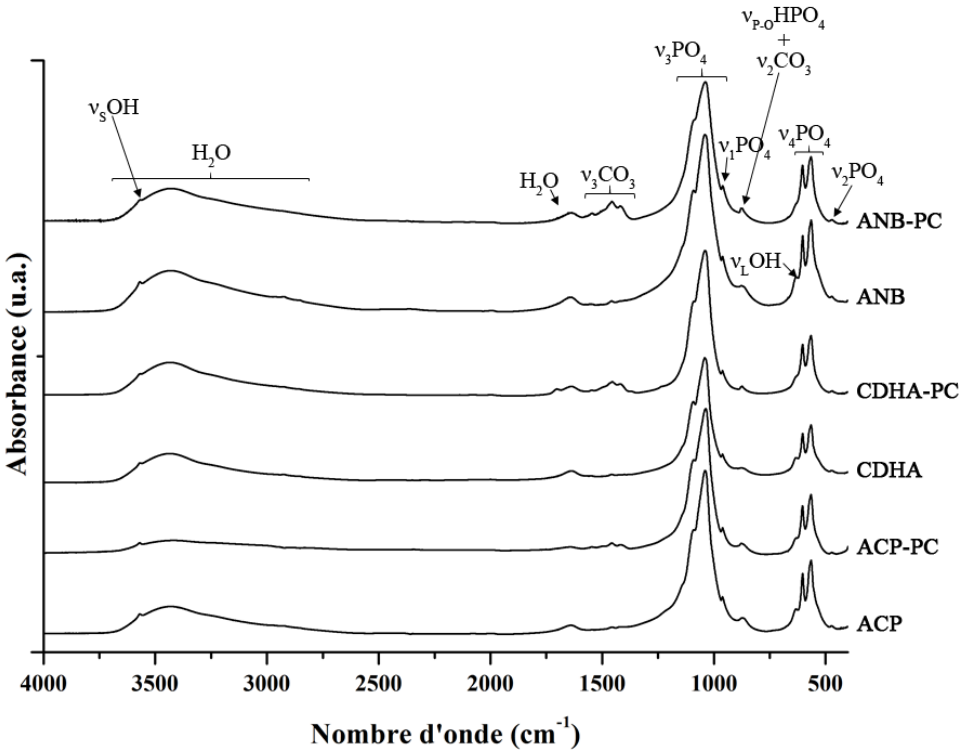
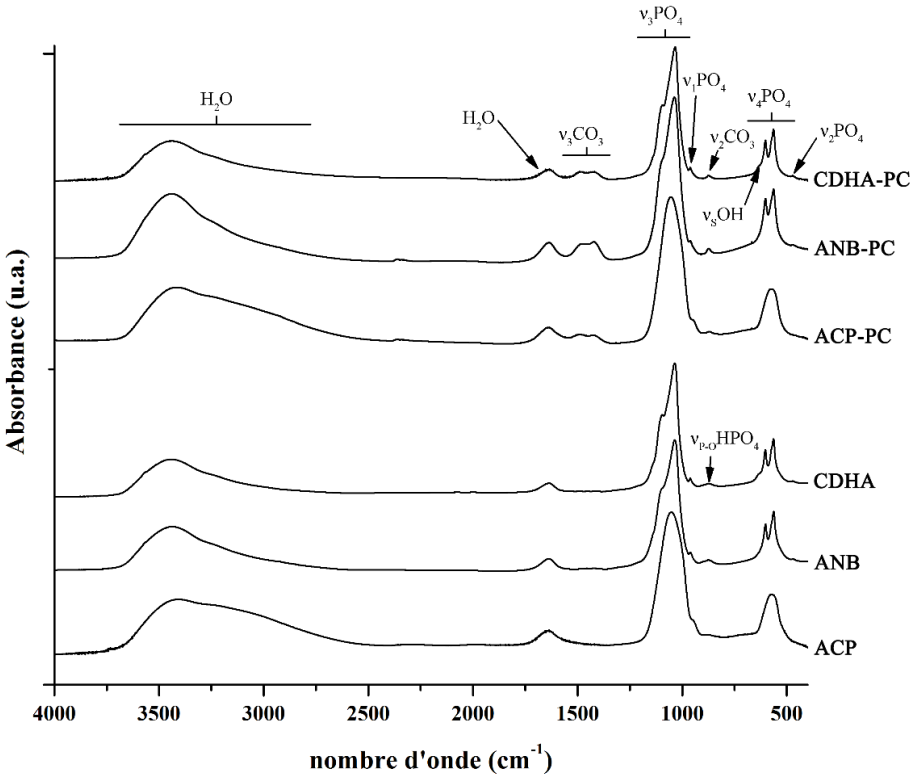


Figure 74 : Spectres infrarouge sur le domaine 4000-400 cm^{-1} des céramiques obtenues par SPS de poudres ANB, CDHA et ACP brutes et carbonatées par échanges ioniques.



Rappel de la Figure 44 : Spectres infrarouge des poudres brutes et des poudres carbonatées par échanges ioniques

BY-NC-ND

Les zooms des domaines ν_2 CO_3 et ν_3 CO_3 (Figure 75 b et c) permettent aussi d'identifier, pour chacun des matériaux, la présence de carbonates dans les sites A et B. Des carbonates labiles demeurent encore après SPS identifiés par l'épaulement visible sur les domaines ν_2CO_3 à 866 cm^{-1} et ν_3CO_3 à 1480 cm^{-1}. Alors qu'ils étaient labiles avant frittage SPS (Figure 46 et Figure 47), ces ions carbonate ont migré pour se substituer dans les sites apatitiques A et B.

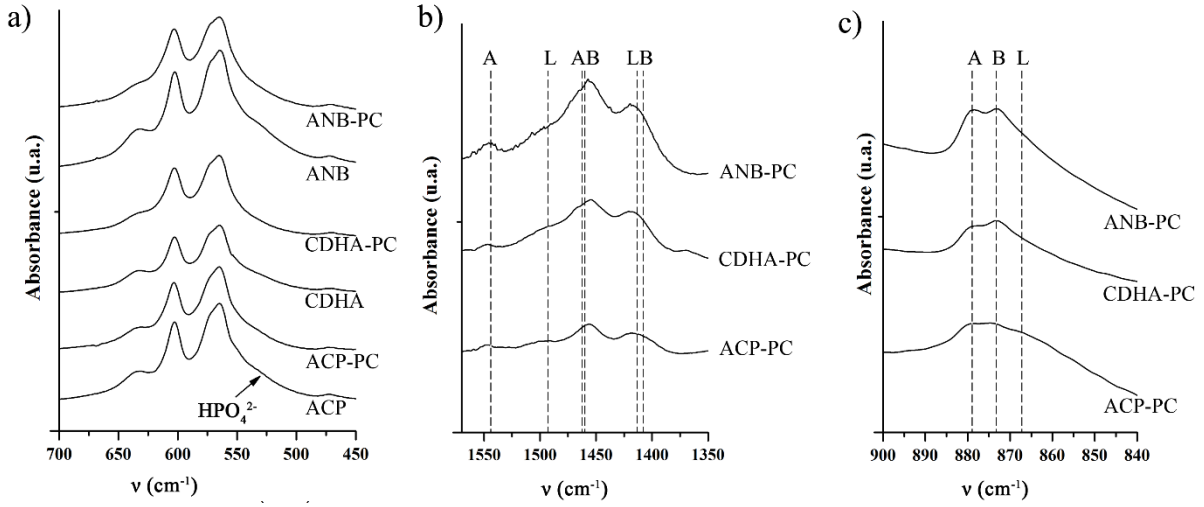
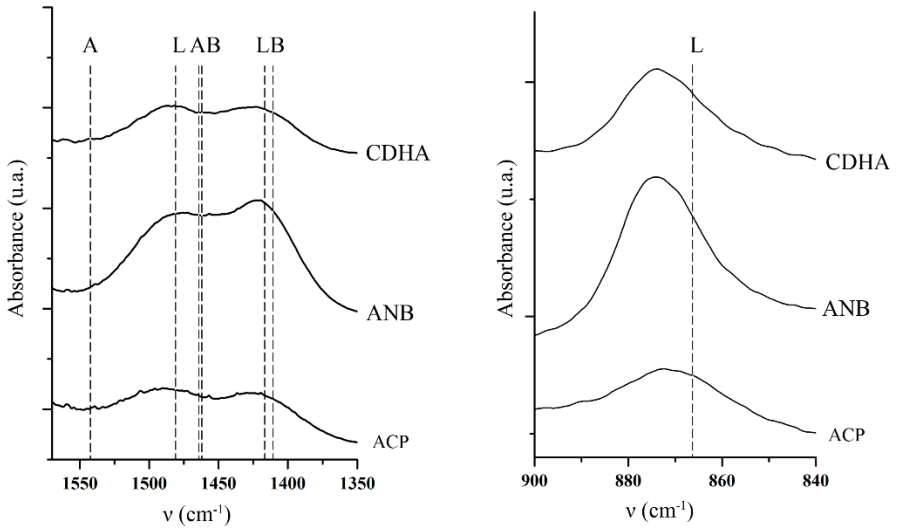


Figure 75 : Zooms sur les domaines caractéristiques des modes de vibration ν_4PO_4 (a), ν_3CO_3 (b) et ν_2CO_3 (c) des échantillons frittés SPS de poudres ANB, CDHA et ACP brutes et carbonatées par échanges ioniques. Les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres



Rappel à gauche la Figure 46 : Zoom sur le domaine ν_3CO_3 des spectres infrarouge des différents composés obtenus après échanges ioniques, les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres et à droite la Figure 47 : Zoom sur le domaine ν_2CO_3 des spectres infrarouge des différents composés obtenus après échanges ioniques, la position L des carbonates labiles est identifiée sur les spectres

Finalement, tous ces phosphates de calcium carbonatés formés sont donc des apatites carbonatées mixtes $C_{AB}HA$ qui se composent également d'ions non apatitiques (carbonates labiles). Nous pouvons alors supposer la présence d'une couche hydratée en surface des cristaux d'apatite carbonatée.

BY-NC-ND

III.2.3.3.2. Etude approfondie des différents environnements ioniques

La décomposition des modes de vibration ν_4PO_4 et ν_2CO_3 est effectuée afin d'étudier plus en détail la composition des céramiques obtenues après SPS.

III.2.3.3.2.1. Etude du domaine 800-400 cm^{-1}

Cette partie s'intéresse au domaine 800-400 cm^{-1} des spectres infrarouge et plus particulièrement aux bandes des hydrogénophosphates apatitiques et non apatitiques du mode de vibration ν_4PO_4 ainsi qu'à la bande ν_LOH. Ce domaine est décomposé de la même façon que dans le cas des poudres (II.2.1.4.1.3, p.56). La Figure 76 donne un exemple de décomposition spectrale pour une céramique consolidée par SPS à 150°C.

Les rapports d'intensités des bandes des ions OH^- apatitiques, HPO_4^{2-} apatitiques et HPO_4^{2-} non apatitiques sont calculés. Le rapport compare l'intensité intégrée de la bande OH^- apatitique à la somme de toutes les contributions apatitiques dans le cas des ions OH^- apatitiques (eq II.5). Il compare l'intensité intégrée de la bande HPO_4^{2-} apatitique (eq II.6) ou de la bande HPO_4^{2-} non apatitique (eq II.7) à la somme de toutes les contributions des orthophosphates dans le cas des ions HPO_4^{2-} apatitiques et non apatitiques. Les calculs effectués sont décrits en chapitre II, partie II.2.1.4.1.3, p.56.

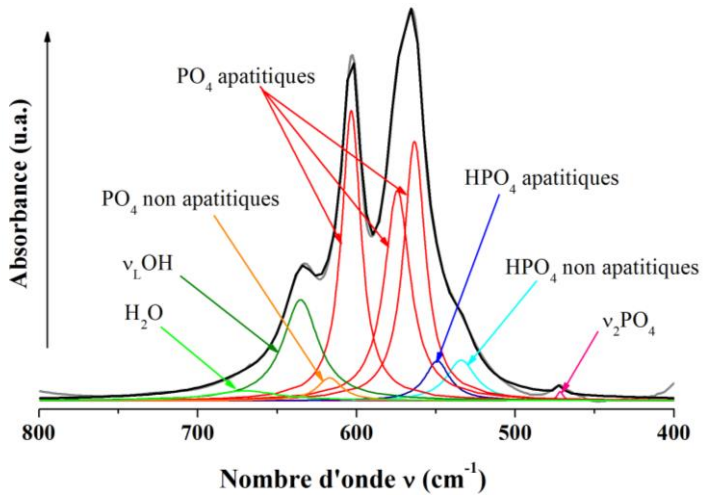


Figure 76 : Exemple de décomposition spectrale sur le domaine FTIR 800-400 cm^{-1} pour le composé C0125T37 consolidé à 150°C par SPS

✓ ***Influence de la température de synthèse***

Tout d'abord l'étude se concentre sur les composés synthétisés à différentes températures (C0125T37, C0125T60 et C0125T90). Les diagrammes des rapports d'intensités des trois bandes étudiés avant et après frittage sont visibles en Figure 77.

Concernant les ions hydrogénophosphate, après frittage SPS, l'échantillon C0125T60 montre une nette diminution des ions HPO_4^{2-} non apatitiques alors que les HPO_4^{2-} apatitiques ne varient pas significativement. Le composé C0125T90 ne présente ni avant ni après SPS d'ions HPO_4^{2-} non apatitiques mais une diminution d'hydrogénophosphates apatitiques après SPS peut être constatée.

BY-NC-ND

Enfin, l'apparition de ces ions non apatitiques et apatitiques en faibles proportions pour la composition C0125T37 est constatée.

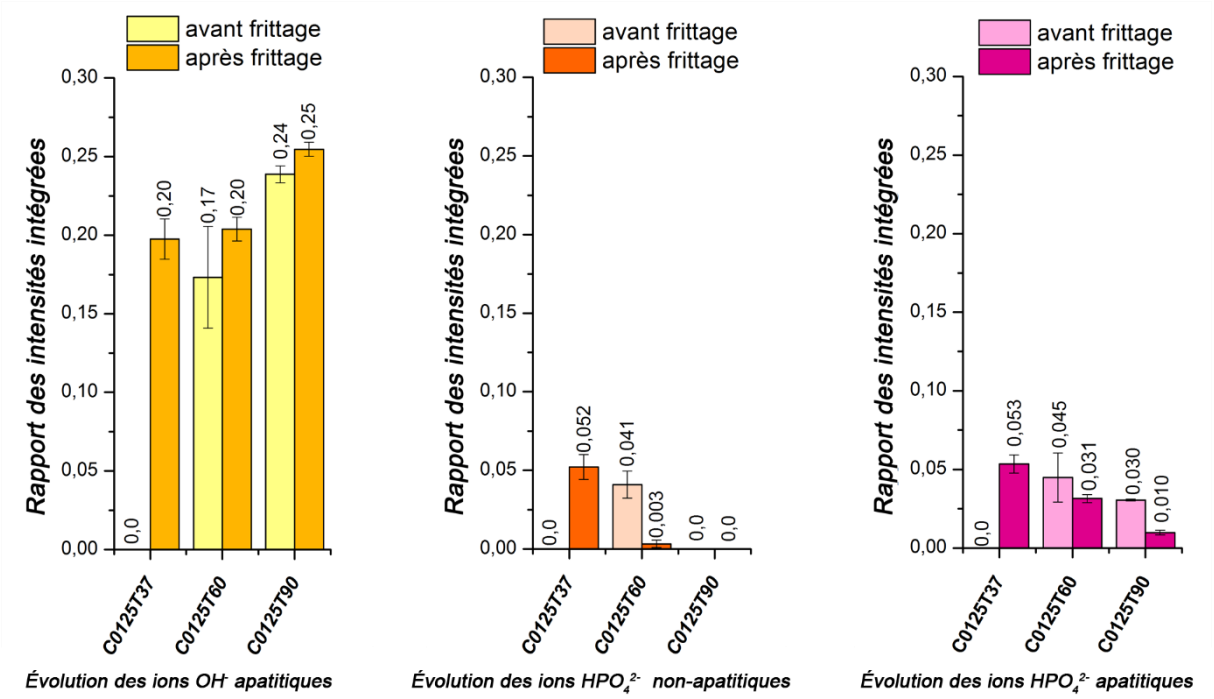


Figure 77 : Rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate du mode de vibration ν_4PO_4 et de la bande $\nu_L OH$ avant et apres SPS

Le rapport d'intensité de la bande OH^- apatitique ne varie pas significativement pour les composés C0125T60 et C0125T90 entre avant et après SPS. Par ailleurs les deux compositions C0125T37 et C0125T60 arborent la même quantité d'ions hydroxyde après SPS, le rapport d'aire étant similaire (0,20). La composition C0125T90 doit contenir plus d'ions OH^- apatitiques, le rapport des intensités des bandes étant plus important pour cette dernière composition (0,25). La présence de CO_3^{2-} et d'HPO_4^{2-} dans une apatite carbonatée C_BHA entraine la formation de lacunes et une diminition de la quantité d'ions OH^- dans les tunnels apatitiques d'après la formule chimique suivante : $Ca_{10-x-y}\square_{x+y}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x-y}(CO_3)_y(OH)_{2-x-y}\square_{x+y}$. La céramique C0125T90 qui contient très peu d'ions HPO_4^{2-} apatitique et seulement 1,5% en masse de carbonates totaux est logiquement l'apatite la plus hydroxylée.

✓ ***Influence la teneur initiale en carbonates lors de la synthèse***

Dans le cas des composés initialement amorphes (ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37) frittés par SPS de teneur massique en carbonates différentes (0,0%, 1,5%, 2,7% et 4,8% respectivement après SPS), la Figure 78 regroupe les diagrammes montrant les différentes intensités des bandes étudiées.

Les ions hydrogénophosphate apatitiques sont présents en quantités similaires pour tous les composés carbonatés. En revanche, le matériau ACP, non carbonaté, en comporte légèrement plus, le rapport relatif de cette bande étant de 0,081 contre 0,054 en moyenne pour les composés carbonatés.

BY-NC-ND

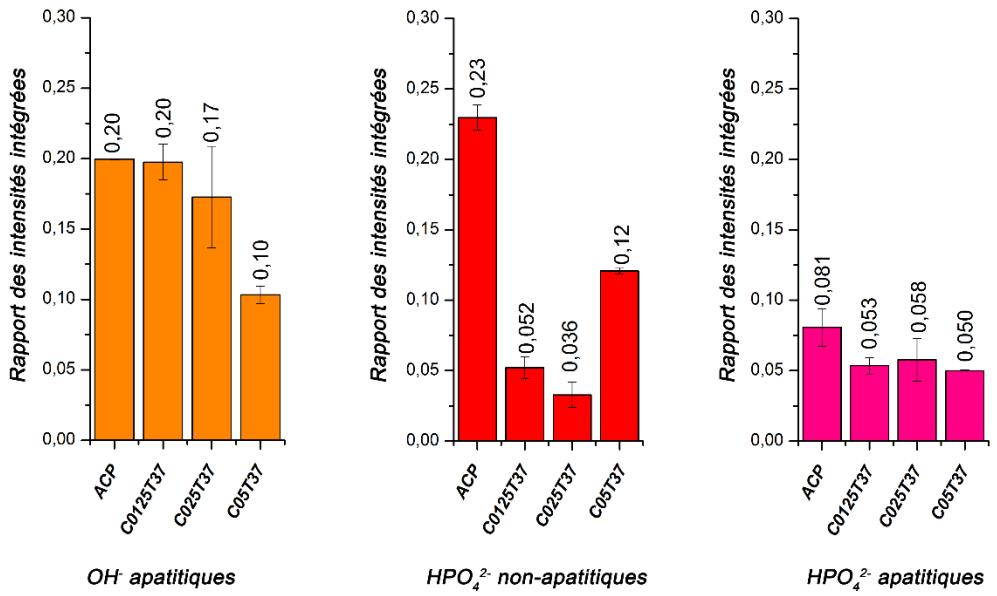


Figure 78 : Rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate du mode de vibration ν_4PO_4 et de la bande ν_LOH des compositions ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37 après traitement SPS

L'observation de l'aire de la bande ν_L OH met en évidence que la quantité d'ions hydroxyde apatitiques, en tenant compte des incertitudes non négligeables, est sensiblement la même pour les compositions ACP, C0125T37 et C025T37. Leur quantité est en revanche deux fois plus faible pour la composition C05T37. Cette dernière composition contenant autant d'HPO_4^{2-} apatitiques que les autres céramiques est la plus carbonatée après SPS (4,8% en masse, Tableau 30), bien que certains des ions CO_3^{2-} soient contenus dans la phase secondaire de calcite, plus de CO_3^{2-} ont pu être substitués aux ions OH^- dans les sites A. Ce qui explique que les ions OH^- sont en plus faible quantité dans cette céramique. En outre, le fait que ce composé soit le moins bien cristallisé peut aussi expliquer qu'il contienne une proportion moins importante de OH^- apatitiques dans sa structure.

Enfin la quantité d'HPO_4^{2-} non apatitiques, très importante pour l'ACP, est drastiquement plus faible pour les composés SPS C0125T37 et C025T37 pour lesquels les rapports d'intensité des bandes sont de 0,23 contre 0,052 et 0,036 respectivement. Le composé C05T37, se compose de moins d'HPO_4^{2-} non apatitiques que l'ACP mais son rapport d'intensité intégrée est deux fois plus important que pour les compositions C0125T37 et C025T37.

✓ ***Influence de la post-carbonatation des poudres par échanges ioniques***

La Figure 79 regroupe les différentes évolutions des aires des bandes OH^- et HPO_4^{2-} apatitiques et non apatitiques avant et après SPS des poudres phosphocalciques ACP, CDHA et ANB (non carbonatées) et ACP-PC, CDHA-PC et ANB-PC (post-carbonatées).

Pour ces céramiques, le diagramme des aires des ions OH^- expose des rapports compris entre 0,16 et 0,20 après frittage. Pour toutes les compositions, la quantité de ces ions est plus importante après frittage qu'avant.

BY-NC-ND

Concernant les hydrogénophosphates apatitiques, les quantités semblent du même ordre de grandeur pour tous les matériaux. Aucune variation significative n'est notée après SPS.

Enfin, l'analyse des différentes aires des ions HPO_4^{2-} non apatitiques montre plusieurs tendances. D'une part, la quantité d'ions hydrogénophosphate non apatitiques augmente après consolidation des matériaux par SPS. Et d'autre part, ces ions sont dans chaque cas, en quantité moins importante pour les matériaux issus de poudres carbonatées que pour ceux résultant des poudres non carbonatées.

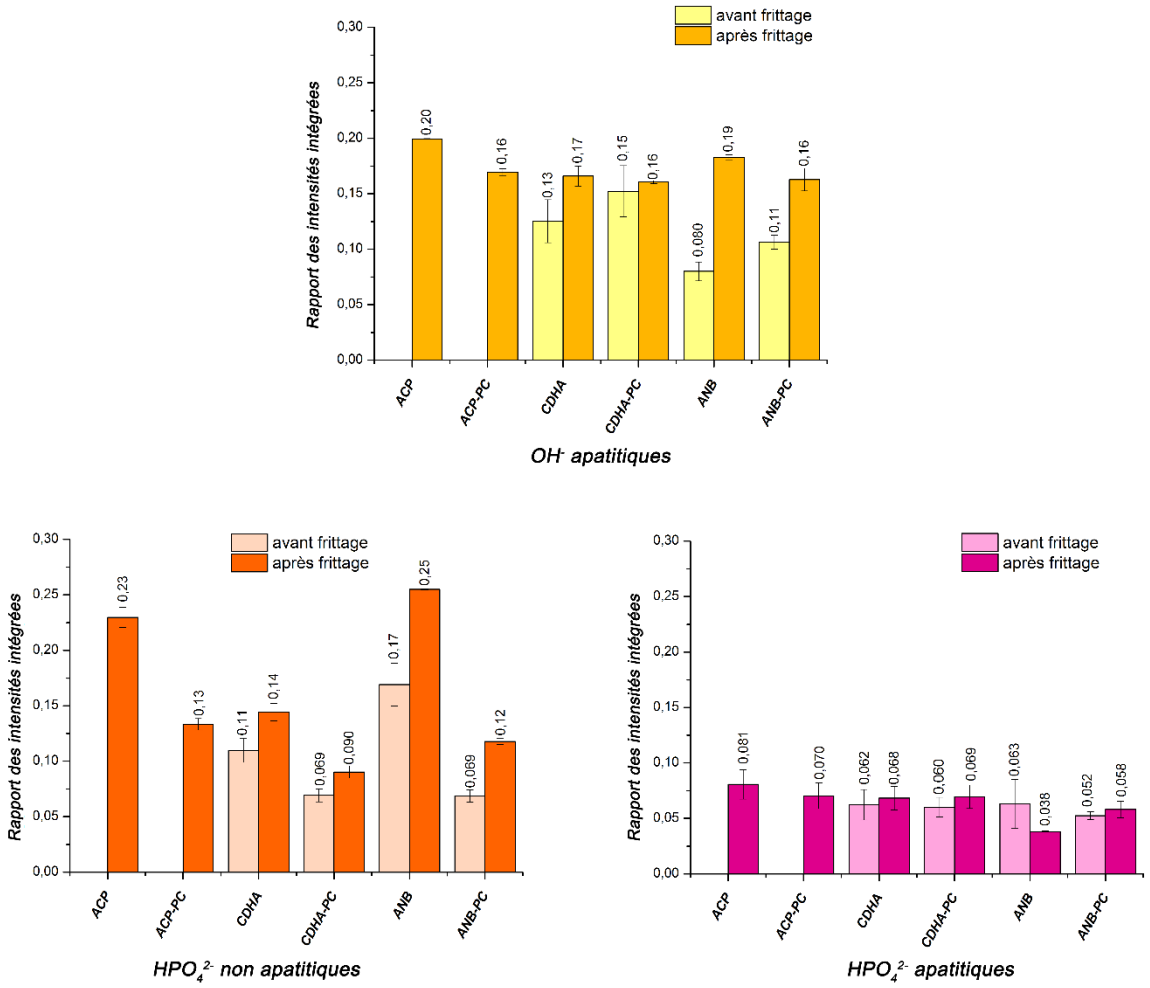


Figure 79 : Evolution des rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate du mode de vibration v_4PO_4 et de la bande v_LOH avant et après SPS pour les poudres phosphocalciques brutes et post-carbonatées

En résumé, l'observation des **ions HPO_4^{2-} apatitiques**, présents en faibles proportions dans toutes les céramiques excepté la composition C0125T90, n'a pas montré de variation particulièrement significative.

BY-NC-ND

Les ions **HPO_4^{2-} non apatitiques**, après SPS, apparaissent en quantité non négligeable pour les matériaux initialement amorphes et augmentent pour toutes les apatites qui étaient cristallisées avant SPS. Par ailleurs, leurs proportions augmentent plus faiblement dans le cas où les matériaux sont carbonatés (+5% pour l'ANB-PC contre +8% pour l'ANB par exemple). Une partie de ces ions apparaît donc pendant le SPS.

Rollin-Martinet et Drouet *et al.* ont également observé l'augmentation de la proportion en ions HPO_4^{2-} non apatitiques lors du SPS de poudres d'ANB et l'attribuent à la réaction d'hydrolyse interne des PO_4^{3-} non apatitiques de la couche hydratée décrite ci-après (eq III.16) [9,98].

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^- \qquad (eq\ III.16)$$

L'étude des **ions OH^- apatitiques** montre que, quel que soit le matériau consolidé, ils apparaissent en quantité importante dans le cas des matériaux initialement amorphes (ACP et ACP-PC) et, leur quantité augmente après SPS dans le cas des matériaux initialement cristallisés en apatite (ANB, ANB-PC, CDHA et CDHA-PC). Cela indique un meilleur taux de remplissage des tunnels apatitiques. Cette augmentation est cependant plus faible dans le cas des matériaux carbonatés en raison de la substitution partielle des hydroxydes en sites A par des carbonates.

III.2.3.3.2.2. Etude du domaine 920-830 cm^{-1}

Cette partie se concentre plus particulièrement sur la répartition des différents ions CO_3^{2-} dans les sites A et B ainsi que ceux restant labiles par l'étude du mode de vibration ν_2CO_3. La Figure 80 montre un exemple de décomposition pour un échantillon consolidé par SPS. Les rapports des intensités intégrées sont calculés pour chaque type de carbonate, les calculs sont détaillés dans le chapitre précédent (II.2.1.4.1.3, p.56). Ils consistent à comparer l'intensité intégrée d'une des contributions des carbonates à la somme des intensités intégrées de toutes les bandes carbonate du domaine spectral considéré (eq II.8, eq II.9 et eq II.10).

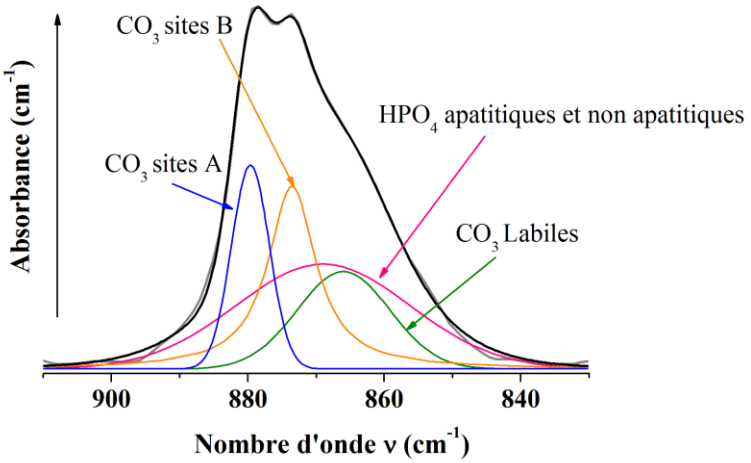


Figure 80 : Exemple de décomposition spectrale sur le domaine FTIR 910-830 cm^{-1} pour le composé C0125T37 consolidé à 150°C par SPS

BY-NC-ND

✓ ***Influence de la température de synthèse***

La Figure 81 fait apparaître l'évolution des différentes aires des carbonates dans les sites apatitiques (A et B) et non apatitiques (labiles) pendant le traitement SPS des matériaux carbonatés synthétisés à différentes températures (C0125T37, C0125T60 et C0125T90).

Dans le cas des échantillons C0125T90 et C0125T60 qui ont peu ou pas fritté, il n'y a pas de variations importantes entre avant et après frittage dans la répartition des ions carbonate. Une légère augmentation des carbonates en sites A peut tout de même être notée. Les aires des bandes des carbonates labiles (minoritaires, 14% et 9% pour les composés C0125T90 et C0125T60 respectivement) et en sites B (majoritaires, 43% et 61% pour les composés C0125T90 et C0125T60 respectivement) semblent diminuer après frittage mais ces variations sont non significatives en raison des incertitudes de mesure importantes. Enfin le composé C0125T37 initialement amorphe, lorsqu'il cristallise en apatite comme montré dans la partie III.2.2, voit ses carbonates se répartir entre les différents sites A et B pendant le frittage (28 et 43% respectivement). Il faut également souligner qu'il reste une part non négligeable de carbonates labiles puisqu'ils composent toujours 29% de l'aire du mode de vibration ν_2CO_3 après frittage.

De plus, faisant le postulat que le coefficient d'extinction molaire ε est similaire pour chaque type de carbonate, situés en site cristallin (A ou B) ou labiles, les CO_3^{2-} en site B par rapport aux CO_3^{2-} en site A et aux CO_3^{2-} labiles sont privilégiés puisque cette bande est dans tous les cas la plus intense des trois après frittage.

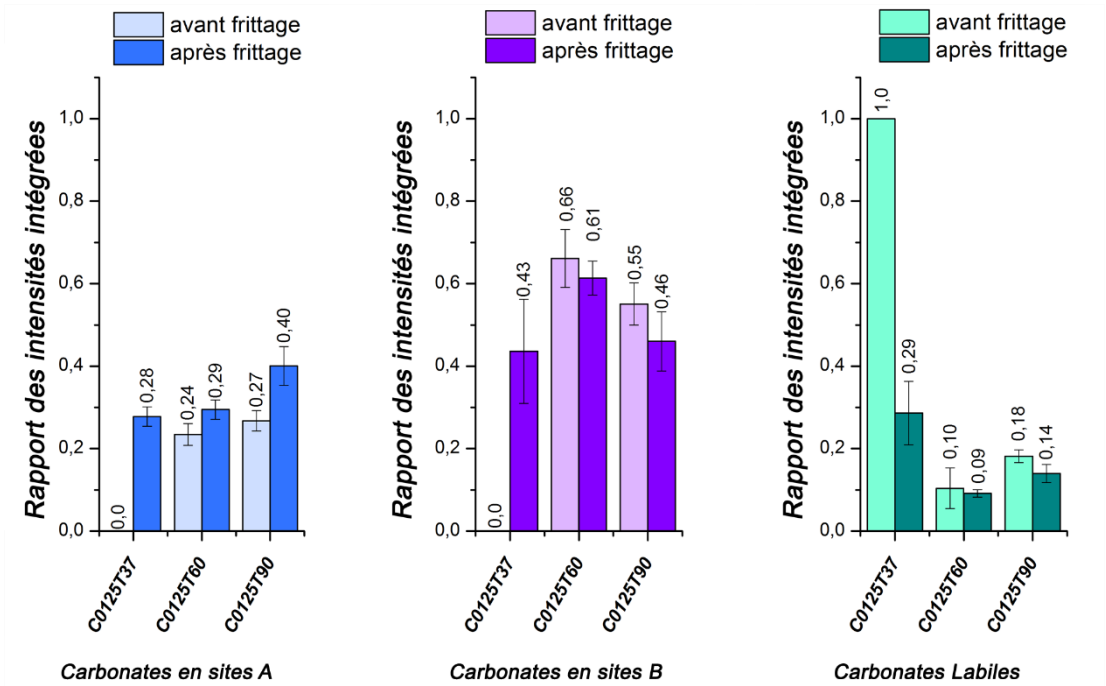


Figure 81 : Evolution des rapports des intensités intégrées des différentes contributions des carbonates du mode de vibration ν_2CO_3 entre avant et après SPS

BY-NC-ND

✓ ***Effet de la teneur initiale en carbonates lors de la synthèse***

La répartition relative des carbonates est donnée en Figure 82 dans le cas des matériaux initialement amorphes frittés par SPS et de teneur initiale différente en carbonates (C0125T37, C025T37 et C05T37). Le composé ACP n'est pas pris en compte dans cette partie étant donné qu'il ne contient pas de carbonates.

En raison de l'incertitude de mesure importante, la répartition relative des carbonates parait la même pour toutes les céramiques consolidées. Les ions carbonate sont répartis en moyenne comme suit : environ 32% d'entre eux sont restés labiles après SPS, 25% d'entre eux en moyenne localisés dans les sites A et la majorité d'entre eux se retrouvent dans les sites B (en moyenne 43%). Dans les poudres amorphes avant SPS, les carbonates étaient initialement labiles. Ces matériaux ayant cristallisé en apatite comme l'a montré la partie III.2.2, les carbonates se retrouvent en partie distribués dans les sites apatitiques A et B. Certains d'entre-eux demeurent labiles dans ce cas également.

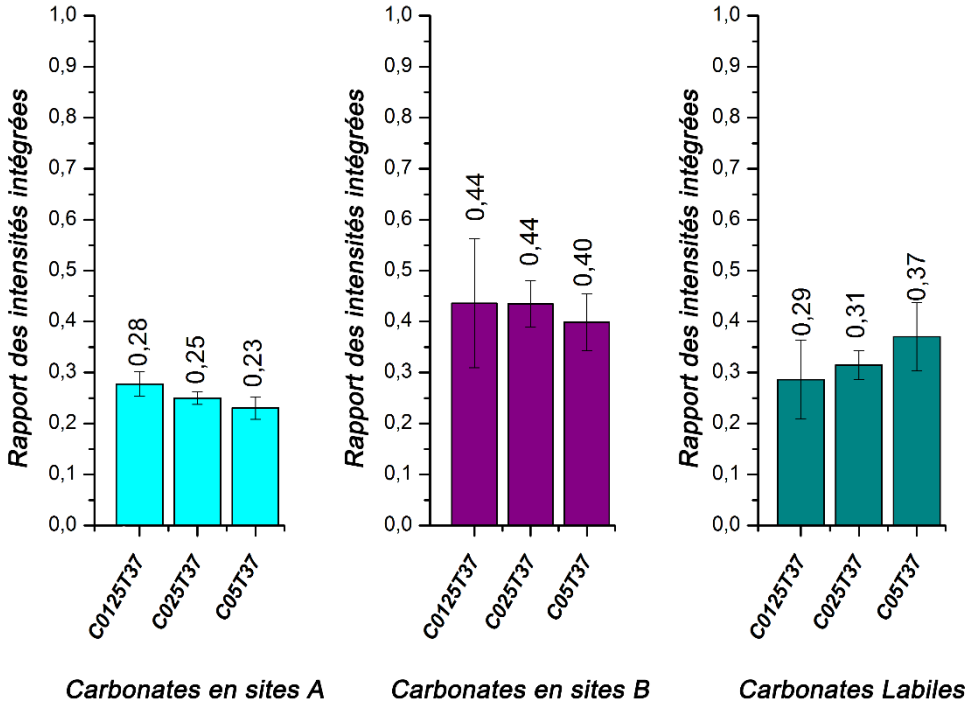


Figure 82 : Rapports des intensités intégrées des différentes contributions des carbonates des échantillons C0125T37, C025T37 et C05T37 frittés par SPS

✓ ***Influence de la post-carbonatation des poudres par échanges ioniques***

L'évolution de la répartition des carbonates présents dans les matériaux carbonatés par échanges ioniques pendant le frittage (ACP-PC, CDHA-PC et ANB-PC) est regroupée sur la Figure 83.

Les carbonates introduits dans les poudres initiales par échanges ioniques sont tous labiles avant SPS. Dans le cas des apatites cristallisées avant SPS, c'est-à-dire les composés ANB-PC et CDHA-PC après SPS, une majorité des carbonates s'insère en sites B (52%) ou A (31%), substitués dans l'apatite

BY-NC-ND

mais certains d'entre eux sont toujours labiles (17%). La position des carbonates est légèrement différente dans le cas du composé ACP-PC, initialement amorphe. Les carbonates en sites B sont également les plus nombreux (42%), cependant, toujours 39% des carbonates sont labiles et seulement 19% d'entre eux sont substitués dans les sites A.

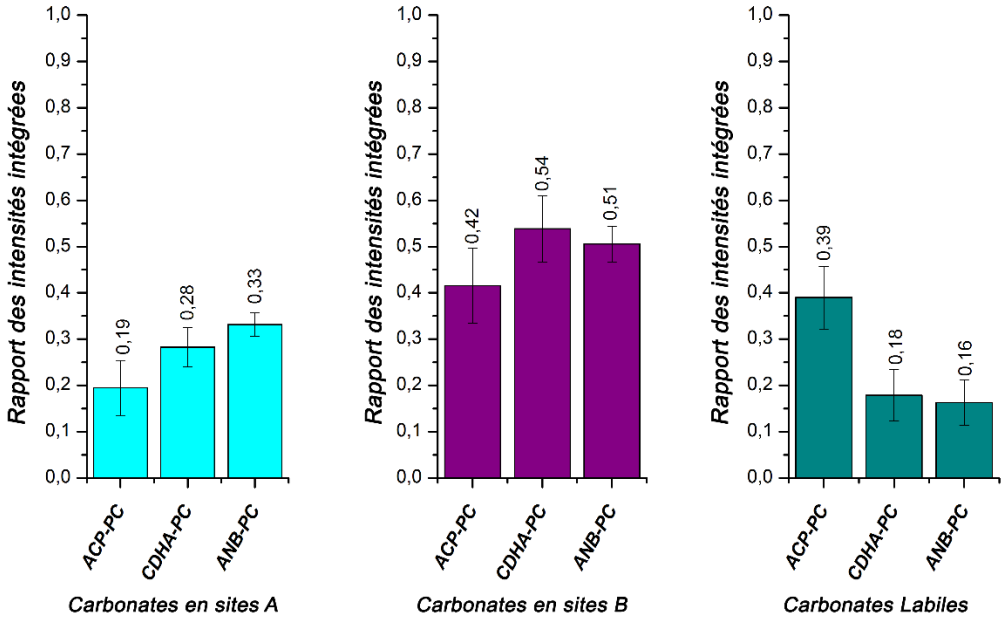


Figure 83 : Evolution des rapports des intensités intégrées des différentes contributions des carbonates du mode de vibration v_2CO_3 après SPS des poudres post-carbonatées ACP-PC, CDHA-PC et ANB-PC

En conclusion, cette partie a permis de démontrer que la cristallisation des échantillons amorphes permet à une grande partie des carbonates labiles de se retrouver dans les sites A et B de l'apatite formée, ces derniers (sites B) étant privilégiés. Lorsque les échantillons sont déjà cristallisés en apatite avant frittage, les carbonates labiles de la couche hydratée lors de l'augmentation de la cristallinité du matériau semblent se substituer en site B et en site A.

BY-NC-ND

III.2.4. Discussion

III.2.4.1. Bilan pour les différents composés

Les poudres synthétisées et caractérisées dans le chapitre précédent ont été consolidées par SPS à basse température (150°C). Cette consolidation est liée à un phénomène de densification plus ou moins important selon les composés. Le Tableau 31 récapitule les caractéristiques de chaque composé consolidé par SPS dans ce chapitre.

Composé	Cristallisation initiale	Couche hydratée*	% mass. CO_3^{2-} avant SPS	% mass. CO_3^{2-} après SPS	Densification **
C0125T90	Apatite cristallisée	Absente	1,9%	1,5%	(-)
C0125T60	Apatite faiblement cristallisée	Présente (-)	3,6%	3,2%	(-)
C0125T37	Amorphe	/	3,1%	1,5%	(++)
C025T37	Amorphe	/	5,9%	2,7%	(++)
C05T37	Amorphe + début de cristallisation en apatite + $CaCO_3$	/	6,6%	4,8%	(++)
ACP	Amorphe	/	0,0%	0,0%	(++)
CDHA	Apatite très faiblement cristallisée	Présente (++)	0,0%	0,0%	(+)
ANB	Apatite très faiblement cristallisée	Présente (+)	0,0%	0,0%	(+)
ACP-PC	Amorphe	/	1,8%	0,9%	(++)
CDHA-PC	Apatite très faiblement cristallisée	Présente (+)	2,1%	2,2%	(+)
ANB-PC	Apatite très faiblement cristallisée	Présente (++)	3,8%	2,8%	(+)

** les signes -, + et ++ indiquent l'importance de la couche hydratée (respectivement : faible, grande et très grande)*
*** les signes -, + et ++ qualifient la consolidation des échantillons (respectivement : pas de consolidation, consolidation progressive et consolidation rapide)*

Tableau 31 : Récapitulatif des caractéristiques de chaque poudre consolidée par SPS dans ce chapitre

III.2.4.1.1. Apatites phosphocalciques carbonatées (C0125T60 et C0125T90)

La poudre **C0125T90**, synthétisée à 90°C et bien cristallisée en apatite avant frittage, n'a pas été densifiée pendant le SPS à 150°C. Les seuls phénomènes observés sur la courbe de densification sont liés au compactage de la poudre sous l'effet de la pression mécanique. La morphologie des grains n'a pas été modifiée, ils paraissent juste compactés sur le cliché MEB. La poudre **C0125T60**, synthétisée à 60°C, était plus faiblement cristallisée et comportait une très faible couche hydratée en surface de ses nanocristaux. Ce matériau a été très légèrement densifié pendant le SPS à basse température. Cependant, malgré quelques joints de grains visibles sur le cliché MEB, l'échantillon produit est très poreux et la

BY-NC-ND

morphologie des grains est identique entre la poudre initiale et le matériau obtenu après SPS. Pour ces deux matériaux, les paramètres cristallographiques ne paraissent pas évoluer après frittage. Leur composition n'a pas non plus varié pendant le SPS, que ce soit le rapport molaire Ca/P ou la teneur massique en carbonates. La répartition relative des ions CO_3^{2-} reste similaire après SPS qu'avant : ils sont positionnés en majorité dans les sites B (61% et 46% pour les poudres C0125T60 et C0125T90 respectivement), 29% et 49% des ions CO_3^{2-} sont substitués dans les sites A (pour les poudres C0125T60 et C0125T90 respectivement), et quelques uns d'entre eux sont des carbonates labiles (9% et 14% respectivement). Le frittage flash à basse température (150°C) n'a donc pas permis de consolider les poudres **C0125T60** et **C0125T90**.

III.2.4.1.2. Phosphates de calcium amorphes (ACP, ACP-PC, C0125T37, C025T37 et C05T37)

Les **phosphates de calcium amorphes**, c'est-à-dire les poudres **ACP**, **ACP-PC**, **C0125T37** et **C025T37** et la composition partiellement cristallisée **C05T37** de teneurs massiques initiales en carbonates variées (entre 0,0% et 6,6%) ont été consolidés par SPS à 150°C. Un phénomène de densification assez rapide est observé entre 120°C et 150°C pour ces matériaux. Les céramiques obtenues ont des taux de densification variant entre 59 et 79% et des taux de porosité compris entre 19% et 38%. Par ailleurs des essais réalisés avec différentes valeurs de charge appliquée ont montré que ce phénomène de densification était activé sous l'effet de la pression mécanique. Les grains sphériques de la poudre initiale sont sous forme de batonnêts nanométriques après SPS à 150°C.

Au cours du phénomène de densification, toutes ces poudres initialement amorphes ont cristallisé en apatite. Or, l'étude du comportement thermique en température (III.1.1, p.96) démontre que sous atmosphère neutre, et sans application de pression mécanique, les phosphates de calcium cristallisent entre 500°C et 700°C. De plus, ces analyses thermiques ont montré que la phase cristallisée à basse température n'est pas toujours la seule phase stable à haute température pour les composés amorphes puisque l'on retrouvera majoritairement du phosphate tricalcique β-TCP pour les composés faiblement carbonatés tels que l'ACP-PC ou la composition C0125T37 et que l'ACP non carbonaté cristallise en β-TCP avec quelques traces de pyrophosphate de calcium CPP. Le SPS permet donc de stabiliser à basse température (150°C) une autre phase que celle stable à haute température puique dans tous les cas, seule une apatite est observée après SPS. Cette transformation de phase est également rencontrée lorsque les phosphates de calcium amorphes évoluent en milieu aqueux et se transforment en apatite [117,128]. La stabilisation de cette phase est possible car de nombreux orthophosphates dont l'hydroxyapatite présentent localement l'arrangement des clusters de Posner comme le rapporte la revue bibliographique (I.2.2, p.28) [115].

Les apatites qui sont cristallisés après SPS à partir des phosphates de calcium amorphes sont faiblement cristallisées. Ces apatites sont composées de nanocristallites anisotropes dont l'orientation préférentielle est dans la direction cristallographique *c*.

BY-NC-ND

La consolidation par SPS de ces poudres est donc liée à un phénomène de densification accompagné de la cristallisation des poudres.

Si la composition générale des céramiques en calcium et phosphore n'a pas évolué après SPS, la teneur en carbonates calculée par spectroscopie infrarouge varie après frittage. Une diminution de près de 50% de la teneur massique en CO_3^{2-} est observée pour les composés ACP-PC, C0125T37 et C025T37 ; elle n'est que de 25% environ pour la composition C05T37. Ces carbonates ont vraisemblablement été éliminés sous la forme de CO_2.

La répartition relative des carbonates après frittage est sensiblement la même pour chacun de ces matériaux. La majorité des carbonates (43%) est placée dans les sites B, 25% d'entre eux sont présents dans les sites A et environ 32% sont toujours labiles après cristallisation.

La décomposition spectrale du mode ν_4PO_4 des spectres infrarouge met également en avant la présence d'ions hydrogénophosphate apatitiques et non apatitiques. La présence de ces ions HPO_4^{2-} non apatiques ainsi que de carbonates labiles suggère l'existence d'une couche hydratée non apatitique en surface des nanocristaux d'apatite.

La **composition C05T37** qui était partiellement cristallisée ne s'est pas tout à fait comportée de la même facon que les autres compositions. C'est le matériau le moins bien cristallisé après SPS, son taux de densification est l'un des plus faibles (65%) et il a perdu moins de carbonates que les autres composés. De plus, la présence de calcite est détectée dans la céramique à l'issue du SPS.

Le SPS d'un phosphate de calcium post-carbonaté (**ACP-PC**) a finalement permis d'aboutir au même résultat que lors du frittage d'un phosphate de calcium amorphe faiblement carbonaté (C0125T37) puisque les densités et les porosités finales des deux céramiques sont proches. Cependant la maîtrise de la quantité de carbonates introduits dans la poudre par échanges ioniques est plus difficile, la durée des échanges étant faible. En outre, la teneur maximale de carbonates pouvant être introduits dans des phosphates de calcium amorphes reste faible (moins de 2% en masse dans les poudres soit moins de 1% en masse après SPS) en comparaison avec les poudres amorphes carbonatées pendant la synthèse (jusqu'à 3% en masse après SPS en excluant la poudre C05T37).

III.2.4.1.3. Apatites nanocristallines non carbonatées et carbonatées post-synthèse (CDHA, CDHA-PC, ANB et ANB-PC)

Les poudres **CDHA, CDHA-PC, ANB** et **ANB-PC** étaient très faiblement cristallisées et nanocristallines avant frittage SPS. Pendant leur consolidation par SPS à 150°C, un phénomène de densification entre 100°C et 150°C est observé, mais ce phénomène est beaucoup plus progressif que pour les poudres initialement amorphes. Le taux de densification est plus faible dans chaque cas pour le composé post-carbonaté que pour la composition sans carbonates. La même observation est aussi valable

BY-NC-ND

pour les compositions ACP et ACP-PC. Les grains consolidés après SPS sont toujours sous forme de baâtonnets nanométriques.

Ces céramiques, initialement cristallisées en apatite, ne présentent pas de modification visible sur leur diagramme de DRX après SPS. Cependant, dans le cas des compositions ANB et ANB-PC, une diminution du désordre cristallin est observée. Par ailleurs, une légère augmentation de la taille des cristallites, orientées dans la direction cristallographique *c*, est constatée dans les cas des composés non carbonatés ANB et CDHA. En revanche, il n'y a pas de changement visible des paramètres cristallographiques dans le cas de la composition CDHA-PC. Ces observations semblent indiquer que pendant le SPS à basse température une augmentation de la taille des domaines cristallisés ainsi qu'un accroissement de la cristallinité se seraient produits dans le cas des matériaux ANB, ANB-PC et CDHA.

Pour ces céramiques, si la composition en calcium et en phosphore décrite par le rapport molaire Ca/P ne varie pas non plus, les teneurs relatives en ions HPO_4^{2-} non apatitiques d'une part et en ions hydroxyde d'autre part, augmentent après SPS. En revanche, la teneur en carbonates diminue dans le cas de la composition ANB-PC.

La répartition relative des carbonates est sensiblement identique entre les compositions CDHA-PC et ANB-PC. Les carbonates en sites B sont majoritaires (52% environ) alors que seulement 31% d'entre eux sont positionnés dans les sites A. En revanche, ce sont les carbonates labiles qui seraient les moins nombreux (17%) dans ces matériaux.

Finalement, alors que les poudres ANB, ANB-PC et CDHA présentent des modifications significatives, seules des modifications dans la répartition des carbonates du **composé CDHA-PC** sont notées. Cela semble indiquer que la poudre CDHA-PC a été moins bien densifiée que les autres composés (ANB, ANB-PC et CDHA).

III.2.4.2. Mécanismes mis en jeu lors de la consolidation par SPS

III.2.4.2.1. Composition de la céramique consolidée par SPS

Dans tous les matériaux, à l'exception des matériaux non carbonatés, les carbonates sont détectés dans les sites A et les sites B de l'apatite. De plus, la présence d'hydrogénophosphates dans l'apatite est aussi démontrée. La formule chimique qui peut alors être proposée pour ces apatites formées après SPS est la suivante :

$$Ca_{10-x-y}\,\square_{x+y}\,(PO_4)_{6-x-y}\,(HPO_4)_x\,(CO_3)_y\,(OH)_{2-x-y-2z}\,(CO_3)_z\,\square_{x+y+z} \qquad \text{(eq III.17)}$$

avec $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq z \leq 1$ où $\square$ représente les lacunes.

Par ailleurs, les études FTIR ont mis en évidence la présence d'ions non-apatitiques après frittage tels que les HPO_4^{2-} non apatitiques ou les CO_3^{2-} labiles.

BY-NC-ND

L'apparition des ions HPO_4^{2-} non apatitiques dans le cas des composés initialement amorphes et leur augmentation dans le cas des poudres nanocristallines peut être attribuée à une réaction d'hydrolyse interne des phosphates (eq III.16) se produisant dans la couche hydratée des matériaux.

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^- \qquad (eq\ III.16)$$

Cette réaction d'hydrolyse avait déjà été démontrée lors du frittage à basse température d'apatites nanocristallines par Drouet *et al.*et par Rollin-Martinet [9,98]. Elle produit également des ions OH^-, ceci pouvant aussi expliquer l'augmentation de la quantité d'ions OH^- après frittage pour les composés nanocristallins CDHA, CDHA-PC, ANB et ANB-PC.

La perte des ions carbonate étant observée pendant le SPS, l'hypothèse suivante peut être proposée. Elles est basée sur la réaction chimique entre hydrogénophosphates et carbonates. En effet, en raison de l'acidité induite par les ions HPO_4^{2-} formés, les carbonates, qui sont instables dans un milieu acide, peuvent se décomposer en CO_2 selon la réaction (eq III.6), rappelée ci-dessous.

$$2\ HPO_4^{2-} + CO_3^{2-}{}_{(lab)} \rightarrow 2\ PO_4^{3-} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \qquad (eq\ III.6)$$

La proportion moins importante d'HPO_4^{2-} non apatitiques après le SPS dans le cas des matériaux carbonatés tend à confirmer l'hypothèse de la réaction (III.6). Cette décarbonatation serait donc précédée par l'hydrolyse interne du groupe PO_4^{3-} produisant les ions HPO_4^{2-} (eq III.16). La quantité d'ions HPO_4^{2-} apatitiques restant inchangée après SPS suggère que les ions hydrogénophosphate qui réagissent avec les carbonates (eq III.6) proviennent des environnements non apatitiques. Cela expliquerait également les importants écarts observés sur l'intensité relative de la bande HPO_4^{2-} non apatitique entre les matériaux carbonatés et non carbonatés après frittage, les HPO_4^{2-} non apatitiques étant moins nombreux en raison de la réaction de décomposition des carbonates dans les céramiques carbonatées. La réaction de décarbonatation se produit donc entre les ions **HPO_4^{2-} non apatitiques** et les ions **CO_3^{2-} labiles** principalement. Enfin il faut souligner que la décomposition des carbonates produit les ions PO_4^{3-} et l'eau nécessaire à la réaction d'hydrolyse interne conduisant à un cycle réactionnel représenté en Figure 84. Les ions carbonate sont alors les réactifs limitant dans ce système. Cependant, des ions HPO_4^{2-} et des ions CO_3^{2-} demeurant après frittage, les réactions ne sont que partielles.

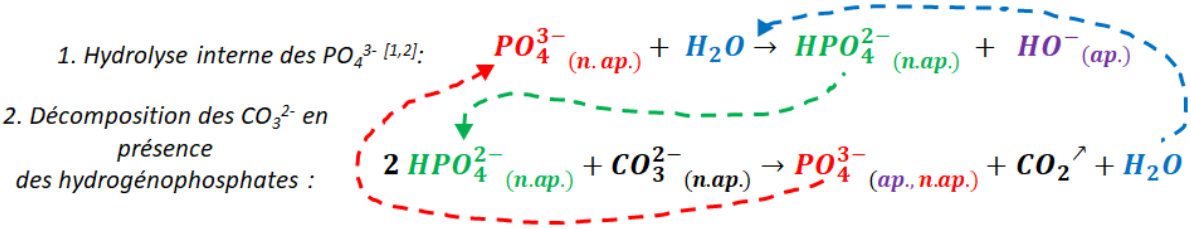


Figure 84 : Cycle réactionnel se produisant pendant la consolidation des phosphates de calcium carbonatés (amorphes ou cristallisés en apatites nanocristallines) par SPS à 150°C.

La présence d'environnements non-apatitiques après consolidation des poudres par SPS implique la présence d'une couche hydratée en surface des nanocristaux d'apatite où se trouveraient ces

BY-NC-ND

environnements. Cela signifie que le matériau finalement obtenu après SPS est composé de grains constitués d'un cœur cristallin en apatite carbonatée non stœchiométrique, entourés par une couche hydratée non-apatitique qui constituerait les joints de grains comme indiqué dans la représentation schématique de la céramique résultante (Figure 85).

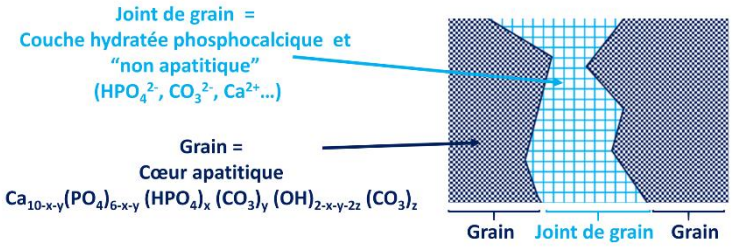


Figure 85 : Représentation schématique de la céramique obtenue après SPS

À partir de poudres phosphocalciques et carbonatées amorphes ou nanocristallines, le frittage à basse température (150°C) a ainsi permis de mettre en forme des céramiques de composition chimique très proche de celle de la partie minérale de l'os ($Ca_{10-x-z}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y-2z}(CO_3)_z$).

III.2.4.2.2. Processus de frittage

Les mécanismes mis en jeu lors de la consolidation par SPS à basse température ne peuvent être attribués aux processus classiques de diffusion et de croissance des grains se produisant lors du frittage conventionnel à haute température comme l'ont souligné Grossin *et al.* ainsi que Rollin-Martinet dans le cas du frittage d'apatites nanocristallines biomimétiques non carbonatées (ANB) à basse température par SPS [8,9]. Ils ont d'ailleurs mis en avant l'importance de la présence de la couche hydratée caractérisée par sa mobilité ionique élevée entourant le cœur cristallin des nanocristaux d'apatite. Cela explique notamment que le composé C0125T90 exempt de couche hydratée, ainsi que les composés C0125T60 et CDHA-PC qui présentent une couche hydratée peu importante ont peu ou pas fritté.

Les poudres de phosphate de calcium amorphes peuvent être assimilées à des grains phosphocalciques hydratés, les clusters étant entourés de 10 à 17% d'eau résiduelle dans les interstices de la structure de Posner (partie III.1.2, p.101). Cela implique une mobilité ionique élevée favorisant les réactions chimiques conduisant à la formation de grains avec un noyau cristallisant en apatite tandis que les couches hydratées environnantes des grains adjacents fusionnent pour former des joints de grains à très basse température pendant le SPS. Ce phénomène a précédemment été appelé "fusion cristalline" se produisant sous l'effet d'une charge appliquée [8,98].

Cette fusion cristalline a été décrite en bibliographie dans le chapitre I (p.35). Elle repose sur la forte mobilité ionique de la couche hydratée de surface des grains produisant alors la formation de liaisons ioniques fortes entre les cristaux. Cela entraine également la diffusion de matière basée sur des interactions entre les cristaux engendrant la croissance cristalline des nanocristaux [8,9,98]. Dans le cas des phosphates de calcium amorphes, des cristaux d'apatites carbonatés déficitaires en calcium croissent

BY-NC-ND

à l'intérieur des grains sphériques amorphes conduisant à des grains aciculaires nanométriques après SPS. Dans chaque cas, le phénomène de fusion cristalline s'accompagne de départ d'eau, ce qui n'est alors pas sans rappeler les mécanismes mis en jeu lors du « cold sintering process » de céramiques ferroélectriques en présence d'une fine couche d'eau [172,173].

Des essais complémentaires de frittage dans différentes conditions (frittage conventionnel et frittage sous charge) ont été menés pour mieux analyser les phénomènes de densification et cristallisation qui se produisent lors du SPS des poudres amorphes. La composition C0125T37 a été utilisée lors de ces essais.

III.2.4.2.3. Frittage conventionnel

Dans ce paragraphe, le retrait constaté lors du frittage SPS des composés amorphes notamment est comparé au retrait produit lors du traitement thermique du composé amorphe C0125T37 dans les conditions de frittage conventionnel, c'est-à-dire à la pression atmosphérique (1 bar).

Une étude dilatométrique est réalisée sur 300 mg de l'échantillon C0125T37 mis en forme dans une matrice de diamètre 10 mm et compacté sous 62,5MPa. L'échantillon positionné dans le four du dilatomètre NETZSCH DIL402C est chauffé dans les mêmes conditions que pour les analyses thermiques ATG/ATD/SM (III.1.2, p.101) à 10°C.min^{-1} jusqu'à 1200°C sous flux d'argon (40 mL.min^{-1}). La sonde de l'appareil applique une force de 25 cN sur l'échantillon. La Figure 86 présente la courbe dilatométrique obtenue. Le retrait le plus important est observé entre 30 et 400°C.

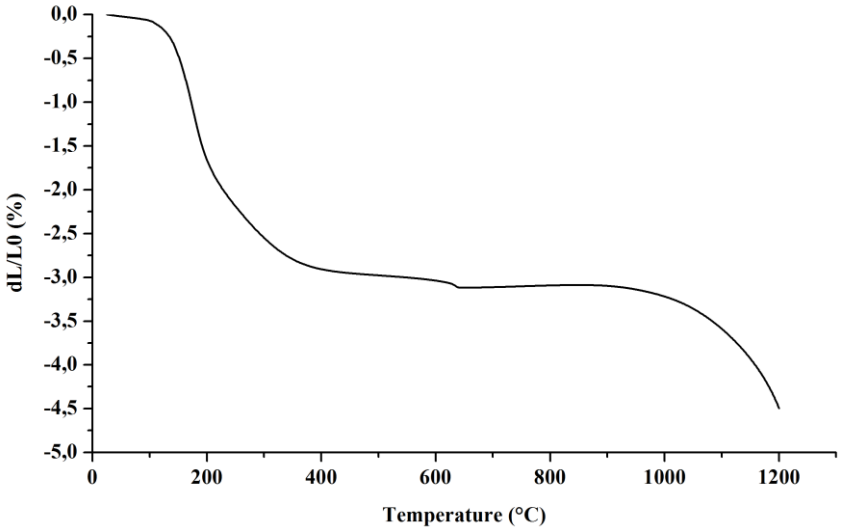


Figure 86 : Courbe dilatométrique de la poudre amorphe C0125T37, réalisée sous argon

Ce retrait, corrélé aux observations thermogravimétriques présentées en début de ce chapitre (III.1.2, p.101), peut être attribué aux départs d'eau. Ces départs d'eau favorisent le réarrangement granulaire du matériau. Ce retrait (3% linéaire) peut être assimilé à celui qui intervient également lors de la consolidation SPS (environ 15% volumique, Figure 56) des poudres amorphes.

BY-NC-ND

Entre 625 et 640°C, un retrait rapide, mis en évidence sur la Figure 87, est observé. D'après l'étude du comportement thermique des poudres (III.1.1.2, p.98), se produit à cette température la cristallisation exothermique de la phase amorphe en apatite et phosphate tricalcique. Cette cristallisation ne s'accompagne ici que d'une très faible densification puisque le retrait linéaire observé est inférieur à 0,2%. Globalement, le retrait total enregistré à 650°C (environ 3,2%) est bien moindre que celui observé à 130°C lors du SPS de la poudre (environ 15% de densification soit un retrait linéaire de 5%). La perte d'eau et la cristallisation des phosphates de calcium amorphes (ou l'augmentation de la cristallinité des apatites) ne permettent donc pas d'expliquer à elles seules l'important retrait observé pendant le SPS.

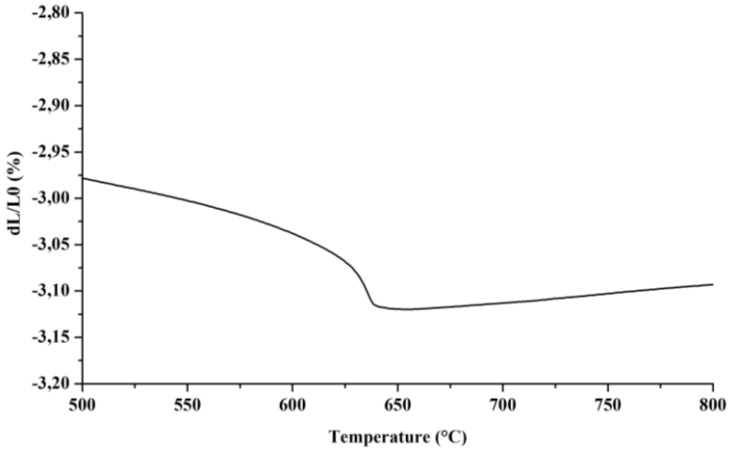


Figure 87 : Zoom entre 500 et 800°C de la courbe dilatométrique la poudre amorphe C0125T37

Enfin, le retrait enregistré au-delà de 900°C sur la Figure 86 correspond au début de frittage conventionnel de la céramique.

Ces deux retraits attribués aux départ d'eau et à la cristallisation ne s'accompagnant pas de consolidation, elle n'est entamée qu'en début de frittage après 900°C. La charge et/ou le courant appliqués sont des paramètres qui doivent impacter la consolidation des échantillons

III.2.4.2.4. Frittage sous charge (HP ou Hot Pressing)

Le frittage sous charge ou HP (Hot Pressing) de la poudre C0125T37 est réalisé dans cette partie afin de s'affranchir de la contribution du courant électrique du SPS pour n'étudier que l'influence de la pression mécanique lors de la consolidation à basse température de phosphates de calcium amorphes. Le four utilisé est un LPA Goliath (2000°C, 5 tonnes), ECM Technologies (La Physique Appliquée). La même méthode de préparation des échantillons est adoptée lors de cet essai que pour les essais de SPS : 300 mg de poudre sont introduits dans une matrice en graphite de diamètre 10 mm chemisée par une feuille de papyex®. La température est régulée au niveau des éléments chauffants sur la paroi interne du four, elle est fixée à 400°C. La montée en température est effectuée avec une rampe de 15°C/minute suivi d'un palier isotherme pendant 10 minutes. Une charge de 628 kg est appliquée à l'échantillon (soit 80 MPa environ) à 160 kg.min^{-1} au début du cycle de chauffe. A la fin de l'essai, la température et la

BY-NC-ND

charge sont abaissées progressivement. Le déplacement du piston appliquant la charge mécanique est mesuré lors de cet essai. La courbe de densification (Figure 88a) a pu être établie de la même facon que pour les essais SPS (III.2.1, p.116).

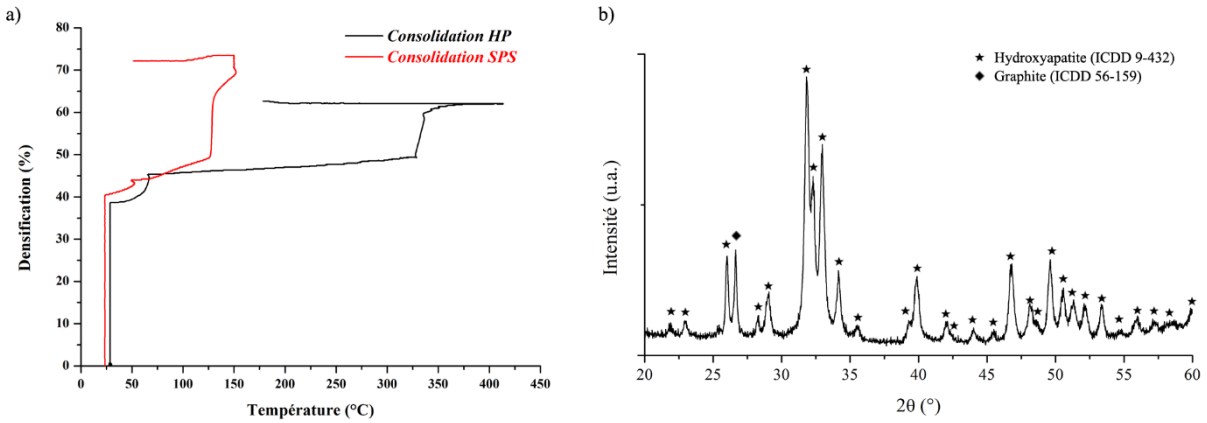


Figure 88 : Courbe de densification pendant la consolidation HP et SPS (a) et Diffractogramme des rayons X après HP (b) de l'échantillon C0125T37

Un saut de densification, similaire à ceux observé lors du SPS (Figure 56, p.116), apparaît vers 325°C. Cependant, le taux de densification final de la céramique C0125T37 n'est que de 63% après consolidation HP alors qu'il est de 71% lorsque ce composé est fritté par SPS. Cet échantillon est donc plus poreux et moins densifié comme en atteste l'image réalisée par microscopie MEB (Figure 89). Il présente également un plus fort grossissement des grains. Une analyse DRX (Figure 88b) permet de confirmer que la céramique est cristallisée en apatite comme après SPS. Le dosage des carbonates réalisé par spectroscopie FTIR a montré que 1,3% en masse de carbonates étaient présents après le traitement HP contre 1,5% après SPS.

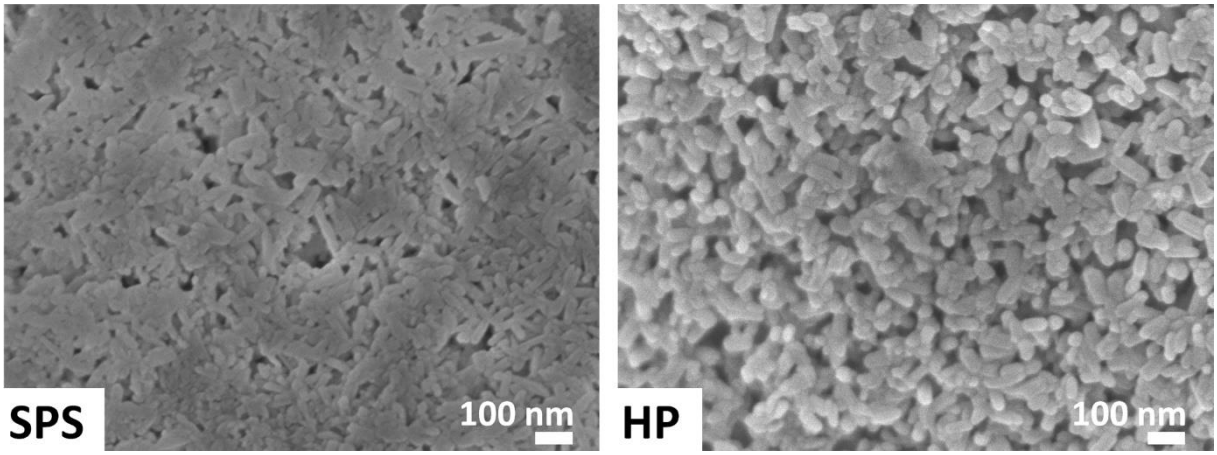


Figure 89 : Observations microscopiques des céramiques obtenues après SPS ou HP de la poudre C0125T37.

Cete étude montre que la pression appliquée est l'un des paramètres clefs permettant la densification à basse température des échantillons. Néanmoins, si les résultats obtenus sont proches de ceux obtenus par SPS à 150°C, la plus faible densification (écart de 8%) indique que l'échantillon C0125T37 n'a été qu'en partie consolidé par HP sous la même charge que celle appliquée par SPS. Cette

BY-NC-ND

différence est certainement liée au système de chauffage différent entre le HP et le SPS. L'application de pulses de courant doit favoriser la mobilité ionique des espèces labiles ou présentes dans la couche hydratée de surface des grains et permettre d'accroître le phénomène de « fusion cristalline » responsable de la densification.

III.2.5. Evaluation de la résistance mécanique

Dans le but de tester la résistance mécanique des céramiques d'apatites phosphocalciques carbonatées consolidées, des essais de flexion sont réalisés. Afin d'avoir un point de comparaison, la méthode choisie pour mesurer la résistance à la rupture est la même que celle utilisée lors des travaux de thèse de Rollin-Martinet dans le cas d'apatites nanocristallines biomimétiques consolidées par SPS à basse température [9]. La méthode de flexion biaxiale est choisie plutôt que des mesures de flexion 3 points ou 4 points car elle permet de mesurer la résistance à la rupture sur des échantillons sous forme de disques et non de barreaux. Cette méthode présente l'avantage de ne pas ajouter d'étape de découpe sur les échantillons consolidés par SPS évitant ainsi toute dégradation du matériau.

Le montage expérimental utilisé pour réaliser les essais (Figure 90a) est composé d'un anneau métallique servant de support à l'échantillon, d'un piston plat muni d'une bille à son sommet permettant de garantir l'alignement de celui-ci dans l'axe de la charge. Ce système nécessite des échantillons plans [198], les pastilles formées par SPS sont considérées comme planes en raison de la forte pression mécanique appliquée pendant le cycle de frittage [24].

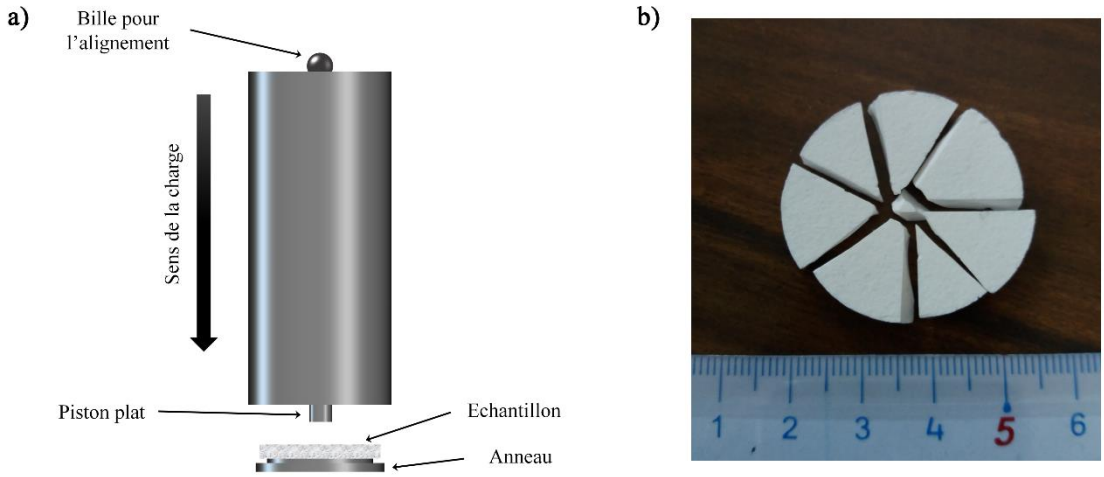


Figure 90 : Schéma du montage d'essai de résistance à la rupture en flexion biaxiale (a) et photographie d'un échantillon (C0125T37) après rupture lors d'un essai de flexion biaxiale (b)

Les essais sont menés sur la composition C0125T37 car bien que moins riche en carbonates que certaines des autres compositions (1,5% massique en carbonates après SPS), cette composition a été la mieux densifiée (taux de densification supérieur à 70%). Elle présente une microstructure sous forme de bâtonnets, est cristallisée en apatite et comporte en surface de ses cristallites une couche hydratée précédemment mise en évidence.

BY-NC-ND

Les mesures sont réalisées sur une série de 10 pastilles de diamètre 30,27 ± 0,03 mm et d'épaisseur 3,60 ± 0,47 mm pesant 6 g environ. Les rampes des cycles SPS de température et de pression ont été ajustées selon la Figure 91 afin de garantir une meilleure régulation des consignes pendant le traitement par SPS. La température fixée était de 150°C, pendant un palier de 10 minutes, la montée en température étant de 10°C.min^{-1}. La pression mécanique fixée à 80MPa, était appliquée en 5 minutes et maintenue en palier pendant 25 minutes et 30 secondes. D'autre part, la matrice en graphite a été légèrement modifiée afin que la régulation de température par le thermocouple soit réalisée proche du bord intérieur du canon de la matrice plutôt que sur le bord extérieur. Cela permet de prendre en compte les gradiants thermiques dans la matrice et de réguler la température au plus proche de la poudre.

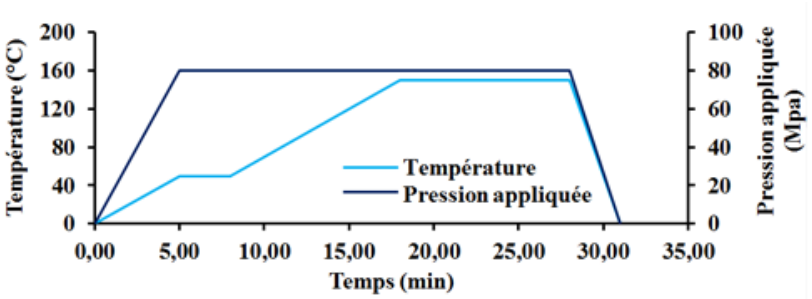


Figure 91 : Cycles de température et de pression du SPS pour produire des pastilles de grand diamètre (30 mm)

Les essais de flexion biaxiale sont réalisés à l'aide d'une machine d'essai mécanique universelle Instron (modèle 4466) en utilisant une cellule 500N. Les essais sont réalisés avec une vitesse de déplacement de la traverse de 0,1 mm.min^{-1}. L'essai est validé lorsque la rupture se produit sous la forme d'étoile, illustrée sur la Figure 90b.

La contrainte à la rupture σ_R (MPa) est calculée à l'aide de l'équation suivante [199] :

$$\sigma_R = \frac{3 \times F_R}{4\pi \times e^2} \times (Y - X) \quad \textit{(eq III.18)}$$

Avec :

F_R : la force appliquée lors de la rupture (kN),

e : l'épaisseur de l'échantillon (mm),

X et Y : deux coefficients définis par les formules :

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

ν : coefficient de Poisson (GPa), évalué à 0,25 pour les apatites nanocristallines[9].

A : diamètre de l'anneau support (mm) ; ici A = 25 mm,

B : diamètre du piston poussoir supérieur (mm) ; ici B = 5 mm,

BY-NC-ND

C : diamètre de l'échantillon (mm).

Les 5 essais validés lors des 10 tests de flexions bi-axiale ont permis de déterminer une valeur de la contrainte à la rupture de 18 ± 6 MPa. Ce résultat est légèrement inférieur à celui obtenu par S. Rollin-Martinet (soit 22 ± 11 MPa) pour des apatites nanocristallines biomimétiques frittées à 150°C par SPS denses à 74%. Le plus faible taux de densification du composé C0125T37 (71%) et donc sa plus importante porosité peut expliquer la valeur de σ_R légèrement plus faible que celle mesurée pour une apatite nanocristalline biomimétique consolidée dans des conditions similaires. De façon générale, il existe une relation exponentielle entre la contrainte mesurée pour un matériau et sa porosité (eq III.15) [200].

$$\sigma = \sigma_0 \times exp(-b \times p) \qquad (eq\ III.19)$$

Avec :

σ : la contrainte du matériau poreux (MPa)

σ_0 : la contrainte du matériau totalement dense (MPa)

b : une constante déterminée expérimentalement liée à la sensibilité à la porosité

p : la fraction de porosité

Cette différence pourrait également être due à l'introduction des carbonates dans le matériau. En effet, Merry *et al.* ont démontré que l'augmentation de la quantité de carbonates dans une apatite faisait chuter la résistance mécanique des apatites carbonatées. Dans le cas d'échantillons densifiés à 95% environ, ils ont obtenu une résistance à la rupture par flexion biaxiale de 64 MPa pour un taux de carbonates de la poudre initiale de 7,6% en masse contre 57 MPa pour une poudre enrichie en carbonates à 10,2% en masse [201]. Yao *et al.* montrent que pour des hydroxyapatites poreuses (entre 25% et 33% de porosité totale) obtenues par frittage conventionnel à haute température (1200°C), la résistance à la rupture mesurée en flexion 3 points, est comprise entre 18 et 26 MPa [202].

La valeur de résistance mécanique obtenue pour l'apatite carbonatée consolidée par SPS à 150°C est donc finalement relativement élevée.

BY-NC-ND

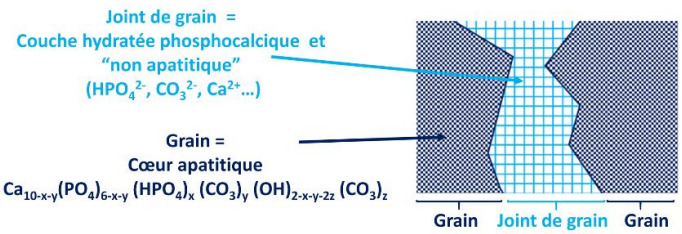
En résumé :

- Seuls les composés amorphes ou nanocristallins comportant une couche hydratée de surface importante ont été consolidés à basse température par SPS.
- Les céramiques obtenues par SPS à 150°C sont denses entre 60 et 85%.
- Les phosphates de calcium amorphes cristallisent en apatite pendant le frittage SPS et les apatites nanocristallines voient leur cristallinité et la taille de cristallites augmenter après SPS. Les nanocristaux formés sont allongés dans la direction cristallographique c.
- Les carbonates sont en partie conservés après SPS et se placent majoritairement dans les sites B de l'apatite, certains sont introduits en site A et le reste d'entre eux demeure labile.
- Une couche de surface phosphocalcique, hydratée et non apatitique est présente en surface des cristaux d'apatite carbonatée après SPS dans le cas des échantillons consolidés
- Les réactions suivantes se produisent pendant le frittage et entrainent d'une part la formation d'HPO_4^{2-} non apatitiques et d'autre part la décarbonatation partielle des matériaux :

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$$

$$2\,HPO_4{}^{2-} + CO_3{}^{2-} \rightarrow 2\,PO_4{}^{3-} + CO_2{}^{\uparrow} + H_2O^{\uparrow}$$

- Ces céramiques frittées ont de bonnes propriétés mécaniques en terme de résistance à la rupture (σ_R = 18 MPa pour la composition C0125T37).
- La consolidation est de type « fusion cristalline » : elle correspond à la cristallisation des phases non apatitiques (amorphe ou couche hydratée) accompagnée de diffusion de matière aux joints de grains.
- Les grains du matériau sont composés de nanocristaux en apatite carbonatée de formule $Ca_{10-x-z}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y-2z}(CO_3)_z$ constituant un cœur apatitique et sont entourés d'une couche de surface hydratée constituant le joint de grains :



BY-NC-ND

BY-NC-ND

Conclusion générale

BY-NC-ND

Conclusion générale

Ce travail avait pour but de synthétiser et de consolider à basse température des apatites carbonatées afin d'obtenir des céramiques cohésives de composition chimique et cristallinité proche de la phase minérale de l'os en vue d'une bioactivité accrue.

Les phosphates de calcium ont été préparés en voie liquide par précipitation. Une première méthode de carbonatation consiste à introduire les carbonates directement pendant la synthèse. Des phosphates de calcium carbonatés ont été synthétisées à différentes températures. La température de synthèse a permis d'influer sur la cristallinité des poudres : celle précipitée à 90°C est très bien cristallisée en apatite alors que celle obtenue à 60°C est faiblement cristallisée et un phosphate de calcium amorphe est obtenu à 37°C. Les poudres apatitiques sont constituées de nanocristaux anisotropes et sont de composition chimique générale, en négligeant les carbonates dans les sites A:

$$\mathbf{Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y} \qquad avec \qquad 0 \leq x, y \leq 2}$$

L'influence de la quantité de carbonates introduits lors de la synthèse de phosphate de calcium amorphe (à 37°C) a été étudiée. Au-delà du rapport molaire en réactifs C/P (carbone sur phosphore) égal à 0,25, soit une teneur massique en carbonate de la poudre supérieure à 5,9%, des cristaux d'apatites apparaissent à la surface des grains amorphes et de la calcite est détectée. Les poudres amorphes composées de grains sphériques sont constituées de clusters de type Posner de formule chimique :

$$\mathbf{Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y}, \mathit{n}H_2O \qquad avec \qquad 0 \leq x,y \leq 1}$$

où l'eau est piégée dans les interstices entre les clusters.

Une autre voie de carbonatation a été envisagée par échanges ioniques en surface de différentes poudres phosphocalciques : un phosphate de calcium amorphe (ACP), une apatite déficitaire en calcium (CDHA) et une apatite nanocristalline biomimétique (ANB). Les deux apatites ANB et CDHA présentent la particularité d'être constituées de nanocristaux dont le cœur est cristallisé en apatite et la surface est recouverte d'une couche hydratée phosphocalcique non apatitique, plus importante dans le cas de l'ANB. Les ions CO_3^{2-} ont été échangés avec les ions HPO_4^{2-} non apatitiques des poudres. Les carbonates ainsi introduits dans les poudres apatitiques CDHA et ANB sont présents dans la couche hydratée en surface des nanocristaux. La carbonatation de l'ACP s'est également effectuée en surface des sphères amorphes.

La stabilité thermique des poudres synthétisées a été étudiée. Toutes les poudres se déshydratent jusqu'à 400°C environ. Les phosphates de calcium amorphes perdent l'eau interstitielle entre les clusters et les apatites nanocristallines perdent l'eau de la couche hydratée qui est donc progressivement détruite.

BY-NC-ND

Les phosphates de calcium amorphes sont décarbonatés au-delà de 400°C, et les apatites sont décarbonatées au-delà de 600°C. Les phosphates de calcium amorphes (carbonatés ou non carbonatés) cristallisent entre 500°C et 700°C en composés biphasés (HA+CaO, HA+TCP ou TCP+CPP en fonction de leur rapport molaire initial Ca/P). Les apatites sont également décomposées en HA et oxyde de calcium à haute température lorsqu'elles sont carbonatées pendant la synthèse. En revanche, lorsqu'elles sont post-carbonatées, elles se décomposent en HA et β-TCP. Les apatites nanocristallines non carbonatées, quant à elles, se décomposent en β-TCP avec des traces de CPP au delà de 600°C.

Afin d'éviter ces multiples décompositions s'opérant à haute température, les poudres ont été consolidées à basse température par Spark Plasma Sintering (SPS) également appelé frittage flash, une méthode de frittage non conventionnel.

Les poudres bien cristallisées ne présentant pas de couche hydratée non apatitique de surface n'ont pas été consolidées à basse température au contraire des poudres amorphes ou possédant une couche hydratée superficielle suffisamment importante. La consolidation de ces céramiques s'est produite à des températures inférieures à 150°C. La consolidation des phosphates de calcium amorphes s'est accompagnée de leur cristallisation en apatite. Dans le cas des apatites nanocristallines, la taille des domaines cristallisés s'est accrue pendant le frittage. Ces céramiques produites sont faiblement cristallisées et les analyses chimiques révèlent la présence d'environnements non apatitiques constituant une couche hydratée en surface aux joints de grains des nanocristaux d'apatite.

L'application combinée de pulses de courant et d'une charge mécanique sont nécéssaires à la fois pour la consolidation et pour la cristallisation en apatite des composés amorphes à très basse température. Le courant électrique doit activer la mobilité des espèces ioniques dans la couche non apatitique en surface des grains qui forment ainsi les joints de grains cohésifs.

Si le rapport molaire Ca/P indique que la composition générale du matériau n'évolue pas, les ions OH^- (apatitiques) et HPO_4^{2-} (non-apatitiques) présents dans chaque matériau voient leur teneur augmenter dans le cas des poudres apatitiques et apparaissent dans le cas des poudres initialement amorphes. La réaction d'hydrolyse interne des phosphates, rappelée ci-dessous, déjà évoquée dans de précédents travaux [9,98] peut expliquer la part importante de ces ions. Dans ce cas, les ions PO_4^{3-} qui réagissent sont principalement non apatitiques mais ils peuvent être apatitiques si ceux-ci se trouvent à l'interface entre le cœur cristallisé et la couche hydratée.

$$\boldsymbol{PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^-}$$

Le frittage des poudres carbonatées met également en avant une perte de carbonates malgré la faible température de frittage. La réaction qui expliquerait ces départs est une réaction entre les CO_3^{2-} et les HPO_4^{2-} nouvellement formés lors de l'hydrolyse interne des PO_4^{3-}. Dans ce cas également, ce sont les ions labiles (ou non apatitiques) qui réagissent entre eux ; bien que les carbonates dans les sites A et les sites B en bordure des cristallites puissent également réagir.

BY-NC-ND

$$2\,HPO_4^{2-} + CO_3^{2-} \rightarrow 2\,PO_4^{3-} + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

En conclusion, la carbonatation des poudres a pû être effectuée de deux facons différentes : directement pendant la synthèse ou bien par échanges ioniques post-synthèse. Les ions CO_3^{2-} sont introduits dans les céramiques d'apatite consolidées jusqu'à 3% en masse environ, l'échantillon contenant 4,8% de carbonate comprend également des traces de calcite. Ces ions carbonate sont substitués préférentiellement en sites B de l'apatite mais ils sont également présents dans les sites A et certains sont labiles. Les céramiques ainsi produites sont composées de grains constitués d'un cœur cristallisé en apatite dont la formule est rappelée ci-dessous et entourés d'une couche de surface hydratée permettant grâce à de fortes interactions ioniques de tenir le rôle de joint de grains et d'assurer la forte cohésion du matériau.

$$\mathbf{Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y-2z}(CO_3)_z} \quad \textbf{avec} \quad \mathbf{0 \leq x, y \leq 2 \text{ et } 0 \leq z \leq 1}$$

Les céramiques obtenues par cette méthode sont denses entre 60% pour les plus carbonatées et 85%, en l'absence de carbonates. Les échantillons consolidés sont composés de grains allongés avec une orientation préférentielle dans le plan perpendiculaire au sens d'application de la charge. La résistance à la rupture a été évaluée à 18 MPa environ pour un matériau apatitique comportant 1,5% de carbonates et dense à 71%. Cette valeur, proche de celles obtenues pour une HA frittée à haute température, présentant des porosités semblables, est donc élevée.

La composition chimique et la cristallinité des céramiques réalisées sont proches de celles de la phase minérale osseuse, les performances biologiques dont la biorésorbabilité de ces biomatériaux seraient donc améliorées. La possibilité de faire varier le taux de CO_3^{2-} introduit dans le matériau doit permettre de moduler sa résorbabilité ultérieure. Ces céramiques sont donc prometteuses pour le développement d'une nouvelle génération de biocéramiques phosphocalciques ayant une ostéointégration améliorée et favorisant la régénération osseuse.

BY-NC-ND

Références bibliographiques

BY-NC-ND

Références bibliographiques

[1] R. Legros, N. Balmain, G. Bonel, Structure and composition of the mineral phase of periosteal bone, J. Chem. Res. Synop. (1986) 8–9.

[2] J.P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite Ca10−x(PO4)6−x(CO3)x(OH)2−x−2y(CO3)y ceramics with controlled composition, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 139–147. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.009.

[3] J.-P. Lafon, Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées, Thèse, Université de Limoges, 2004.

[4] G. Daculsi, J. Menanteau, L.M. Kerebel, D. Mitre, Length and shape of enamel crystals, Calcif. Tissue Int. 36 (1984) 550–555.

[5] D. Eichert, C. Drouet, H. Sfihi, C. Rey, C. Combes, Nanocrystalline Apatite-Based Biomaterials: Synthesis, Processing and Characterization, in: Biomater. Res. Adv., Nova Science Publishers, 2007.

[6] C. Rey, J. Lian, M. Grynpas, F. Shapiro, L. Zylberberg, M.J. Glimcher, Non-Apatitic Environments in Bone Mineral: FT-IR Detection, Biological Properties and Changes in Several Disease States, Connect. Tissue Res. 21 (1989) 267–273. doi:10.3109/03008208909050016.

[7] C. Drouet, C. Largeot, G. Raimbeaux, C. Estournès, G. Dechambre, C. Combes, C. Rey, Bioceramics: Spark Plasma Sintering (SPS) of Calcium Phosphates, Adv. Sci. Technol. 49 (2006) 45–50. doi:10.4028/www.scientific.net/AST.49.45.

[8] D. Grossin, S. Rollin-Martinet, C. Estournès, F. Rossignol, E. Champion, C. Combes, C. Rey, C. Geoffroy, C. Drouet, Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects, Acta Biomater. 6 (2010) 577–585. doi:10.1016/j.actbio.2009.08.021.

[9] S. Rollin-Martinet, Développement de nouvelles biocéramiques par consolidation à basse température d'apatites nanocristallines bionimétiques, thesis, Université de Limoges, 2011.

[10] W.F. De Jong, La substance minérale dans les os, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 45 (1926) 445–448.

[11] R.Z. LeGeros, Calcium Phosphate-Based Osteoinductive Materials, Chem. Rev. 108 (2008) 4742–4753.

[12] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I.R. Dickson, M.J. Glimcher, The carbonate environment in bone mineral: A resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study, Calcif. Tissue Int. 45 (1989) 157–164. doi:10.1007/BF02556059.

[13] C. Rey, M. Shimizu, B. Collins, M.J. Glimcher, Resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ions in the early deposits of a solid phase of calcium-phosphate in bone and enamel, and their evolution with age. I: Investigations in thev 4 PO4 domain, Calcif. Tissue Int. 46 (1990) 384–394. doi:10.1007/BF02554969.

[14] C. Rey, V. Renugopalakrishman, B. Collins, M.J. Glimcher, Fourier transform infrared spectroscopic study of the carbonate ions in bone mineral during aging, Calcif. Tissue Int. 49 (1991) 251–258. doi:10.1007/BF02556214.

[15] C. Rey, V. Renugopalakrishnan, M. Shimizu, B. Collins, M.J. Glimcher, A resolution-enhanced Fourier Transform Infrared spectroscopic study of the environment of the CO3 2- ion in the mineral phase of enamel during its formation and maturation, Calcif. Tissue Int. 49 (1991) 259–268. doi:10.1007/BF02556215.

[16] A.L. Boskey, N.P. Camacho, R. Mendelsohn, S.B. Doty, I. Binderman, FT-IR microscopic mappings of early mineralization in chick limb bud mesenchymal cell cultures, Calcif. Tissue Int. 51 (1992) 443–448. doi:10.1007/BF00296678.

BY-NC-ND

[17] C. Combes, S. Cazalbou, C. Rey, Apatite Biominerals, Minerals. 6 (2016) 34. doi:10.3390/min6020034.

[18] R. Legros, N. Balmain, G. Bonel, Age-related changes in mineral of rat and bovine cortical bone, Calcif. Tissue Int. 41 (1987) 137–144. doi:10.1007/BF02563793.

[19] S. Cazalbou, C. Combes, D. Eichert, C. Rey, Adaptative physico-chemistry of bio-related calcium phosphates, J. Mater. Chem. 14 (2004) 2148–2153. doi:10.1039/B401318B.

[20] M. Vallet-Regi, J. Gonzales-Calbet, Calcium phosphates as substitution of bone tissues, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 1–31. doi:doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.07.001.

[21] G.V. Iyengar, L. Tandon, Minor and trace elements in human bones and teeth, International Atomic Energy Agency, 1999.

[22] P. Hernigou, Y. Homma, Tissue bioengineering in orthopedics, Clin. Cases Miner. Bone Metab. Off. J. Ital. Soc. Osteoporos. Miner. Metab. Skelet. Dis. 9 (2012) 21–23.

[23] D. Donati, C. Zolezzi, P. Tomba, A. Viganò, Bone grafting: historical and conceptual review, starting with an old manuscript by Vittorio Putti, Acta Orthop. 78 (2007) 19–25. doi:10.1080/17453670610013376.

[24] P. Hernigou, Bone transplantation and tissue engineering. Part II: bone graft and osteogenesis in the seventeenth, eighteenth and nineteenth centuries (Duhamel, Haller, Ollier and MacEwen), Int. Orthop. 39 (2015) 193–204. doi:10.1007/s00264-014-2578-5.

[25] S.V. Dorozhkin, A detailed history of calcium orthophosphates from 1770s till 1950, 33 (2013) 3085–3110.

[26] L.L. Hench, J. Wilson, Bioceramics, MRS Bull. 16 (1991) 62–74. doi:10.1557/S0883769400056086.

[27] L.L. Hench, Bioceramics: From Concept to Clinic, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1487–1510. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.

[28] F.H. Albee, Studies in bone growth, Ann. Surg. 71 (1920) 32–39.

[29] P.W. Brown, Phase Relationships in the Ternary System CaO─P2O5─H2O at 25°C, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 17–22. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb05435.x.

[30] J.R. Van Wazer, Phosphorus and its compounds., New York, 1958. http://hdl.handle.net/2027/uc1.b4112109.

[31] J.C. Elliott, ed., Chapter 1 - General Chemistry of the Calcium Orthophosphates, in: Stud. Inorg. Chem., Elsevier, 1994: pp. 1–62.

[32] S.V. Dorozhkin, Calcium Orthophosphate Cements and Concretes, Materials. 2 (2009) 221–291. doi:10.3390/ma2010221.

[33] S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates, J. Mater. Sci. 42 (2007) 1061–1095. doi:10.1007/s10853-006-1467-8.

[34] R. Schmidt, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques: applications en médecine et biotechnologie, PPUR presses polytechniques, 1999.

[35] M. Bohner, Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements, Injury. 31 (2000) D37–D47. doi:10.1016/S0020-1383(00)80022-4.

[36] D.G. Nelson, The influence of carbonate on the atomic structure and reactivity of hydroxyapatite, J. Dent. Res. 60 Spec No C (1981) 1621–1629. doi:10.1177/0022034581060003S1201.

[37] Y. Doi, T. Shibutani, Y. Moriwaki, T. Kajimoto, Y. Iwayama, Sintered carbonate apatites as bioresorbable bone substitutes, J. Biomed. Mater. Res. 39 (1998) 603–610. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(19980315)39:4<603::AID-JBM15>3.0.CO;2-7.

BY-NC-ND

[38] S. Raynaud, E. Champion, J.P. Lafon, D. Bernache-Assollant, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics, Biomaterials. 23 (2002) 1081–1089.

[39] S.R. Radin, P. Ducheyne, The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on in vitro behavior. II. Precipitation, J. Biomed. Mater. Res. 27 (1993) 35–45. doi:10.1002/jbm.820270106.

[40] J.C. Elliott, ed., Chapter 2 - Fluorapatite and Chlorapatite, in: Stud. Inorg. Chem., Elsevier, 1994: pp. 63–110.

[41] E. Béchade, Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de Conduction Ionique., Université de Limoges, 2008.

[42] J.C. Merry, Preparation and characterisation of carbonate hydroxyapatite, Queen Mary and Westfield college, 2000.

[43] R.Z. LeGeros, Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates, Clin. Orthop. (2002) 81–98.

[44] R.Z. LeGeros, O.R. Trautz, E. Klein, J.P. LeGeros, Two types of carbonate substitution in the apatite structure, Experientia. 25 (1968) 5–7. doi:10.1007/BF01903856.

[45] G. Bonel, Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites - 1 - Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des apatites carbonatées du type A., Ann. Chim. 7 (1972) 65–88.

[46] R.Z. LeGeros, Effect of Carbonate on the Lattice Parameters of Apatite, Nature. 206 (1965) 403–404. doi:10.1038/206403a0.

[47] J.C. Elliott, Space group and lattice constants of $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$, J. Appl. Crystallogr. 13 (1980) 618–621. doi:10.1107/S0021889880012927.

[48] J.C. Elliott, ed., Chapter 4 - Mineral, Synthetic and Biological Carbonate Apatites, in: Stud. Inorg. Chem., Elsevier, 1994: pp. 191–304.

[49] J.C. Labarthe, G. Bonel, G. Montel, Sur la structure et les proprités des apatites carbonatées de type B phospho-calciques, Ann. Chim. 8 (1973) 289–301.

[50] M. Vignoles-Montrejaud, Contribution à l'étude des apatites carbonatées de type B, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1984.

[51] E. Landi, G. Celotti, G. Logroscino, A. Tampieri, Carbonated hydroxyapatite as bone substitute, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 2931–2937. doi:10.1016/S0955-2219(03)00304-2.

[52] D. Tadic, F. Peters, M. Epple, Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites, Biomaterials. 23 (2002) 2553–2559. doi:10.1016/S0142-9612(01)00390-8.

[53] L.T. Bang, B.D. Long, R. Othman, Carbonate Hydroxyapatite and Silicon-Substituted Carbonate Hydroxyapatite: Synthesis, Mechanical Properties, and Solubility Evaluations, Sci. World J. 2014 (2014) e969876. doi:10.1155/2014/969876.

[54] Y.W. Gu, K.A. Khor, P. Cheang, Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite prepared by spark plasma sintering (SPS), Biomaterials. 25 (2004) 4127–4134. doi:10.1016/j.biomaterials.2003.11.030.

[55] A.J. Melville, J. Harrison, K.A. Gross, J.S. Forsythe, A.O. Trounson, R. Mollard, Mouse embryonic stem cell colonisation of carbonated apatite surfaces, Biomaterials. 27 (2006) 615–622. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.06.028.

[56] B.R. Adams, A. Mostafa, Z. Schwartz, B.D. Boyan, Osteoblast response to nanocrystalline calcium hydroxyapatite depends on carbonate content, J. Biomed. Mater. Res. A. 102 (2014) 3237–3242. doi:10.1002/jbm.a.34994.

BY-NC-ND

[57] I.Y. Pieters, N.M.F. Van den Vreken, H.A. Declercq, M.J. Cornelissen, R.M.H. Verbeeck, Carbonated apatites obtained by the hydrolysis of monetite: influence of carbonate content on adhesion and proliferation of MC3T3-E1 osteoblastic cells, Acta Biomater. 6 (2010) 1561–1568. doi:10.1016/j.actbio.2009.11.002.

[58] M.-M. Germaini, R. Detsch, A. Grünewald, A. Magnaudeix, F. Lalloué, A. Boccaccini, E. Champion, Osteoblast and osteoclast responses to A/B type carbonate-substituted hydroxyapatite ceramics for bone regeneration, Biomed. Mater. (2017). doi:10.1088/1748-605X/aa69c3.

[59] G. Spence, N. Patel, R. Brooks, N. Rushton, Carbonate substituted hydroxyapatite: resorption by osteoclasts modifies the osteoblastic response, J. Biomed. Mater. Res. A. 90 (2009) 217–224. doi:10.1002/jbm.a.32083.

[60] R. Detsch, D. Hagmeyer, M. Neumann, S. Schaefer, A. Vortkamp, M. Wuelling, G. Ziegler, M. Epple, The resorption of nanocrystalline calcium phosphates by osteoclast-like cells, Acta Biomater. 6 (2010) 3223–3233. doi:10.1016/j.actbio.2010.03.003.

[61] P. Habibovic, M.V. Juhl, S. Clyens, R. Martinetti, L. Dolcini, N. Theilgaard, C.A. van Blitterswijk, Comparison of two carbonated apatite ceramics in vivo, Acta Biomater. 6 (2010) 2219–2226. doi:10.1016/j.actbio.2009.11.028.

[62] D. Marković, V. Jokanović, B. Petrović, T. Perić, B. Vukomanović, The efficacy of hydrothermally obtained carbonated hydroxyapatite in healing alveolar bone defects in rats with or without corticosteroid treatment, Vojnosanit. Pregl. 71 (2014) 462–466.

[63] M. Rouahi, O. Gallet, E. Champion, J. Dentzer, P. Hardouin, K. Anselme, Influence of hydroxyapatite microstructure on human bone cell response, J. Biomed. Mater. Res. A. 78 (2006) 222–235. doi:10.1002/jbm.a.30682.

[64] A. Ito, K. Maekawa, S. Tsutsumi, F. Ikazaki, T. Tateishi, Solubility product of OH-carbonated hydroxyapatite, J. Biomed. Mater. Res. 36 (1997) 522–528. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(19970915)36:4<522::AID-JBM10>3.0.CO;2-C.

[65] Y. Suetsugu, J. Tanaka, Crystal growth of carbonate apatite using a CaCO3 flux, J. Mater. Sci. Mater. Med. 10 (1999) 561–566. doi:10.1023/A:1008972432076.

[66] E.G. Nordström, K.H. Karlsson, Carbonate-doped hydroxyapatite, J. Mater. Sci. Mater. Med. 1 (1990) 182–184. doi:10.1007/BF00700880.

[67] C. Vignoles, Contribution à l'étude de l'influence des ions alcalins sur la carbonatation dans les sites de type B des apatites phosphocalciques., Université Paul Sabatier (Toulouse), 1973.

[68] J. Barralet, S. Best, W. Bonfield, Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite: An investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration, J. Biomed. Mater. Res. 41 (1998) 79–86. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199807)41:1<79::AID-JBM10>3.0.CO;2-C.

[69] D.G. Nelson, J.D. Featherstone, Preparation, analysis, and characterization of carbonated apatites, Calcif. Tissue Int. 34 Suppl 2 (1982) S69-81.

[70] A. Barroug, C. Rey, J.. Trombe, Precipitation and Formation Mechanism of Type AB Carbonate Apatites Analogous to Dental Enamel, Adv. Mater. Reserch. 1 (1994) 147–154. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1-2.147.

[71] A. Anwar, M.N. Asghar, Q. Kanwal, M. Kazmi, A. Sadiqa, Low temperature synthesis and characterization of carbonated hydroxyapatite nanocrystals, J. Mol. Struct. 1117 (2016) 283–286. doi:10.1016/j.molstruc.2016.03.061.

[72] I.R. Gibson, W. Bonfield, Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite, J. Biomed. Mater. Res. 59 (2002) 697–708. doi:10.1002/jbm.10044.

BY-NC-ND

[73] P. Layrolle, A. Ito, T. Tateishi, Sol-Gel Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate and Sintering into Microporous Hydroxyapatite Bioceramics, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1421–1428. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02499.x.

[74] N. Vargas-Becerril, L. Téllez-Jurado, J. Reyes-Gasga, M.A. Alvarez-Perez, L.M. Rodríguez-Lorenzo, Synthesis of nanosized carbonated apatite by a modified Pechini method: hydroxyapatite nucleation from a polymeric matrix, J. Sol-Gel Sci. Technol. 72 (2014) 571–580. doi:10.1007/s10971-014-3478-2.

[75] A.H. Rajabi-Zamani, A. Behnamghader, A. Kazemzadeh, Synthesis of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite powder via nonalkoxide sol–gel method, Mater. Sci. Eng. C. 28 (2008) 1326–1329. doi:10.1016/j.msec.2008.02.001.

[76] E.A.P. De Maeyer, R.M.H. Verbeeck, D.E. Naessens, Optimalization of the preparation of Na+- and CO2-3 -containing hydroxyapatite by the hydrolysis of monetite, J. Cryst. Growth. 135 (1994) 539–547. doi:10.1016/0022-0248(94)90145-7.

[77] A. Ito, S. Nakamura, H. Aoki, M. Akao, K. Teraoka, S. Tsutsumi, K. Onuma, T. Tateishi, Hydrothermal growth of carbonate-containing hydroxyapatite single crystals, J. Cryst. Growth. 163 (1996) 311–317. doi:10.1016/0022-0248(95)00955-8.

[78] F. Ren, Y. Leng, Y. Ding, K. Wang, Hydrothermal growth of biomimetic carbonated apatite nanoparticles with tunable size, morphology and ultrastructure, CrystEngComm. 15 (2013) 2137–2146. doi:10.1039/C3CE26884E.

[79] C. Xue, Y. Chen, Y. Huang, P. Zhu, Hydrothermal Synthesis and Biocompatibility Study of Highly Crystalline Carbonated Hydroxyapatite Nanorods, Nanoscale Res. Lett. 10 (2015) 316. doi:10.1186/s11671-015-1018-9.

[80] W.L. Suchanek, P. Shuk, K. Byrappa, R.E. Riman, K.S. TenHuisen, V.F. Janas, Mechanochemical-hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature, Biomaterials. 23 (2002) 699–710.

[81] T.S.S. Kumar, I. Manjubala, J. Gunasekaran, Synthesis of carbonated calcium phosphate ceramics using microwave irradiation, Biomaterials. 21 (2000) 1623–1629.

[82] W.Y. Zhou, M. Wang, W.L. Cheung, B.C. Guo, D.M. Jia, Synthesis of carbonated hydroxyapatite nanospheres through nanoemulsion, J. Mater. Sci. Mater. Med. 19 (2007) 103–110. doi:10.1007/s10856-007-3156-9.

[83] C.C. Kee, H. Ismail, A.F. Mohd Noor, Effect of Synthesis Technique and Carbonate Content on the Crystallinity and Morphology of Carbonated Hydroxyapatite, J. Mater. Sci. Technol. 29 (2013) 761–764. doi:10.1016/j.jmst.2013.05.016.

[84] M. Vignoles, G. Bonel, D.W. Holcomb, R.A. Young, Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions, Calcif. Tissue Int. 43 (1988) 33–40. doi:10.1007/BF02555165.

[85] J.C. Elliott, ed., Chapter 3 - Hydroxyapatite and Nonstoichiometric Apatites, in: Stud. Inorg. Chem., Elsevier, 1994: pp. 111–189.

[86] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders, Biomaterials. 23 (2002) 1065–1072. doi:10.1016/S0142-9612(01)00218-6.

[87] R.Z. LeGeros, G. Bonel, R. Legros, Types of “H2O” in human enamel and in precipitated apatites, Calcif. Tissue Res. 26 (1978) 111–118. doi:10.1007/BF02013245.

[88] S. Raynaud, Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite - phosphate tricalcique, Université de Limoges, 1999.

[89] A.K. Lynn, W. Bonfield, A novel method for the simultaneous, titrant-free control of pH and calcium phosphate mass yield, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 202–207. doi:10.1021/ar040234d.

BY-NC-ND

[90] F.C.M. Driessens, R.M.H. Verbeeck, P. Kiekens, Mechanism of Substitution in Carbonated Apatites, Z. Für Anorg. Allg. Chem. 504 (1983) 195–200. doi:10.1002/zaac.19835040925.

[91] Y. Doi, T. Koda, M. Adachi, N. Wakamatsu, T. Goto, H. Kamemizu, Y. Moriwaki, Y. Suwa, Pyrolysis-gas chromatography of carbonate apatites used for sintering, J. Biomed. Mater. Res. 29 (1995) 1451–1457. doi:10.1002/jbm.820291117.

[92] J.P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, R. Gibert, A.M. Danna, Termal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites, J. Therm. Anal. Calorim. 72 (2003) 1127–1134. doi:10.1023/A:1025036214044.

[93] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering, Biomaterials. 23 (2002) 1073–1080. doi:10.1016/S0142-9612(01)00219-8.

[94] R. Legros, C. Godinot, L. Torres, J. Mathieu, G. Bonel, Sur la stabilité thermique des carbonates du tissu osseux, J. Biol. Buccale. 10 (1982) 3–9.

[95] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, D. Grossin, Bioactive ceramics: Physical chemistry, in: Compr. Biomater., 2011: pp. 187–221.

[96] N. Vandecandelaere, Élaboration et caractérisation de biomatériaux osseux innovants à base d'apatites phospho-calciques dopées, thesis, Université Paul Sabatier (Toulouse), 2012.

[97] N. Vandecandelaere, C. Rey, C. Drouet, Biomimetic apatite-based biomaterials: on the critical impact of synthesis and post-synthesis parameters, J. Mater. Sci. Mater. Med. 23 (2012) 2593–2606. doi:10.1007/s10856-012-4719-y.

[98] C. Drouet, F. Bosc, M. Banu, C. Largeot, C. Combes, G. Dechambre, C. Estournès, G. Raimbeaux, C. Rey, Nanocrystalline apatites: From powders to biomaterials, Powder Technol. 190 (2009) 118–122. doi:10.1016/j.powtec.2008.04.041.

[99] A. Lebugle, E. Zahidi, G. Bonel, Effect of structure and composition on the thermal decomposition of calcium phosphates (Ca/P = 1.33), React. Solids. 2 (1986) 151–161. doi:10.1016/0168-7336(86)80071-7.

[100] F. Dabbarh, A. Lebugle, A. Taitai, M. Bennani, Influence du séchage sur la composition de phosphates de calcium carbonatés, analogues osseux, Ann. Chim. Sci. Matér. 25 (2000) 339–348. doi:10.1016/S0151-9107(00)80009-4.

[101] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, H. Sfihi, A. Barroug, Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials, Mater. Sci. Eng. C. 27 (2007) 198–205. doi:10.1016/j.msec.2006.05.015.

[102] S. Ouizat, A. Barroug, A. Legrouri, C. Rey, Adsorption of bovine serum albumin on poorly crystalline apatite: influence of maturation, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 2279–2289. doi:10.1016/S0025-5408(00)00167-7.

[103] S. Cazalbou, D. Eichert, X. Ranz, C. Drouet, C. Combes, M.F. Harmand, C. Rey, Ion exchanges in apatites for biomedical application, J. Mater. Sci. Mater. Med. 16 (2005) 405–409. doi:10.1007/s10856-005-6979-2.

[104] D. Eichert, C. Combes, C. Drouet, C. Rey, Formation and evolution of hydrated surface layers of apatites, Key Eng. Mater. 284–286 (2005) 3–6.

[105] C. Drouet, M.-T. Carayon, C. Combes, C. Rey, Surface enrichment of biomimetic apatites with biologically-active ions Mg2+ and Sr2+: A preamble to the activation of bone repair materials, Mater. Sci. Eng. C. 28 (2008) 1544–1550. doi:10.1016/j.msec.2008.04.011.

[106] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, S. Cazalbou, D. Grossin, F. Brouillet, S. Sarda, Surface properties of biomimetic nanocrystalline apatites; applications in biomaterials, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 60 (2014) 63–73. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2014.09.005.

BY-NC-ND

[107] H. Autefage, F. Briand-Mésange, S. Cazalbou, C. Drouet, D. Fourmy, S. Gonçalvès, J.-P. Salles, C. Combes, P. Swider, C. Rey, Adsorption and release of BMP-2 on nanocrystalline apatite-coated and uncoated hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate porous ceramics, J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. 91B (2009) 706–715. doi:10.1002/jbm.b.31447.

[108] S. Cazalbou, D. Eichert, C. Drouet, C. Combes, C. Rey, Minéralisations biologiques à base de phosphate de calcium, Comptes Rendus Palevol. 3 (2004) 563–572.

[109] S. Cazalbou, C. Combes, D. Eichert, C. Rey, M.J. Glimcher, Poorly crystalline apatites: evolution and maturation in vitro and in vivo, J. Bone Miner. Metab. 22 (2004) 310–317. doi:10.1007/s00774-004-0488-0.

[110] M. Banu, Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments, Toulouse, Institut National Polytechnique, 2005.

[111] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, A. Lebugle, H. Sfihi, A. Barroug, Nanocrystalline apatites in biological systems: characterisation, structure and properties, Mater. Werkst. 38 (2007) 996–1002. doi:10.1002/mawe.200700229.

[112] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, H. Sfihi, Chemical Diversity of Apatites, Adv. Sci. Technol. 49 (2006) 27–36. doi:10.4028/www.scientific.net/AST.49.27.

[113] A. Mortier, J. Lemaitre, P.G. Rouxhet, Temperature-programmed characterization of synthetic calcium-deficient phosphate apatites, Thermochim. Acta. 143 (1989) 265–282. doi:10.1016/0040-6031(89)85065-8.

[114] AFNOR ISO 13779-3 : 2008, Implants chirurgicaux – hydroxyapatite – Partie 3 : Analyse chimique et caractérisation de la cristallinité et de la pureté de phase, (2008).

[115] C. Combes, C. Rey, Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials, Acta Biomater. 6 (2010) 3362–3378. doi:10.1016/j.actbio.2010.02.017.

[116] P. Layrolle, A. Lebugle, Characterization and Reactivity of Nanosized Calcium Phosphates Prepared in Anhydrous Ethanol, Chem. Mater. 6 (1994) 1996–2004. doi:10.1021/cm00047a019.

[117] J.C. Heughebaert, G. Montel, Conversion of amorphous tricalcium phosphate into apatitic tricalcium phosphate, Calcif. Tissue Int. 34 Suppl 2 (1982) S103-108.

[118] U. Gbureck, J.E. Barralet, L. Radu, H.G. Klinger, R. Thull, Amorphous α-Tricalcium Phosphate: Preparation and Aqueous Setting Reaction, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 1126–1132. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01126.x.

[119] A. Rodrigues, A. Lebugle, Behavior in Wet Atmosphere of an Amorphous Calcium Phosphate with an Atomic Ca/P Ratio of 1.33, J. Solid State Chem. 148 (1999) 308–315. doi:10.1006/jssc.1999.8452.

[120] C. Holt, M.N. Wahlgren, T. Drakenberg, Ability of a β-casein phosphopeptide to modulate the precipitation of calcium phosphate by forming amorphous dicalcium phosphate nanoclusters, Biochem. J. 314 (1996) 1035–1039. doi:10.1042/bj3141035.

[121] S.V. Dorozhkin, Amorphous calcium (ortho)phosphates, Acta Biomater. 6 (2010) 4457–4475.

[122] R.W. Fawcett, A radial distribution function analysis of an amorphous calcium phosphate with calcium to phosphorus molar ratio of 1.42, Calcif. Tissue Res. 13 (1973) 319–325. doi:10.1007/BF02015422.

[123] F. Betts, A.S. Posner, An X-ray radial distribution study of amorphous calcium phosphate, Mater. Res. Bull. 9 (1974) 353–360. doi:10.1016/0025-5408(74)90087-7.

[124] E.D. Eanes, L. Powers, J.L. Costa, Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) studies on calcium in crystalline and amorphous solids of biological interest, Cell Calcium. 2 (1981) 251–262. doi:10.1016/0143-4160(81)90040-3.

BY-NC-ND

[125] C. Holt, D.W.L. Hukins, Structural analysis of the environment of calcium ions in crystalline and amorphous calcium phosphates by X-ray absorption spectroscopy and a hypothesis concerning the biological function of the casein micelle, Int. Dairy J. 1 (1991) 151–165. doi:10.1016/0958-6946(91)90008-V.

[126] F. Betts, N.C. Blumenthal, A.S. Posner, G.L. Becker, A.L. Lehninger, Atomic structure of intracellular amorphous calcium phosphate deposits., Proc. Natl. Acad. Sci. 72 (1975) 2088–2090. doi:10.1073/pnas.72.6.2088.

[127] A.S. Posner, F. Betts, Synthetic amorphous calcium phosphate and its relation to bone mineral structure, Acc. Chem. Res. 8 (1975) 273–281. doi:10.1021/ar50092a003.

[128] A.L. Boskey, A.S. Posner, Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite. A pH-dependent, solution-mediated, solid-solid conversion, J. Phys. Chem. 77 (1973) 2313–2317. doi:10.1021/j100638a011.

[129] J.-C. Heughebaert, Contribution à l'étude de l'évolution des orthophosphates de calcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques., Institut National Polytechnique de Toulouse, 1977.

[130] S. Somrani, M. Banu, M. Jemal, C. Rey, Physico-chemical and thermochemical studies of the hydrolytic conversion of amorphous tricalcium phosphate into apatite, J. Solid State Chem. 178 (2005) 1337–1348. doi:10.1016/j.jssc.2004.11.029.

[131] E.D. Eanes, Amorphous calcium phosphate: thermodynamic and kinetic considerations, in: Calcium Phosphates Biol. Ind. Syst., Kluwer Academic publishers, Boston, 1998: pp. 21–39.

[132] N.C. Blumenthal, F. Betts, A.S. Posner, Stabilization of amorphous calcium phosphate by Mg and ATP, Calcif. Tissue Res. 23 (1977) 245–250. doi:10.1007/BF02012793.

[133] C. Holt, M.J.J.M. van Kemenade, J.E. Harries, L.S. Nelson, R.T. Bailey, D.W.L. Hukins, S.S. Hasnain, P.L. De Bruyn, Preparation of amorphous calcium-magnesium phosphates at pH 7 and characterization by x-ray absorption and fourier transform infrared spectroscopy, J. Cryst. Growth. 92 (1988) 239–252. doi:10.1016/0022-0248(88)90455-1.

[134] C. Holt, M.J.J.M. Van Kemenade, L.S. Nelson, D.W.L. Hukins, R.T. Bailey, J.E. Harries, S.S. Hasnain, P.L. De Bruyn, Amorphous calcium phosphates prepared at pH 6.5 and 6.0, Mater. Res. Bull. 24 (1989) 55–62. doi:10.1016/0025-5408(89)90008-1.

[135] F. Abbona, M. Franchini-Angela, Crystallization of calcium and magnesium phosphates from solutions of low concentration, J. Cryst. Growth. 104 (1990) 661–671. doi:10.1016/0022-0248(90)90009-A.

[136] R.Z. LeGeros, D.Q. Mijares, J. Park, X.-F. Chang, I. Khairoun, R. Kijkowska, R. Dias, J.P. LeGeros, Amorphous Calcium Phosphates (ACP): Formation and Stability, Key Eng. Mater. 284–286 (2005) 7–10. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.284-286.7.

[137] N.C. Blumenthal, F. Betts, A.S. Posner, Nucleotide stabilization of amorphous calcium phosphate, Mater. Res. Bull. 10 (1975) 1055–1060. doi:10.1016/0025-5408(75)90214-7.

[138] Y. Li, W. Weng, In vitro synthesis and characterization of amorphous calcium phosphates with various Ca/P atomic ratios, J. Mater. Sci. Mater. Med. 18 (2007) 2303–2308. doi:10.1007/s10856-007-3132-4.

[139] E. Lerner, R. Azoury, S. Sarig, Rapid precipitation of apatite from ethanol-water solution, J. Cryst. Growth. 97 (1989) 725–730. doi:10.1016/0022-0248(89)90576-9.

[140] A. Rodrigues, A. Lebugle, Influence of ethanol in the precipitation medium on the composition, structure and reactivity of tricalcium phosphate, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 145 (1998) 191–204. doi:10.1016/S0927-7757(98)00660-8.

BY-NC-ND

[141] B.H. Fellah, P. Layrolle, Sol-gel synthesis and characterization of macroporous calcium phosphate bioceramics containing microporosity, Acta Biomater. 5 (2009) 735–742. doi:10.1016/j.actbio.2008.09.005.

[142] A. Tofighi, R. Palazzolo, Calcium Phosphate Bone Cement Preparation Using Mechano-Chemical Process, Key Eng. Mater. 284–286 (2005) 101–104. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.284-286.101.

[143] T. Yu, J. Ye, Y. Wang, Synthesis and property of a novel calcium phosphate cement, J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. 90 (2009) 745–751. doi:10.1002/jbm.b.31343.

[144] S. Loher, W.J. Stark, M. Maciejewski, A. Baiker, S.E. Pratsinis, D. Reichardt, F. Maspero, F. Krumeich, D. Günther, Fluoro-apatite and Calcium Phosphate Nanoparticles by Flame Synthesis, Chem. Mater. 17 (2005) 36–42. doi:10.1021/cm048776c.

[145] Y. Kojima, K. Sakama, T. Toyama, T. Yasue, Y. Arai, Dehydration of water molecule in amorphous calcium phosphate, Phosphorus Res. Bull. 4 (1994) 47–52. doi:10.3363/prb1992.4.0_47.

[146] E.D. Eanes, Thermochemical studies on amorphous calcium phosphate, Calcif. Tissue Res. 5 (1970) 133–145. doi:10.1007/BF02017543.

[147] P. Habibovic, F. Barrère, C.A. Blitterswijk, K. Groot, P. Layrolle, Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2004) 517–522. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00126.x.

[148] S. Leeuwenburgh, P. Layrolle, F. Barrère, J. de Bruijn, J. Schoonman, C.A. van Blitterswijk, K. de Groot, Osteoclastic resorption of biomimetic calcium phosphate coatings in vitro, J. Biomed. Mater. Res. 56 (2001) 208–215.

[149] M. Nagano, T. Nakamura, T. Kokubo, M. Tanahashi, M. Ogawa, Differences of bone bonding ability and degradation behaviour in vivo between amorphous calcium phosphate and highly crystalline hydroxyapatite coating, Biomaterials. 17 (1996) 1771–1777.

[150] P. Royer, C. Rey, Calcium phosphate coatings for orthopaedic prosthesis, Surf. Coat. Technol. 45 (1991) 171–177. doi:10.1016/0257-8972(91)90220-Q.

[151] S. Rössler, A. Sewing, M. Stölzel, R. Born, D. Scharnweber, M. Dard, H. Worch, Electrochemically assisted deposition of thin calcium phosphate coatings at near-physiological pH and temperature, J. Biomed. Mater. Res. A. 64 (2003) 655–663. doi:10.1002/jbm.a.10330.

[152] X. Wang, J. Ye, H. Wang, Effects of additives on the rheological properties and injectability of a calcium phosphate bone substitute material, J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. 78B (2006) 259–264. doi:10.1002/jbm.b.30481.

[153] D.D. Lee, A. Tofighi, M. Aiolova, P. Chakravarthy, A. Catalano, A. Majahad, D. Knaack, alpha-BSM: a biomimetic bone substitute and drug delivery vehicle, Clin. Orthop. (1999) S396-405.

[154] D. Skrtic, J.M. Antonucci, E.D. Eanes, Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites, Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater. 12 (1996) 295–301.

[155] D. Skrtic, J.M. Antonucci, E.D. Eanes, N. Eidelman, Dental composites based on hybrid and surface-modified amorphous calcium phosphates, Biomaterials. 25 (2004) 1141–1150.

[156] M.S. Tung, F.C. Eichmiller, Dental applications of amorphous calcium phosphates, J. Clin. Dent. 10 (1999) 1–6.

[157] F. Cai, D.J. Manton, P. Shen, G.D. Walker, K.J. Cross, Y. Yuan, C. Reynolds, E.C. Reynolds, Effect of addition of citric acid and casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate to a sugar-free chewing gum on enamel remineralization in situ, Caries Res. 41 (2007) 377–383. doi:10.1159/000104796.

BY-NC-ND

[158] C. Llena, L. Forner, P. Baca, Anticariogenicity of casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate: a review of the literature, J. Contemp. Dent. Pract. 10 (2009) 1–9.

[159] L.G. Ellies, D.G. Nelson, J.D. Featherstone, Crystallographic structure and surface morphology of sintered carbonated apatites, J. Biomed. Mater. Res. 22 (1988) 541–553. doi:10.1002/jbm.820220609.

[160] J.E. Barralet, S.M. Best, W. Bonfield, Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite, J. Mater. Sci. Mater. Med. 11 (2000) 719–724. doi:10.1023/A:1008975812793.

[161] Z. Zyman, M. Tkachenko, CO2 gas-activated sintering of carbonated hydroxyapatites, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 241–248. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.09.005.

[162] G.F. Taylor, Apparatus for Making Hard Metal Compositions, 1933.

[163] G.D. Cremer, Powder metallurgy, 1944.

[164] K. Inoue, Electric-discharge sintering, 1966.

[165] K. Inoue, Apparatus for elctrically sintering discrete bodies, 1966.

[166] K. Inoue, Method of and apparatus for controlling the porosity of electrically sintered bodies, 1967.

[167] H. Honda, Y. Sanada, K. Inoue, Diamond synthesis by electric discharge shock technique, Carbon. 1 (1964) 127–131. doi:10.1016/0008-6223(64)90066-1.

[168] Y.W. Gu, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, P. Cheang, Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders, Biomaterials. 23 (2002) 37–43. doi:10.1016/S0142-9612(01)00076-X.

[169] A. Cuccu, S. Montinaro, R. Orrù, G. Cao, D. Bellucci, A. Sola, V. Cannillo, Consolidation of different hydroxyapatite powders by SPS: Optimization of the sintering conditions and characterization of the obtained bulk products, Ceram. Int. 41 (2015) 725–736. doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.131.

[170] M. Buchi Suresh, P. Biswas, V. Mahender, R. Johnson, Comparative evaluation of electrical conductivity of hydroxyapatite ceramics densified through ramp and hold, spark plasma and post sinter Hot Isostatic Pressing routes, Mater. Sci. Eng. C. 70, Part 1 (2017) 364–370. doi:10.1016/j.msec.2016.09.023.

[171] F. Brouillet, D. Laurencin, D. Grossin, C. Drouet, C. Estournes, G. Chevallier, C. Rey, Biomimetic apatite-based composite materials obtained by spark plasma sintering (SPS): physicochemical and mechanical characterizations, J. Mater. Sci. Mater. Med. 26 (2015) 223. doi:10.1007/s10856-015-5553-9.

[172] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 3489–3507. doi:10.1111/jace.14554.

[173] J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, C.A. Randall, Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 11457–11461. doi:10.1002/anie.201605443.

[174] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl. 1918 (1918) 98–100.

[175] W. Vogel, R. Hosemann, Evaluation of paracrystalline distortions from line broadening, Acta Crystallogr. A. 26 (1970) 272–277. doi:10.1107/S0567739470000657.

[176] R.Z. LeGeros, Crystallographic Studies of the Carbonate Substitution in the Apatite Structure, 1967.

BY-NC-ND

[177] S.V. Dorozhkin, Amorphous Calcium Phosphates, J. Biomim. Biomater. Tissue Eng. 7 (2010) 27–53. doi:10.4028/www.scientific.net/JBBTE.7.27.

[178] B.O. Fowler, E.C. Moreno, W.E. Brown, Infra-red spectra of hydroxyapatite, octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate, Arch. Oral Biol. 11 (1966) 477–492.

[179] H.E. Feki, C. Rey, M. Vignoles, Carbonate ions in apatites: Infrared investigations in thev4 CO3 domain, Calcif. Tissue Int. 49 (1991) 269–274. doi:10.1007/BF02556216.

[180] A. Grunenwald, C. Keyser, A.M. Sautereau, E. Crubézy, B. Ludes, C. Drouet, Revisiting carbonate quantification in apatite (bio)minerals: A validated FTIR methodology, J. Archaeol. Sci. 49 (2014) 134–141. doi:10.1016/j.jas.2014.05.004.

[181] J.D. Termine, E.D. Eanes, D.J. Greenfield, M.U. Nylen, R.A. Harper, Hydrazine-deproteinated bone mineral. Physical and chemical properties, Calcif. Tissue Res. 12 (1973) 73–90.

[182] A. Kaflak, W. Kolodziejski, Complementary information on water and hydroxyl groups in nanocrystalline carbonated hydroxyapatites from TGA, NMR and IR measurements, J. Mol. Struct. 990 (2011) 263–270. doi:10.1016/j.molstruc.2011.01.056.

[183] J. Zhao, Y. Liu, W. Sun, H. Zhang, Amorphous calcium phosphate and its application in dentistry, Chem. Cent. J. 5 (2011) 40. doi:10.1186/1752-153X-5-40.

[184] J.D. Termine, E.D. Eanes, Comparative chemistry of amorphous and apatitic calcium phosphate preparations, Calcif. Tissue Res. 10 (1972) 171–197. doi:10.1007/BF02012548.

[185] A. Gee, V.R. Deitz, Determination of Phosphate by Differential Spectrophotometry, Anal. Chem. 25 (1953) 1320–1324. doi:10.1021/ac60081a006.

[186] A. Gee, V.R. Deitz, Pyrophosphate Formation Upon Ignition of Precipitated Basic Calcium Phosphates [1], J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 2961–2965. doi:10.1021/ja01616a009.

[187] A.L. Boskey, Amorphous Calcium Phosphate: The Contention of Bone, J. Dent. Res. 76 (1997) 1433–1436.

[188] A. Destainville, Étude du phosphate tricalcique. Application a l'élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium, Université de Limoges, 2005.

[189] R.E. Mesmer, R.R. Irani, Changes in Enthalpy During the Heating of $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$., J. Chem. Eng. Data. 8 (1963) 530–532. doi:10.1021/je60019a016.

[190] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, J.-P. Laval, Determination of Calcium/Phosphorus Atomic Ratio of Calcium Phosphate Apatites Using X-ray Diffractometry, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 359–66. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00663.x.

[191] N. Douard, Élaboration et fonctionnalisation de biocéramiques phosphocalciques, Université de Limoges, 2010.

[192] D.J. Greenfield, J.D. Termine, E.D. Eanes, A chemical study of apatites prepared by hydrolysis of amorphous calcium phosphates in carbonate-containing aqueous solutions, Calcif. Tissue Res. 14 (1974) 131–138.

[193] I. Khattech, Décomposition thermique d'apatites carbonatées de type B synthétiques: Application aux apatites naturelles, These 3eme Cycle Univ. Tunis El Manar. (1986).

[194] H. El Feki, I. Khattech, M. Jemal, C. Rey, Decomposition thermique d'hydroxyapatites carbonatées sodées, Thermochim. Acta. 237 (1994) 99–110. doi:10.1016/0040-6031(94)85188-3.

[195] A.S. Myerson, Molecular Modeling Applications in Crystallization, Cambridge University Press, 2005.

[196] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions, Mater. Sci. Eng. A. 394 (2005) 139–148. doi:10.1016/j.msea.2004.11.019.

BY-NC-ND

[197] M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, CRC Press, 2003.

[198] R. Morrel, Biaxial flexural strength testing of ceramic materials, Meas. Good Pract. Guide. (2007).

[199] J.A. Meganck, M.J. Baumann, E.D. Case, L.R. McCabe, J.N. Allar, Biaxial flexure testing of calcium phosphate bioceramics for use in tissue engineering, J. Biomed. Mater. Res. A. 72A (2005) 115–126. doi:10.1002/jbm.a.30213.

[200] R.W. Rice, Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations, J. Mater. Sci. 28 (1993) 2187–2190. doi:10.1007/BF00367582.

[201] J.C. Merry, I.R. Gibson, S.M. Best, W. Bonfield, Synthesis and characterization of carbonate hydroxyapatite, J. Mater. Sci. Mater. Med. 9 (1998) 779–783. doi:10.1023/A:1008975507498.

[202] X. Yao, S. Tan, D. Jiang, Fabrication of hydroxyapatite ceramics with controlled pore characteristics by slip casting, J. Mater. Sci. Mater. Med. 16 (2005) 161–165. doi:10.1007/s10856-005-5901-2.

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Table des illustrations

a- Figures

Figure 1 : Représentation schématique de l'os à différentes échelles, d'après Servier Medical Art..... 6

Figure 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X du minéral osseux de rat âgé d'1 mois (a) et de l'hydroxyapatite (b). [9] 7

Figure 3 : Représentation schématique des différentes étapes du remodelage osseux, d'après Servier Medical Art (site web : http://smart.servier.com/) 9

Figure 4 : Diagramme d'équilibre de phases du système $CaO-P_2O_5-H_2O$ illustrant les relations conduisant aux compositions des phosphates de calcium stables [29,30]..... 11

Figure 5 : Représentation de la structure cristalline de l'hydroxyapatite HA : projection sur le plan (001) 14

Figure 6 : Variation des concentrations ioniques des différents orthophosphates issus de la neutralisation de l'acide phosphorique en fonction du pH [89] 21

Figure 7 : Schéma du montage de la synthèse de l'HA par précipitation mis en place par Raynaud [88] 21

Figure 8 : Courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) réalisées sous argon d'apatites carbonatées de type B (a) et leurs courbes dérivées (b) de diverses compositions (Teneurs massiques : C0125 : $\%_{CO3}$ = 2,43 ; C025 : $\%_{CO3}$ = 4,50 ; C05 : $\%_{CO3}$ = 6,23 ; C1 : $\%_{CO3}$ = 7,34 et C2 : $\%_{CO3}$ = 7,6)[3]..... 23

Figure 9 : Représentation schématique de la couche hydratée de surface d'un grain d'apatite nanocristalline biomimétique, d'après [5] et schéma de la coupe où des ions et des protéines peuvent aisément s'échanger, d'après [101]. 25

Figure 10 : Schématisation de l'évolution de la couche hydratée de nanocristaux d'apatite biomimétique d'après [9,110] 26

Figure 11 : Courbe thermogravimétrique (TG) d'une apatite nanocristalline maturée une journée [9] 27

Figure 12 : Représentation schématique de la structure à courte distance de quatre tétraèdres de phosphate et de deux molécules d'eau autour d'un atome de calcium dans un ACP acide, calculé à l'aide du modèle du DCPD. Les positions des atomes d'hydrogène ne sont pas déterminées [125]. 28

Figure 13 : Schéma d'une particule de phosphate de calcium amorphe constituée d'un assemblage aléatoire de clusters $Ca_9(PO_4)_6$ avec 15-20% d'eau située dans les espaces interstitiels entre les clusters [126] 29

Figure 14 : Représentation du cluster de Posner mettant en avant sa relation avec la structure de l'apatite..... 29

Figure 15 : Représentation schématique de la réaction de prise des ciments ACP-DCPD (α-BSM®, Etex Corp.) [115]..... 32

Figure 16 : Courbes d'équilibres isobares à différentes pressions en CO_2 permettant de prévoir la composition des apatites frittées en fonction de la température, x est la valeur stœchiométrique de carbonates présents dans l'apatite carbonatée C_BHA [3]. (les pressions sont données en bar)..... 33

Figure 17 : Schéma du montage de la synthèse par précipitation utilisé au laboratoire[3] 41

Figure 18 : Schéma du protocole de synthèse par précipitation d'une apatite nanocristalline (adapté de [9])..... 43

Figure 19 : Diagrammes de diffraction de phosphates de calcium carbonatés synthétisés à différentes température, l'indexation des principaux pics est réalisée à partir de la fiche PDF 9-342..... 48

Figure 20 : Exemple de diffractogramme (KαCu) d'un phosphate de calcium amorphe (ACP)[177].. 48

BY-NC-ND

Figure 21 : Diagramme DRX de la poudre synthétique d'HA calcinée à 1000°C pendant 15h 49

Figure 22 : Photos des poudres obtenues par microscopie : à gauche les images MEB et à droite les images MET avec les clichés SAED correspondants 51

Figure 23 : Représentation des aires étudiées lors du dosage des carbonates par FTIR à l'aide de la méthode proposée par Grunenwald et al. [180]..... 56

Figure 24 : Zoom du spectre FTIR de la poudre C0125T60 présentant le domaine 920-820 cm^{-1} en vert et le domaine 800-400 cm^{-1}en bleu qui seront étudiés par décomposition spectrale..... 57

Figure 25 : Décomposition spectrale sur le domaine FTIR 800-400 cm^{-1} pour la poudre C0125T60 .. 57

Figure 26 : Représentation des bandes HPO_4 dans les domaines 920-820 cm^{-1} (a) et 800-400 cm^{-1}(b) 59

Figure 27 : Droite d'étalonnage entre les aires des bandes HPO_4 dans les domaines 920-820 cm^{-1} (A1) et 800-400 cm^{-1}(A2) 60

Figure 28 : Décomposition spectrale du mode ν_2CO_3 de la poudre C0125T60 sur le domaine 920-820 cm^{-1} 60

Figure 29 : Spectres infrarouge des poudres brutes synthétisées à différentes températures 61

Figure 30 : Zoom sur les domaines ν_3CO_3 (a) et ν_2CO_3 (b) des spectres infrarouge des différents composés, les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres..... 62

Figure 31 : Rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate du mode de vibration ν_4PO_4 et de la bande ν_LOH des poudres cristallisées en apatite C0125T60 et C0125T90 64

Figure 32 : Rapports des intensités intégrées des différentes contributions des carbonates du mode de vibration ν_2CO_3 des apatites carbonatées C0125T60 et C0125T90 65

Figure 33 : Rapports molaires Ca/P et teneurs massiques en calcium et phosphore en fonction de la température de synthèse. 68

Figure 34 : Diagrammes de diffraction des poudres de phosphates de calcium carbonatés synthétisées avec différentes teneurs initiales en carbonates..... 72

Figure 35 : Photos des poudres obtenues par microscopie : à gauche les images MEB et à droite les images TEM avec les clichés SAED correspondants..... 74

Figure 36 : Cliché SAED de la poudre C05T37, les niveaux de gris de l'image ont été ajustés avec un logiciel de retouche d'image (Gimp2)..... 75

Figure 37 : Spectres infrarouges des poudres initiales sur le domaine 4000-400 cm^{-1} et zoom du domaine 700-450 cm^{-1} de la poudre C05T37. 76

Figure 38 : Zooms des domaines caractéristiques des modes de vibration ν_3CO_3 (a) et ν_2CO_3 (b) sur les domaines 1570-1350 cm^{-1} et 900-840 cm^{-1} respectivement, les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres 77

Figure 39 : Evolution de la teneur massique des poudres en carbonates calculée par spectroscopie infrarouge et par analyse élémentaire du carbone en fonction du rapport molaire carbone sur phosphore des réactifs 77

Figure 40 : Évolution du rapport molaire Calcium sur Phosphore Ca/P et teneurs massiques en calcium et phosphore des poudres en fonction du ratio initial Carbone sur Phosphore C/P des réactifs. Seule l'erreur de la mesure est représentée sur ces graphiques. 78

Figure 41 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres initiales et obtenues après échanges ioniques 81

BY-NC-ND

Figure 42 : Photos des poudres initiales obtenues par microscopie électronique à balayage à gauche et par microscopie électronique en transmission à droite (avec les clichés SAED correspondants, les anneaux de diffraction sont indexés à partir de la fiche PDF 9-432 de l'HA) 83

Figure 43 : Image MEB de la poudre non carbonatée ACP et post-carbonatée ACP-PC 84

Figure 44 : Spectres infrarouge des poudres brutes et des poudres carbonatées par échanges ioniques86

Figure 45 : Rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate apatitiques et non apatitiques et de la bande ν_LOH des poudres cristallisées en apatite avant et après échanges ioniques 87

Figure 46 : Zoom sur le domaine ν_3CO_3 des spectres infrarouge des différents composés obtenus après échanges ioniques, les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres 89

Figure 47 : Zoom sur le domaine ν_2CO_3 des spectres infrarouge des différents composés obtenus après échanges ioniques, la position L des carbonates labiles est identifiée sur les spectres 89

Figure 48 : Phases obtenues après calcination à 1000°C pendant 15h en fonction du rapport Ca/P..... 96

Figure 49 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres calcinées sous air à 1000°C pendant 15h. 97

Figure 50 : Principaux diffractogrammes obtenus lors des analyses DRX réalisées en température.. 100

Figure 51 : Analyse thermique des poudres ANB, ACP et CDHA initiales et de ces mêmes poudres carbonatées par échanges ioniques : a) Thermogrammes des poudres, b) Dérivée des courbes thermogravimétriques, c) Spectres de masse m/z = 18 attribués à l'eau d) Spectres de masse m/z = 44 attribués au dioxyde de carbone et e) Courbes d'analyse thermique différentielle des poudres entre 500°C et 800°C..... 105

Figure 52 : Analyse thermique des poudres carbonatées pendant la synthèse : a) Thermogrammes des poudres, b) Dérivée des courbes thermogravimétriques, c) Spectres de masse m/z = 18 attribués à l'eau, d) Spectres de masse m/z = 44 attribués au dioxyde de carbone et e) Courbes d'analyse thermique différentielle des poudres entre 500°C et 800°C 110

Figure 53 : Schéma récapitulatif des différentes pertes de masses se produisant entre la température ambiante et 1100°C 111

Figure 54 : Schéma de la chambre du SPS, b) photo d'une matrice dans l'enceinte du SPS avec thermocouple mesurant la température 113

Figure 55 : Cycles programmés de température et de pression des essais SPS..... 114

Figure 56 : Courbe de densification de la poudre C0125T37 frittée à 150°C par SPS 116

Figure 57 : Courbes de densification des poudres obtenues à différentes températures frittées à 150°C par SPS 117

Figure 58 : Courbes de densification des poudres obtenues pour différentes compositions en carbonates, frittées à 150°C par SPS. 118

Figure 59 : Courbes de densification des poudres non carbonatées et post-carbonatées par échanges ioniques frittées à 150°C par SPS..... 118

Figure 60 : Cycles programmés de température et de pression des essais SPS étudiant l'influence de la pression appliquée, exemple pour 80MPa..... 119

Figure 61 : Courbes de densification de la poudre C0125T37 frittée à 150°C par SPS sous différentes charges..... 120

Figure 62 : Observations microscopiques de la surface des céramiques obtenues après SPS à partir des poudres carbonatées synthétisées à différentes températures (face perpendiculaire à l'application de la charge)..... 121

BY-NC-ND

Figure 63 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques obtenues par SPS 122

Figure 64 : Observations microscopiques des céramiques obtenues après SPS à partir des poudres amorphes synthétisées avec différentes teneurs en carbonates 124

Figure 65 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques obtenues après SPS des phosphates de calcium amorphes présentant divers taux de carbonates (★ = HA, PDF ICDD 9-432, ◢ = Calcite $CaCO_3$, PDF ICDD 66-867, ♦ =, PDF ICDD Carbone graphite 56-159) 125

Figure 66 : Observations microscopiques des céramiques obtenues après SPS à partir des poudres phosphocalciques ACP, ANB et CDHA brutes et carbonatées par échanges ionique (notées –PC) .. 127

Figure 67 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques obtenues après SPS des poudres initiales ACP, ANB et CDHA et carbonatées par échanges ioniques ACP-PC, ANB-PC et CDHA-PC (★ = HA, PDF ICDD 9-432 et ♦ = Carbone graphite, PDF ICDD 56-159) 128

Figure 68 : Courbe de densification de l'échantillon C0125T37 consolidé par SPS à 150°C sous atmosphère d'argon et de CO_2 (a) et DRX de l'échantillon C0125T37 consolidé par SPS à 150°C sous atmosphère d'argon et de CO_2 (b) 133

Figure 69 : Spectre Infrarouge de l'échantillon C0125T37 fritté par SPS sous Argon (gris) et sous CO_2 (noir) sur le domaine 4000-400 cm^{-1} (a) et le domaine du mode ν_3CO_3 entre 1570 et 1350 cm^{-1} (b) . 133

Figure 70 : Spectres infrarouges des céramiques C0125T37, C0125T60 et C0125T90 frittées par SPS sur le domaine 4000-400 cm^{-1} 134

Figure 71 : Zooms sur les domaines caractéristiques des modes de vibration ν_4PO_4 (a), ν_3CO_3 (b) et ν_2CO_3 (c) pour les massifs obtenus après SPS des poudres C0125T37, C0125T60 et C0125T90. Les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres 135

Figure 72 : Spectres infrarouge sur le domaine 4000-400 cm^{-1} des céramiques de diverses teneurs en CO_3^{2-} obtenues par SPS. 136

Figure 73 : Zooms sur les domaines caractéristiques des modes de vibration ν_4PO_4 (a), ν_3CO_3 (b) et ν_2CO_3 (c) pour les massifs obtenus après SPS ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37. Les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres 138

Figure 74 : Spectres infrarouge sur le domaine 4000-400 cm^{-1} des céramiques obtenues par SPS de poudres ANB, CDHA et ACP brutes et carbonatées par échanges ioniques. 139

Figure 75 : Zooms sur les domaines caractéristiques des modes de vibration ν_4PO_4 (a), ν_3CO_3 (b) et ν_2CO_3 (c) des échantillons frittés SPS de poudres ANB, CDHA et ACP brutes et carbonatées par échanges ioniques. Les positions (A : sites A, B : sites B et L : labiles) de chaque type de CO_3 sont identifiées sur les spectres 140

Figure 76 : Exemple de décomposition spectrale sur le domaine FTIR 800-400 cm^{-1} pour le composé C0125T37 consolidé à 150°C par SPS 141

Figure 77 : Rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate du mode de vibration ν_4PO_4 et de la bande ν_LOH avant et apres SPS 142

Figure 78 : Rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate du mode de vibration ν_4PO_4 et de la bande ν_LOH des compositions ACP, C0125T37, C025T37 et C05T37 après traitement SPS 143

Figure 79 : Evolution des rapports des intensités intégrées des bandes hydrogénophosphate du mode de vibration ν_4PO_4 et de la bande ν_LOH avant et après SPS pour les poudres phosphocalciques brutes et post-carbonatées 144

Figure 80 : Exemple de décomposition spectrale sur le domaine FTIR 910-830 cm^{-1} pour le composé C0125T37 consolidé à 150°C par SPS 145

BY-NC-ND

Figure 81 : Evolution des rapports des intensités intégrées des différentes contributions des carbonates du mode de vibration ν_2CO_3 entre avant et après SPS..... 146

Figure 82 : Rapports des intensités intégrées des différentes contributions des carbonates des échantillons C0125T37, C025T37 et C05T37 frittés par SPS..... 147

Figure 83 : Evolution des rapports des intensités intégrées des différentes contributions des carbonates du mode de vibration ν_2CO_3 après SPS des poudres post-carbonatées ACP-PC, CDHA-PC et ANB-PC 148

Figure 84 : Cycle réactionnel se produisant pendant la consolidation des phosphates de calcium carbonatés (amorphes ou cristallisés en apatites nanocristallines) par SPS à 150°C. 153

Figure 85 : Représentation schématique de la céramique obtenue après SPS..... 154

Figure 86 : Courbe dilatométrique de la poudre amorphe C0125T37, réalisée sous argon 155

Figure 87 : Zoom entre 500 et 800°C de la courbe dilatométrique la poudre amorphe C0125T37 156

Figure 88 : Courbe de densification pendant la consolidation HP et SPS (a) et Diffractogramme des rayons X après HP (b) de l'échantillon C0125T37 157

Figure 89 : Observations microscopiques des céramiques obtenues après SPS ou HP de la poudre C0125T37..... 157

Figure 90 : Schéma du montage d'essai de résistance à la rupture en flexion biaxiale (a) et photographie d'un échantillon (C0125T37) après rupture lors d'un essai de flexion biaxiale (b)..... 158

Figure 91 : Cycles de température et de pression du SPS pour produire des pastilles de grand diamètre (30 mm)..... 159

b- Tableaux

Tableau 1 : Composition chimique en pourcentages massiques du minéral osseux (Résultats tirés de l'analyse de tissus humain séchés) [17] d'après [21] 8

Tableau 2 : Les différents orthophosphates de calcium existants, leur abréviation anglaise , leur composition chimique et leur solubilité à 25°C [32,33]..... 12

Tableau 3 : Récapitulatif des différentes méthodes de synthèse d'apatites phosphocalciques carbonatées. 18

Tableau 4 : Conditions de synthèse mises en place par Raynaud et Lafon [3,88] 22

Tableau 5 : Applications des phosphates de calcium amorphes dans les biomatériaux [115] 31

Tableau 6 : Paramètres invariants de la synthèse de phosphates de calcium carbonatés 41

Tableau 7 : Récapitulatif des poudres synthétisées et valeurs de paramètres T et C/P modulés..... 42

Tableau 8 : Récapitulatif des paramètres de synthèse des poudres phosphocalciques non carbonatées. 42

Tableau 9 : Références des fiches PDF des phases susceptibles d'être indexées sur les diffractogrammes..... 45

Tableau 10 : Paramètres cristallographiques des poudres cristallisées comparées à ceux de l'hydroxyapatite stœchiométrique..... 49

Tableau 11 : Tailles des grains mesurées par MEB (limites haute et basse et taille moyenne) et des cristallites déterminées par DRX ainsi que le rapport des tailles 52

Tableau 12 : Caractéristiques physiques des poudres synthétisées (densité et surface spécifique) 53

BY-NC-ND

Tableau 13 : Bandes caractéristiques des modes de vibration infrarouge dans le cas de l'hydroxyapatite stœchiométrique et du phosphate de calcium amorphe (nombre d'onde en cm^{-1}) 55

Tableau 14 : Fréquences caractéristiques des modes de vibration infrarouge des carbonates présents dans les apatites et les phosphates de calcium amorphes. 55

Tableau 15 : Fréquences de vibration des différentes bandes observables dans le domaine 400-800 cm^{-1} pour des apatites nanocristallines[9,96]. 57

Tableau 16 : Teneur en CO_3 des poudres déterminée par dosage infrarouge [180]. 63

Tableau 17 : Teneur en CO_3 des poudres déterminée par dosage infrarouge [180] et analyse élémentaire du carbone. 67

Tableau 18 : Caractéristiques physiques des poudres synthétisées (densité et surface spécifique) 75

Tableau 19 : Caractéristiques cristallographiques des poudres synthétisées initiales et des poudres obtenues après échanges ioniques. 82

Tableau 20 : Caractéristiques physiques des poudres synthétisées (densité et surface spécifique) 85

Tableau 21 : Teneur massique en CO_3^{2-} déterminée par dosage FTIR des poudres obtenues après échanges ioniques[180] 86

Tableau 22 : Rapport molaires Ca/P et Ca/(P+C) des poudres initiales et après échanges ioniques.... 90

Tableau 23 : Récapitulatif des caractéristiques de chaque poudre synthétisée dans ce chapitre, les signes -, + et ++ indiquent l'importance de la couche hydratée : respectivement faible, grande et très grande. 93

Tableau 24 : Récapitulatif des phases observées par DRX après calcination des poudres à 1000°C pendant 15h et des rapports Ca/P mesurés par analyse chimique (ICP/OES) ou évalués par DRX. Les phases majoritaires sont notées en gras 97

Tableau 25 : Densités et porosité des céramiques obtenus après traitement SPS 115

Tableau 26 : Caractéristiques cristallographiques des pastilles frittées par SPS des poudres synthétisées à différentes températures 123

Tableau 27 : Caractéristiques cristallographiques des pastilles frittées par SPS à partir des poudres amorphes synthétisées avec différentes teneurs en carbonates 125

Tableau 28 : Caractéristiques cristallographiques des pastilles frittées par SPS des poudres initiales ACP, ANB et CDHA et carbonatées par échanges ioniques ACP-PC, ANB-PC et CDHA-PC..... 129

Tableau 29 : Rapports molaires Ca/P des céramiques consolidées par SPS, comparés aux rapports molaires des poudres avant frittage. Les valeurs sont données en tenant compte des incertitudes élargies. 131

Tableau 30 : Teneur en CO_3 des échantillons avant et après SPS déterminée par infrarouge donnée à ± 0,5%..... 132

Tableau 31 : Récapitulatif des caractéristiques de chaque poudre consolidée par SPS dans ce chapitre 149

BY-NC-ND

BY-NC-ND

Résumé

Des poudres de phosphates de calcium carbonatés amorphes ou cristallisés en apatite ont été synthétisées par voie aqueuse. La carbonatation est effectuée de deux manières différentes : pendant la synthèse où la quantité de carbonates introduits dépend du rapport molaire carbone/phosphore des réactifs et de la température de synthèse, ou par post carbonatation de poudres phosphocalciques grâce à des échanges ioniques de surface en solution. Les phosphates de calcium amorphes sont composés de cluster de Posner de formule chimique générale : $Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y},nH_2O$. Les poudres d'apatite sont de cristallinité variable en fonction des paramètres de synthèse. Composées à cœur de nanocristaux d'apatite de formule chimique générale $Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y-2z}(CO_3)_z$, elles peuvent comporter en surface une couche hydratée phosphocalcique et non-apatitique plus ou moins importante.

Ces poudres sont consolidées par frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) à basse température. Ce frittage, réalisé à 150°C, ne conduit qu'à peu ou pas de consolidation lorsque des poudres cristallisées et sans couche hydratée superficielle sont utilisées. A l'inverse, des poudres amorphes ou nanocristallines avec une importante couche hydratée densifient. La consolidation mène à la formation de joints de grains et à la croissance des cristaux des apatites nanocristallines dans le cœur des particules amorphes. La composition chimique des grains cristallisés est $Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y-2z}(CO_3)_z$. La consolidation est activée par l'application conjointe d'une charge et d'un courant éléctrique pulsé sans lesquels elle n'est pas possible à aussi basse température. Les céramiques résultantes sont microporeuses et très cohésives avec de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la flexion = 18 MPa).

Ces céramiques miment la composion chimique de la phase minérale de l'os et sont suceptibles de présenter des propriétés biologiques supérieures aux matériaux courament utlisés en tant que substituts osseux.

Mots-clés : Apatites phosphocalciques carbonatées, Synthèse, Spark Plasma Sintering (SPS), Consolidation à basse température, Substituts osseux

Abstract

Carbonated calcium phosphates amorphous or crystallized to apatite powders have been synthesized by aqueous route. Carbonation is carried out in two different ways: during the synthesis in which the amount of carbonates introduced depends on the carbone/phosphor molar ratio of reactant and on the synthesis temperature, or by post carbonation of phosphocalcic powders thanks to surface ion exchange in aqueous solution. Amorphous calcium phosphates carbonated are composed of Posner's cluster of general chemical formula: $Ca_{9-x-y}(PO_4)_{6-2x-2y}(HPO_4)_{2x}(CO_3)_{2y},nH_2O$. Apatite powders are of varying crystallinity depending on the synthesis parameters. It is composed of nanocrystals consisting of an apatitic core of general chemical formula $Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y-2z}(CO_3)_z$ and may comprise on the surface a hydrated layer phosphocalcic and non-apatitic more or less important.

These powders are consolidated by flash sintering or Spark Plasma Sintering (SPS) at low temperature (150°C). This sintering only led to little or no consolidation when crystallized powders without superficial hydrated layer were used, while amorphous powders densified. Consolidation phenomena, leads to the formaton of grain boundaries and crystal growth in the amorphous particles or crystal growth of apatitic nanocrystals. The chemical composition of the crystallized grains is $Ca_{10-x-y}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_x(CO_3)_y(OH)_{2-x-y-2z}(CO_3)_z$. Consolidation is activated by the combined application of a load and a pulsed electric current, without which it is not possible at such a low temperature. The resulting ceramics are crystallized into calcium-deficient carbonated apatite, microporous and highly cohesive with good mechanical properties (flexural strength = 18 MPa).

These ceramics mimic the chemical composition of the mineral phase of the bone and are susceptible to exhibiting superior biological properties to materials commonly used as bone substitutes.

Keywords : Carbonated phosphocalcic apatites, Synthesis, Low-temperature consolidation, Spark Plasma Sintering (SPS), Bone substitute