



Université IBN ZOHR
Faculté des sciences
Agadir



N° d'ordre : 111/2013

Thèse

Présentée par

SAID LAASRI

En vue de l'obtention

Le titre de docteur

Discipline : Physique

Spécialité : Génie des matériaux

Étude comparative des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des biomatériaux à base de phosphate de calcium, d'alumine et de zircone : caractérisation et modélisation

Soutenue le 16 Mars 2013 devant le jury :

Président et Rapporteur	H. HANNACHE , Professeur à la faculté des sciences de Ben M'Sik Casablanca
Directeur de Thèse	M. TAHA , Professeur à la faculté des sciences d'Agadir
Rapporteurs	R. MESRAR , Professeur à la faculté des sciences d'Agadir G. FANTOZZI , Professeur à L'I.N.S.A de Lyon, (France)
Examineurs	E. K HLIL , Professeur à l'université Joseph-Fourier de Grenoble, (France) A. LAGHZIZIL , Professeur à la faculté des sciences de Rabat A. NOUNAH , Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé J. CHAOUFI , Professeur à la faculté des sciences d'Agadir A. SDAQ , Professeur à la faculté des sciences d'Agadir

Dédicaces

A la mémoire de mon grand père

A mes parents

A ma femme

A ma sœur et mes frères

A toute ma famille

A tous mes professeurs

A tous mes amis et amies

A tous ceux qui me sont chers

Avant propos

Les travaux que nous présentons dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire Thermodynamique et Energétique à la Faculté des Sciences d'Agadir-Université IBN ZOHR-AGADIR, sous la direction du Professeur MOHAMED TAHA, qui a agréablement assuré l'encadrement de cette thèse avec beaucoup d'intérêt et d'optimisme tout en me laissant une large marge de liberté pour mener à bien ce travail. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son suivi, sa disponibilité, sa compréhension, son respect des engagements et pour ses encouragements continus. Je le remercie aussi pour sa patience et son sérieux dont il a fait preuve lors des multiples discussions et pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour mes recherches et ses conseils éclairés au cours du développement de ce travail. Sa passion pour la recherche et son dynamisme perpétuel sont exemplaires. Être son étudiant fut un grand honneur pour moi.

Je tiens à présenter mes remerciements sincères et ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur LAHCEN BOUIRDEN, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir et directeur du Laboratoire Thermodynamique et Énergétique, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir toujours veillé au déroulement de ce travail dans de bonnes conditions.

Ce thème de recherche est réalisé dans le cadre d'une collaboration étroite entre notre laboratoire et les quatre laboratoires :

- Laboratoire d'Electrochimie Appliquée et Traitements de Surface, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali. El Jadida, Maroc,
- Laboratoire Chimie Physique générale de la Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc,
- Laboratoire de cristallographie, Institut Néel de l'Université de Joseph-Fourier, Grenoble, France,
- Laboratoire MATEIS, Institut National des Sciences Appliquées (I.N.S.A), Lyon, France.

J'exprime mes sincères remerciements à nos collaborateurs, Messieurs les Professeurs, EL KEBIR HLIL de l'Institut Néel de l'Université Joseph-Fourier de Grenoble,

ABDELAZIZ LAGHZIZIL du Laboratoire de Chimie Physique Générale de la Faculté des Sciences de Rabat, GILBERT FANTOZZI et JEROME CHEVALIER du Laboratoire MATEIS de l'Institut National des Sciences Appliquées (I.N.S.A) de Lyon pour l'intérêt scientifique qu'ils ont porté à ce travail

Je remercie profondément Monsieur le Professeur HASSAN HANNACHE, Professeur à la Faculté des Sciences de Ben M'sik Casablanca, de m'avoir honoré en acceptant de présider le jury de ce travail et en tant que rapporteur de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur le Professeur MOHAMED TAHA pour l'intérêt constant qu'il a apporté à ce travail, qu'il soit également très vivement remercié d'avoir accepté d'être membre du jury.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur GILBERT FANTOZZI, pour sa collaboration et l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé durant mon séjour à Lyon. Je suis honoré qu'il ait accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur RACHID MESRAR, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir, pour rapporter ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur EL KEBIR HLIL pour sa collaboration scientifique, pour l'aide apportée durant mes travaux expérimentaux à Grenoble et pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail. Sa présence parmi les membres de jury pour juger le contenu de ce travail me fait honneur.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur ABDERRAHMAN NOUNAH, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre du Jury de cette thèse.

Je voudrais remercier sincèrement Monsieur le Professeur JAMAL CHOUIFI, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir, de m'avoir initié aux éléments finis en utilisant CAST3M et pour les discussions fructueuses que nous avons eu ensemble et également d'avoir accepté d'examiner le contenu de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le Professeur ABDALLAH SDAQ, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir, d'avoir accepté de participer comme membre de jury de cette thèse et pour ses conseils scientifiques sur la partie modélisation.

J'adresse de chaleureux remerciements à Monsieur le Professeur ABDELAZIZ LAGHZIZIL tout d'abord, pour l'intérêt qu'il a suscité pour le présent travail, ses conseils avisés et son écoute constante. L'ensemble de ces qualités ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été toujours des éléments moteurs pour moi pour aller de l'avant. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui. Ensuite, d'avoir accepté d'être membre du jury.

Je tiens à remercier Madame le Professeur ZINEB HATIM, Professeur à la Faculté des Sciences d'Eljadida, pour son aide à la préparation des poudres utilisées dans ce travail. Mes vifs remerciements vont également aux membres du laboratoire MATEIS de l'I.N.S.A de Lyon, en particulier Messieurs JEROME CHEVALIER, CHAHID BENAQQA, ABDELWAHED HAJJAJI, AZDIN HIZERBI, pour leur aide à la préparation et la caractérisation des céramiques utilisées dans cette étude.

Mes remerciements vont également aux enseignants-chercheurs et mes collègues du Laboratoire Thermodynamique et Energétique de la Faculté des Sciences d'Agadir, qui m'ont aidé directement ou indirectement à réaliser ce travail.

Enfin, une grande part de mes remerciements va tout particulièrement à mes parents, ma femme, mes frères et ma sœur, qui m'ont supporté lors de cette thèse en me donnant un environnement idéal qui m'a permis d'aborder mon travail scientifique avec plus de sérénité. Leur soutien moral et matériel m'ont été indispensable tout au long de mes années de recherche. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

Abréviations	9
Introduction générale	10
Chapitre 1 : Aperçu bibliographique	13
Introduction	13
I.1 Généralités sur les biomatériaux : intérêts et applications	13
I.1.1 Biomatériaux naturels	13
I.1.2 Biomatériaux synthétiques.....	14
I.2 Les biomatériaux à base des phosphates de calcium	17
I.2. 1 Propriétés structurales d'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique	20
I.2.1.1 Structure cristallographique de l'hydroxyapatite	20
I.2.1.2 Structure cristallographique du β tricalcique β -Ca ₃ (PO ₄) ₂	22
I.2.2 Propriétés physico-chimiques des matériaux dérivés du phosphate de calcium.....	24
I.2.2.1 Frittage des matériaux céramiques	24
I.2.2.2 Stabilité thermique des biomatériaux phosphatés.....	26
I.2.2.3 Etude des propriétés microstructurales des biomatériaux à base de phosphate de calcium	28
I.2.3 Propriétés mécaniques des biomatériaux à base du phosphate de calcium.....	29
I.2.4 Voies de synthèse des phosphates de calcium.....	32
1. 2. 4. 1 Synthèse de l'hydroxyapatite.....	33
I. 2. 4. 2 Synthèse du phosphate tricalcique	35
I. 2. 5 Choix de la méthode de synthèse des poudres.....	35
I.3 Les matériaux à base d'alumine et de zircon	35
I.3.1 Concept duplex	36
I.3.2 Mécanismes de renforcement dans les matériaux à base d'alumine et de zircon	39
Conclusion	44
Chapitre II : Elaboration et caractérisation des biomatériaux à base de phosphate de Calcium	46
Introduction	46
II.1 Synthèse des poudres	46
II.1.1 Préparation de la poudre d'hydroxyapatite (HAP)	46
II.1.2 Synthèse du phosphate tricalcique bêta (β -TCP)	47
II.2 Caractérisation des poudres synthétisées	50
II.2.1 Examen par diffraction aux rayons X	50

II.2.2 Examen par spectroscopie infrarouge	51
II.3 Etude granulométrique.....	52
II.4 Mesure de la surface spécifique	54
II.5 Préparation des céramiques	54
II.5.1 Coulage en barbotine	55
II.5.2 Procédé de pressage	58
II.6 Essais dilatométriques	59
II.7 Caractérisation microstructurale des céramiques	61
II.7.1 Usinage et polissage des échantillons	61
II.7.2 Protocole d'élaboration des céramiques massives.....	62
II.7.3 Caractérisations microstructurales des céramiques frittées.....	63
II.7.4 Mesure de la densité	67
Chapitre III : Etude des propriétés mécaniques des biomatériaux à base du phosphate de calcium	71
Introduction	71
III.1 Module de Young.....	71
III.2 Résistance à la rupture.....	73
III.3 Mesure de la dureté Vickers	75
III.4 Ténacité.....	77
III.4.1 Mesure de la ténacité par la méthode de flexion.....	77
III.4.2 Mesure de la ténacité par la méthode d'indentation de Vickers	79
III.5 Influence de l'environnement sur les propriétés mécaniques	83
Conclusion.....	86
Chapitre IV : Etude du comportement mécanique des matériaux à base d'alumine/zircone par la méthode des éléments finis.....	87
Introduction	87
IV.1 Rupture des matériaux céramiques	89
IV.1.1 Critère énergétique de Griffith.....	89
IV.1.1.1 Approche en termes d'intensité de contraintes	91
IV.1.1.2 Mesure de la ténacité.....	93
IV.2 Méthodes numériques employées en mécanique de la rupture	93

IV.3 Détermination des champs de contraintes au voisinage d'une fissure.....	96
IV.3.1 Problème posé.....	98
IV.3.2 Approche du problème par éléments finis.....	99
IV.3.2.1 Résultats	100
IV.4 Etude de comportement mécanique au voisinage d'une inclusion sphérique.....	102
IV.4.1 Détermination du champ des contraintes résiduelles autour des inclusions sphériques.....	103
IV.4.2 Résultats et discussions.....	105
IV.4.2.1 Pression interne.....	106
IV.4.2.2 Etude par éléments finis.....	106
IV.4.2.3 Détermination du champ de contraintes principales au voisinage d'une inclusion	108
IV.4.2.4 Détermination des champs des contraintes principales au voisinage de plusieurs inclusions sphériques	112
Conclusion.....	117
Conclusion générale.....	119
Bibliographie	121

Abréviations

HAP	Hydroxyapatite
β -TCP	Béta- tricalcique
Ti-6Al-V4	Alliage à base de titane de composition nominale massique de 6% d'aluminium, 4% de vanadium et 90% de titane
PU	Polyuréthane
LDPE	Polyéthylène basse densité (Low-density polyethylene)
UHWPE	Polyéthylène a très haut poids moléculaire (Ultra-high-molecular-weight polyethylene)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle (Polymethyl Methacrylate)
PP	Polypropylène
α -TCP	Alpha-tricalcique
DCPD	Phosphate dicalcique dihydraté (Brushite)
DCPA	Phosphate dicalcique
OCP	Phosphate octocalcique
TCP	Phosphate tricalcique
TCPM	Phosphate tétracalcique
m-ZrO ₂	Zircone monoclinique
q-ZrO ₂	Zircone quadratique
ZrO _{2-x} %Y ₂ O ₃	Zircone stabilisée à yttrium
DRX	Diffraction aux rayons X
JCPDS	Joint Committee and Powder Diffraction Standards
IR	Infra-rouge
B.E.T	BRUNAUER- EMETT-TELLER
Tri6	Eléments triangulaires plans à 6 nœuds
AZ35	65%Al ₂ O ₃ -35%ZrO ₂
AZ50	50%Al ₂ O ₃ -50%ZrO ₂
AZ80	20%Al ₂ O ₃ -80%ZrO ₂
AZ100	100%ZrO ₂

Introduction générale

La science des biomatériaux est un domaine pluridisciplinaire qui recouvre une grande variété d'applications biomédicales pour lesquels les exigences vont être de plus en plus importantes avec les nouvelles technologies et l'augmentation de l'espérance de vie des êtres humains. Un biomatériau dépend de nombreux paramètres physiques, chimiques et biologiques qui doivent être pris en compte pour que ses propriétés médicales soient appropriées avec les activités du corps humain. Le développement des biomatériaux est une tâche complexe qui nécessite l'union des efforts scientifiques de plusieurs spécialistes. Par conséquent, les biomatériaux de comblement osseux restent toujours des matériaux d'actualité. Ils offrent une alternative intéressante pour les greffes osseuses. Leur caractère ostéo-conducteur permet de les utiliser comme support pour la formation osseuse sans qu'ils induisent le rejet par le corps humain.

De nombreuses études récentes tentent d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques des biomatériaux. Plusieurs intervenants sont concernés : les chimistes pour l'élaboration des nouveaux matériaux, les physiciens et les céramistes pour la fabrication des pièces et la caractérisation des céramiques. Nous n'allons pas oublier le rôle primordial des biologistes, des chirurgiens orthopédistes et des chirurgiens dentistes qui sont directement concernés par l'application de ces céramiques à leurs clients.

En effet, l'obtention de biomatériaux avancés, avec les propriétés souhaitées, nécessite une recherche intégrée allant de la synthèse aux propriétés d'usage en passant par la mise en forme de ces produits. Leur qualité est évaluée par leur biocompatibilité qui est mesurée par le biais de leur pureté, de leur composition chimique et cristallographique, de leur degré de cristallisation et de leur réactivité.

Parmi les candidats les plus étudiés qui se sont imposés depuis déjà quelques années, on trouve les phosphates de calcium notamment l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAP) et le phosphate tricalcique $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP). Leurs propriétés

physico-chimiques qui sont très proche de celles de l'os ainsi que leurs bioactivité et ostéoconduction ont suscité l'intérêt des chercheurs pour cette famille de céramiques.

La recherche s'est intéressée également à des matériaux à base d'alumine Al_2O_3 et zircon ZrO_2 suite à leurs propriétés biomédicales exceptionnelles (haut module d'élasticité, bonne tenue à la corrosion, haute température de fusion ou de décomposition et charge à la rupture élevée...). Cependant, leur fragilité reste un handicap qui limite l'utilisation de ce type de céramiques surtout lorsqu'elles sont soumises à des sollicitations mécaniques importantes.

Dans un premier volet, ce travail a pour objectif l'étude des propriétés mécaniques des biomatériaux à base de phosphate de calcium que nous avons élaborés et caractérisés. Une meilleure connaissance de ces propriétés ne peut qu'améliorer la fiabilité de ces matériaux.

Dans le deuxième volet, nous nous intéresserons à l'étude, par la méthode des éléments finis, du comportement mécanique des céramiques particulières : matériaux à structure duplex. Cette catégorie de céramiques composites consiste en des matrices à base d'alumine Al_2O_3 renforcées par des zones sphériques constituées d'un mélange alumine/zircon ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$). Cette partie a pour objectif de construire des matériaux modèles optimisés sans passer par les étapes de synthèse et d'élaboration. Nous allons détailler les deux volets cités ci-dessus dans quatre chapitres :

Le premier est une étude bibliographique constituée de toutes informations publiées jusqu'à présent sur l'élaboration, la microstructure, les propriétés physico-chimiques, les applications de l'hydroxyapatite (HAP) et du β -phosphate tricalcique (β -TCP) et les mécanismes de renforcement dans les matériaux à base d'alumine/zircon. Cette synthèse bibliographique permet de situer la problématique et par la suite le contexte de notre travail.

Le second chapitre présente la description des procédures expérimentales utilisées pour l'élaboration des échantillons et leur caractérisation. Ces méthodes ont un grand intérêt pour notre étude, surtout que l'objectif que nous nous fixons est d'obtenir des biomatériaux à base de phosphate de calcium très denses qui seront testés par la suite.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du comportement mécanique des biomatériaux à base de phosphate de calcium préparés et caractérisés dans notre laboratoire et l'effet de l'environnement sur les propriétés mécaniques est également étudié.

L'étude du comportement mécanique des matériaux à base d'alumine /zircone par la méthode des éléments finis fait l'objet du quatrième chapitre. Un intérêt tout particulier est consacré à l'étude des champs de contraintes au voisinage des inclusions sphériques dans une matrice à base d'alumine.

Enfin, nous allons conclure par un résumé des résultats essentiels de cette étude tout en ouvrant plusieurs perspectives pour le développement futur de l'étude et les applications des biomatériaux apatitiques dans le domaine médical.

Chapitre 1 :

Aperçu bibliographique

Introduction

Les chirurgiens sont confrontés depuis toujours à des pertes de substances osseuses qui posent des problèmes thérapeutiques majeurs. En effet, le traitement des maladies de l'appareil locomoteur, nécessite la « réparation » de l'os, et l'utilisation des greffes et des substituts osseux. Ces derniers peuvent provenir de diverses origines et les conséquences ne sont pas toujours les plus adéquates pour les patients. En 1860, selon Ciucă et col. [1] le docteur Lister a introduit les biomatériaux dans la chirurgie antiseptique et que leur utilisation devient plus possible dans le domaine médical.

Dans ces dernières années, l'amélioration des propriétés physico-chimiques des biomatériaux que se soient naturels ou artificiels, en particulier la biocompatibilité, la bio-activité et la biorésorbabilité, constitue l'une des préoccupations des équipes de recherche et des industriels. En effet, la réactivité des biomatériaux par rapport à l'organisme permet de les classer en biocompatibles, bio-tolérés, bio-inertes, bioactifs, bio-résorbables, non-résorbables, ostéoconducteurs et ostéoinducteurs [2].

I.1 Généralités sur les biomatériaux : intérêts et applications

Les biomatériaux employés peuvent être d'origine naturelle ou artificielle :

I.1.1 Biomatériaux naturels

Les greffes osseuses d'origines naturelles peuvent être :

- ❖ Autogreffes : les prélèvements de tissu se font sur l'individu,
- ❖ Allogreffes : les prélèvements de tissu se font sur un individu de la même espèce.
- ❖ Xénogreffes : les prélèvements de tissu se font sur une espèce différente,
- ❖ Hétérogreffes : les prélèvements de tissu se font sur un animal.

Dans les deux derniers cas, les traitements préalables sont obligatoires afin d'empêcher le risque de contamination et d'agir sur les qualités biologiques et mécaniques de ces matériaux. Ces traitements peuvent être en particulier la congélation, la stérilisation par rayonnement γ et le chauffage [3]. De plus, l'insuffisance d'échantillons disponibles et les grandes variabilités de comportement des biomatériaux naturels rendent leur utilisation très restreinte. Pour cela, le recours aux biomatériaux synthétiques devient indispensable (Tableau I-1).

Matériaux	Applications médicales
Allogreffes	Dons d'organes, de moelle.
Hétérogreffes, Xénogreffes	Greffes vasculaires, valves cardiaques, tendons, ligaments, substituts osseux.
Os autogène	Substituts osseux
Cellulose	Système de libération (excipient), tampon hémostatique, oblitération d'anévrisme.
Chitosane	Bio-gels (cicatrisation et délivrance contrôlée de principes actifs)
Collagène	Remplacement tissulaire (tissus durs et mous), cornée, cicatrisation.
Acide hyaluronique	Protection oculaire (lubrifiant). Fluide synovial.
Corail	Substituts osseux

Tableau I-1 : Quelques biomatériaux naturels et leurs applications [3-4]

I.1.2 Biomatériaux synthétiques

Les biomatériaux synthétiques présentent une alternative aux biomatériaux naturels, sachant que le choix de la nature d'un implant se fait en fonction de ses propriétés chimiques, biologiques et mécaniques qui doivent répondre aux critères imposés par la demande. Les matériaux artificiels peuvent être organiques (polymères), minéraux (céramiques et métaux) ou organo-minéraux (composites).

Rappelons que les implants orthopédiques représentent une grande variété d'applications dans le domaine des biomatériaux. Les principales classes des

biomatériaux synthétiques avec leurs applications médicales sont regroupées dans le tableau I-2.

Métaux	Alliage chrome-cobalt	Implants articulaires, implants dentaires, valves cardiaques
	Titane Ti-6Al-V4	Implants articulaires et dentaires, plaques et vis d'ostéosynthèse, pacemakers, éléments de chirurgie reconstructive.
	Acier inoxydable 316L	Pacemakers (électrodes), plaques et vis d'ostéosynthèse, agrafes diverses, implants articulaires
	Alliage (nickel-chrome) et (Nickel- Titane)	Réparations dentaires
Polymères	Polyuréthane (PU)	Urologie, implants mammaires, valves cardiaques, pacemakers (isolant)
	Polyéthylène (LDPE ; UHWPE)	Sutures, chirurgies faciale et dentaires, tendons, prothèses de hanche et genoux.
	Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Lentilles intraoculaires, ciments orthopédiques.
	Polypropylène (PP)	Sutures, ligaments
	Polyamide	sutures
	Silicone	Implants mammaires, urologie, implants testiculaires, pacemaker (isolant), chirurgies faciales, chirurgies des mains
	Polyester	Sutures, implants vasculaires
Verres et céramiques	Phosphate de calcium	Implants orthopédiques, ciments, support de médicaments implantables, chirurgies maxillo-faciales, comblements osseux
	Alumine-Zircone (Al_2O_3 - ZrO_2)	Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses des hanches, osselets de l'oreille moyenne. Pacemakers (isolant), implants dentaires
	Bioverre	Implants orthopédiques et dentaires, disques vertébraux, prothèses de genoux

Tableau I-2 : Classification des biomatériaux synthétiques [3-4]

Les bonnes propriétés physico-chimiques des céramiques à savoir leur variété de structures, de compositions, de propriétés de surface et de porosité font de ces biomatériaux une catégorie intéressante pour l'application médicale. Ce qui leur donne une large gamme d'utilisations malgré leurs propriétés mécaniques restreintes. Les biocéramiques présentent aussi des diverses réactivités vis-à-vis de la variété des cellules biologiques humaines. La figure I-1 illustre les trois types de biocéramiques selon la durée de contact biomatériau-tissu [5].

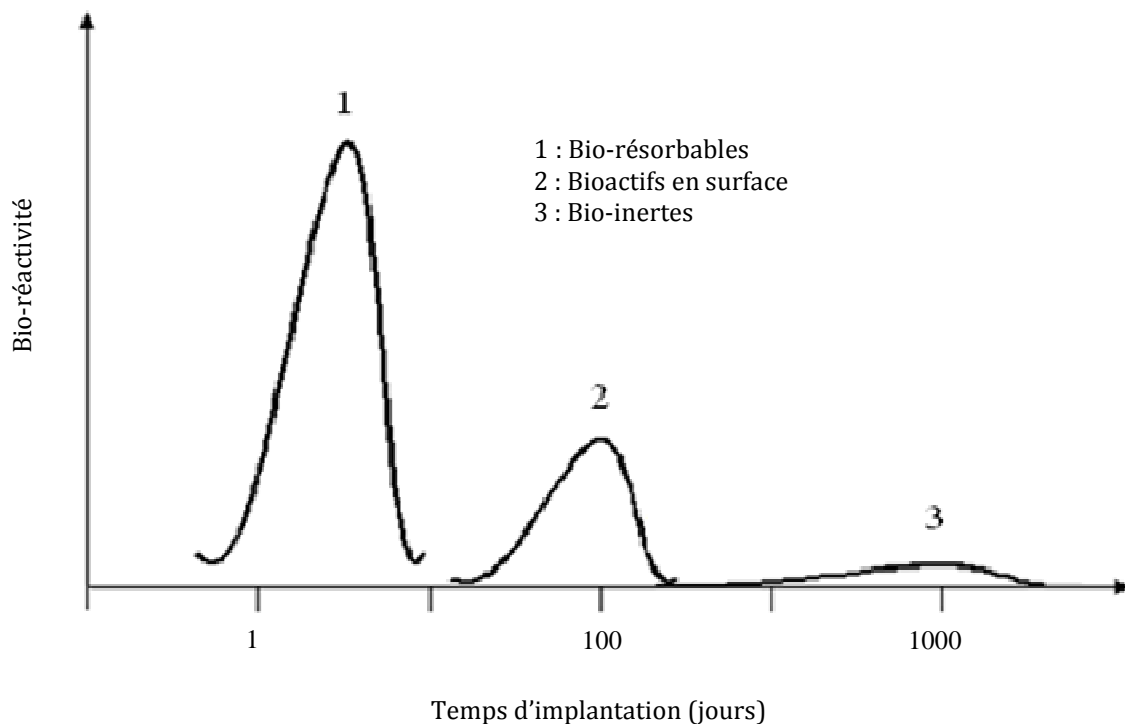


Figure I-1 : Variation de la réactivité relative des biocéramiques en fonction du temps de contact avec l'os [5]

Les matériaux bio-inertes : leur introduction dans le corps humain ne subisse aucune modification chimique ni interaction avec les tissus hôtes dont les métaux, les composites à base de titane, d'alumine et de zircone sont les principaux matériaux de cette classe. Ils sont ostéointégrés qui se caractérisent par une interface fonctionnelle entre le matériau et le tissu, dans laquelle la matrice osseuse s'accroche aux irrégularités de surface du matériau [6].

Les matériaux bioactifs : cette catégorie de biomatériaux est capable d'activer la réparation tissulaire. Le contact de biomatériau avec l'organisme est intime et assuré

par une interface fonctionnelle et une fixation bioactive. Dans cette classe, les interactions biologiques sont développées entre le biomatériau et la matrice osseuse dans des conditions les plus favorables et le long du temps de séjour [7].

Les matériaux bio-résorbables : leur fonction est de régénérer les tissus osseux et d'assurer une fonction mécanique en comblant le défaut osseux. Ils permettent aussi la croissance de la matrice osseuse pour des tailles de défauts supérieures à une certaine taille critique que l'os ne peut combler. La fixation de l'implant à la matrice se fait naturellement, mais elle nécessite une certaine porosité de plusieurs centaines de microns (μm) afin d'engendrer la vascularisation. La cinétique de résorption de ces matériaux doit être voisine de la cinétique d'ossification. Parmi ces biomatériaux, on retrouve les phosphates de calcium de type β -tricalcique (β -TCP), les ciments et les carbonates de calcium [8].

Quant aux céramistes, ils développent des biomatériaux plus performants possédant des propriétés mixtes « résorbabilité-bioactivité » et de bonnes propriétés mécaniques afin de répondre aux exigences du marché. Dans cet axe de recherche, nous développons des travaux de recherches sur deux types de matériaux :(i) les biocéramiques à base de phosphate de calcium (Hydroxyapatite et β phosphate tricalcique) en tant que substituts osseux et (ii) les matériaux à structure duplex à base de zircone et d'alumine.

I.2 Les biomatériaux à base des phosphates de calcium

Les phosphates de calcium (hydroxyapatite, phosphate tricalcique) forment une classe privilégiée de biomatériaux et présentent des bonnes propriétés d'adsorption des espèces biologiques liées à la présence des groupements P-OH à la surface. Le tableau I-3 regroupe les principaux composés du phosphate de calcium selon le rapport molaire calcium/phosphore (Ca/P) [9]. Parmi ces composés, le phosphate tricalcique possède deux formes allotropiques α (monoclinique) et β (rhomboédrique).

Symbole	Formule	Nom	Ca/P
DCPD	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	Phosphate dicalcique dihydraté (Brushite)	1
DCPA	CaHPO_4	Phosphate dicalcique	1
OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6, 5\text{H}_2\text{O}$	Phosphate octocalcique	1,33
TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Phosphate tricalcique	1,5
HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxyapatite	1,67
TCPM	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Phosphate tétracalcique	2

Tableau I-3 : Famille des phosphates calciques [9]

La stabilité de ces composés dépend de la température et de la proportion des éléments constitutifs de la matrice phosphatée. Le diagramme de phase, établi par Kreidler et Hummel [10], est donné dans la figure I-3 illustrant l'influence de la température et de la teneur en CaO sur la stabilité de ces biomatériaux.

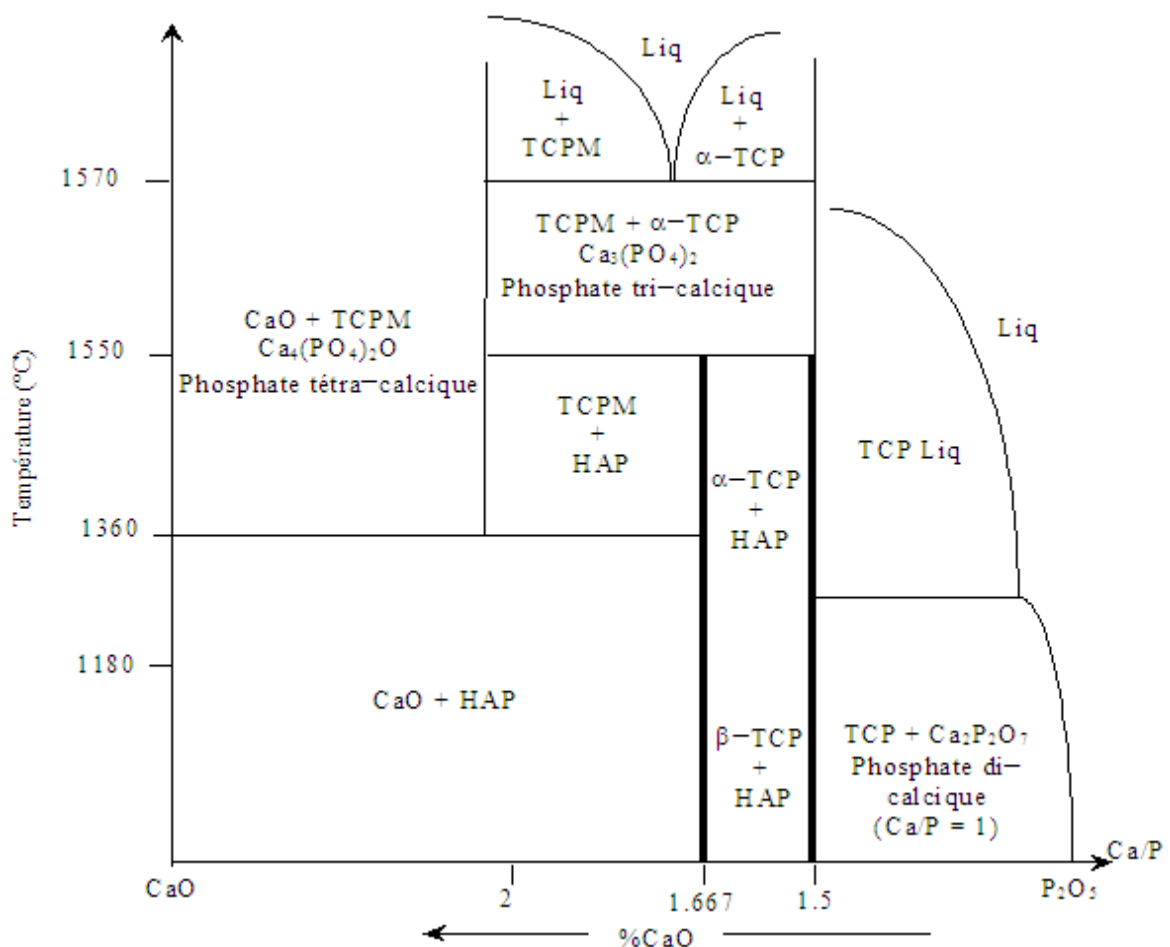
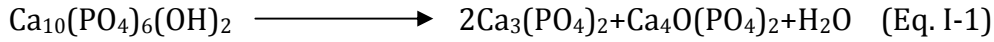


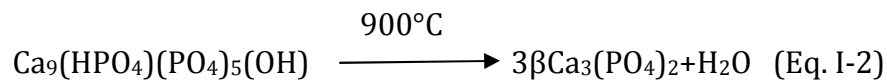
Figure I-2 : Diagramme de phases du système CaO - P₂O₅ [10].

En milieu anhydre et à une température de chauffage critique, l'hydroxyapatite HAP se décompose en β -tricalcique (β -TCP) puis en α -tricalcique (α -TCP), en phosphate tétra-calcique (TCPM) et H_2O , selon la réaction (Eq. I-1).



En revanche, l'hydroxyapatite biologique autant que matériau principal inorganique des tissus durs (os, dents) n'a pas la même structure que l'HAP synthétique. Elle est non-stœchiométrique, mal cristallisée et partiellement carbonatée. Les carbonates sont adsorbées en surface des cristaux et incorporées dans la structure dans les sites PO_4 et OH . Mackay [11] montrent que la présence des ions hydrogénophosphates HPO_4 , qui justifie la valeur de son faible rapport Ca/P par rapport à la valeur stœchiométrique de 1,67, entraîne un désordre structural de la matrice apatitique. D'après Raynaud et col. [12], la modification du rapport molaire Ca/P provoque des variations structurales et texturales de la poudre étudiée.

Le phosphate tricalcique, résorbable et moins stable que l'HAP, précipite sous forme amorphe $Ca_9(PO_4)_6 \cdot nH_2O$ ou cristalline de structure apatitique $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)$ [13-16]. Elle se décompose en β -TCP vers une température de $900^\circ C$ suivant la réaction suivante :



Cette phase est stable de la température ambiante jusqu'à $930^\circ C$, $1180^\circ C$ ou $1200^\circ C$ selon les publications [17-24]. Inversement, le phosphate tricalcique peut se retransformer en forme apatitique si on l'immerge dans l'eau [15,25].

Dans la suite de cet aperçu bibliographique, nous décrivons les propriétés structurales et mécaniques de l'hydroxyapatite (HAP) et le β -phosphate tricalcique (β -TCP). Leurs méthodes de synthèse sont également présentées à la lumière des données bibliographiques.

I.2. 1 Propriétés structurales d'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique

Les tissus durs, l'os et les dents, sont des composites organocéramiques qui ont une microstructure très complexe. Le principal constituant minéral de l'os est l'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP) pour une part d'environ de 50% en masse et de 70% en volume [26]. Elle semble être le matériau céramique le plus adéquat pour la construction du tissu osseux artificiel grâce à son excellente biocompatibilité [27].

Cependant, les caractéristiques mécaniques des céramiques pures d'HAP sont restreintes et les applications médicales sont limitées aux petits implants peu chargés mécaniquement [28]. Compte tenu de son excellente bioactivité, elle favorise le développement du tissu naturel osseux sur le dispositif prothétique et contribue à l'adhésion et à la prolifération des cellules osseuses.

Parallèlement, le phosphate tricalcique (β -TCP) est fréquemment employé en tant que produit de substitution pour la greffe osseuse dans de nombreux domaines chirurgicaux comme l'orthopédie, le dentaire et la chirurgie plastique [29]. Sa composition chimique, proche de la phase minérale de l'os, lui confère d'excellentes propriétés de biocompatibilité et d'ostéointégration. De plus, sa haute résorbabilité dans l'environnement biologique humain permet une recolonisation significative du site opérationnel lors de la dégradation progressive du matériau.

I.2.1.1 Structure cristallographique de l'hydroxyapatite

Les apatites admettent la formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ où Me est un cation divalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} ...), XO_4 un oxyanion (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} ...) et Y un anion monovalent (F^- , Cl^- , OH^- ...). En effet, celles qui entrent dans la constitution des tissus calcifiés sont iso-structurales à l'hydroxyapatite phosphocalcique.

La formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ représente la maille élémentaire de l'hydroxyapatite synthétique [27]. Elle cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $P6_3/m$ [30]. La dimension de sa maille élémentaire est $a = b = 9,432 \text{ \AA}$; $c = 6,881 \text{ \AA}$. Le rapport atomique Ca/P stœchiométrique de l'HAP est 1,67 (10/6).

L'apatite est essentiellement constituée d'un squelette formé d'ions phosphates (PO_4^{3-}) disposés en deux couches par maille dans lesquelles ils constituent des arrangements hexagonaux [29] (Figure I-3).

La disposition de ces couches de tétraèdres (PO_4^{3-}) est telle qu'il existe, perpendiculairement à elles, deux jeux de tunnels :

Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par les ions calcium notés Ca(I). Ils sont coordonnés par neuf atomes d'oxygène appartenant aux groupements (PO_4^{3-}).

Le deuxième jeu, dont les axes coïncident avec les axes sénaires hélicoïdaux du réseau, sont bordés par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium Ca(II). Les axes sont occupés par les ions hydroxydes. Les ions calcium sont coordonnés par six atomes d'oxygène, des tétraèdres (PO_4^{3-}) et par un ion hydroxyde, soit une coordinence globale de 7.

Le diamètre de ces tunnels (3\AA) est supérieur au diamètre du premier jeu. Ils confèrent au réseau des apatites des propriétés d'échangeurs d'ions, ou même de réseau hôte de composés d'insertion, les tunnels étant occupés par des molécules.

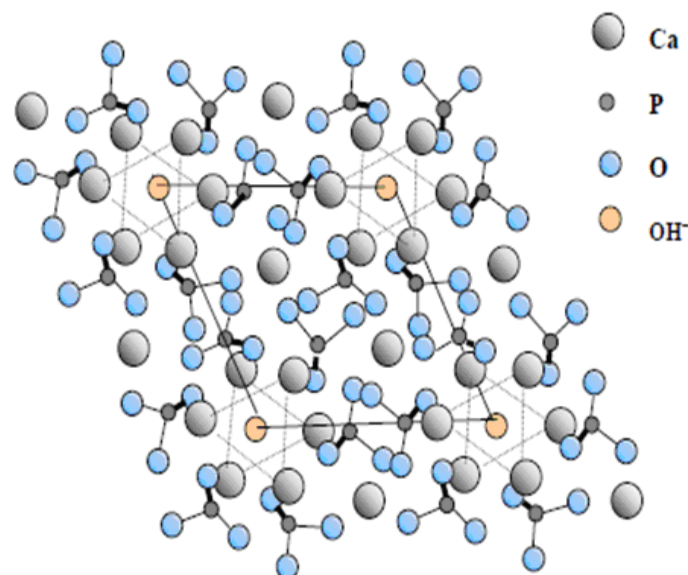


Figure I-3 : Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'HAP [31].

- **Position des dix atomes de calcium :**

Quatre atomes occupent la position Ca(I) dont deux sont à la position $z=0$ et les autres à $Z=\frac{1}{2}$. Ils forment ainsi les colonnes parallèles à l'axe C, respectivement en $x = \frac{1}{3}$, $y = \frac{2}{3}$ et $x = \frac{2}{3}$, $y = \frac{1}{3}$. Les six autres atomes occupent la position Ca(II) avec trois d'entre eux formant un triangle à $z = \frac{1}{4}$ et les autres en $z = \frac{3}{4}$.

- **Positions des hydroxydes :**

Ils sont disposés selon une colonne sur l'axe parallèle à C en $X=0$, $Y=0$ et $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$.

- **Positions des ions phosphates :**

Ils se trouvent sur un tétraèdre du niveau $Z = \frac{1}{4}$ au niveau $Z = \frac{3}{4}$. C'est ce motif qui donne sa stabilité à l'apatite. La grande réactivité chimique des apatites découle de la présence de canaux colinéaires à l'axe C. En effet, il est possible d'envisager le remplacement partiel ou total de l'anion situé dans le tunnel par d'autres anions tels que le chlore, le fluor... afin d'aboutir par exemple à des chloro- ou fluoroapatites.

1.2.1.2 Structure cristallographique du β tricalcique $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Le β -TCP de rapport molaire Ca/P = 1,5 cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace R_{3c} . Les valeurs des paramètres cristallographiques de la maille élémentaire sont $a = b = 10,4352 \text{ \AA}$ et $c = 37,4029 \text{ \AA}$ du β -TCP d'après M. Yaschima et col. [32].

Le contenu de l'unité asymétrique, en tenant compte des multiplicités des différentes positions de Wyckoff occupées par les atomes, conduit à une stœchiométrie en accord avec la formulation $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Les phosphores occupent des sites de coordinence quatre générés par l'arrangement de quatre anions oxygène premiers voisins (figures 1-4 et 1-5).

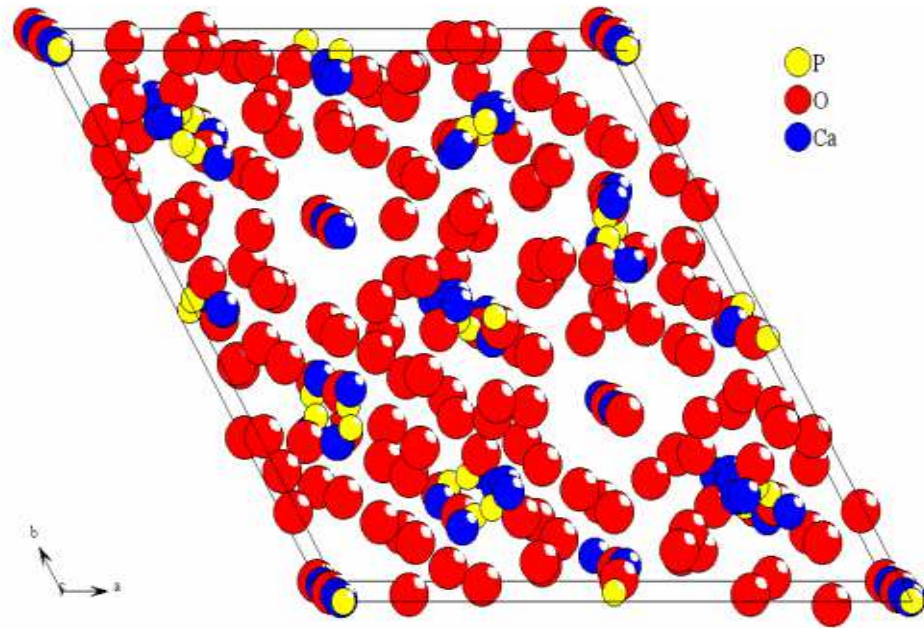


Figure I-4 : Maille élémentaire de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [33]

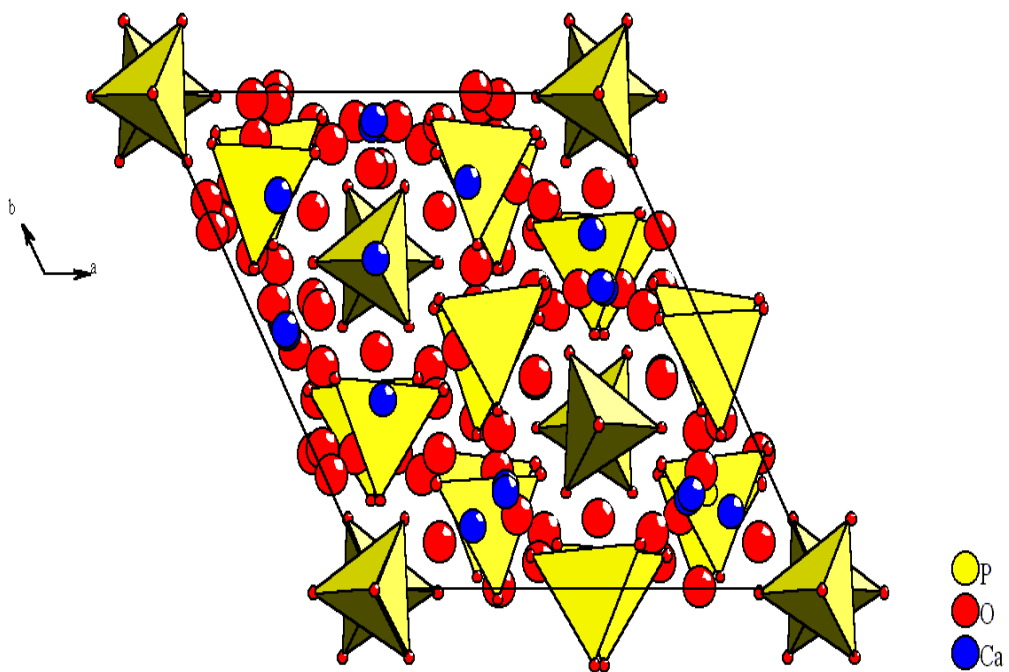


Figure I-5 : Maille élémentaire $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [33].

Le β -TCP pur n'a pas été observé dans les tissus biologiques. Cependant, la structure du phosphate tricalcique est telle qu'il peut se produire des substitutions

d'ions Ca^{2+} par d'autres ions bivalents tels que Mg^{2+} [34-35]. Certaines substitutions favorisent la stabilité de la structure cristalline du β -TCP et entraînent une diminution des paramètres **a** et **c** de la maille élémentaire. Les phosphates tricalciques rencontrés dans les milieux biologiques contiennent généralement les ions Mg^{2+} , et sont appelés whitlockite (β -TCMP) et rencontrés dans de nombreuses calcifications pathologiques et dans les caries arrêtées de la dentine.

I.2.2 Propriétés physico-chimiques des matériaux dérivés du phosphate de calcium.

Une biocéramique est un matériau solide de synthèse et qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La majorité des biocéramiques sont actuellement préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique à haute température (frittage). La plupart des biocéramiques sont des matériaux polycristallins, bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme il est illustré par la figure I-6.

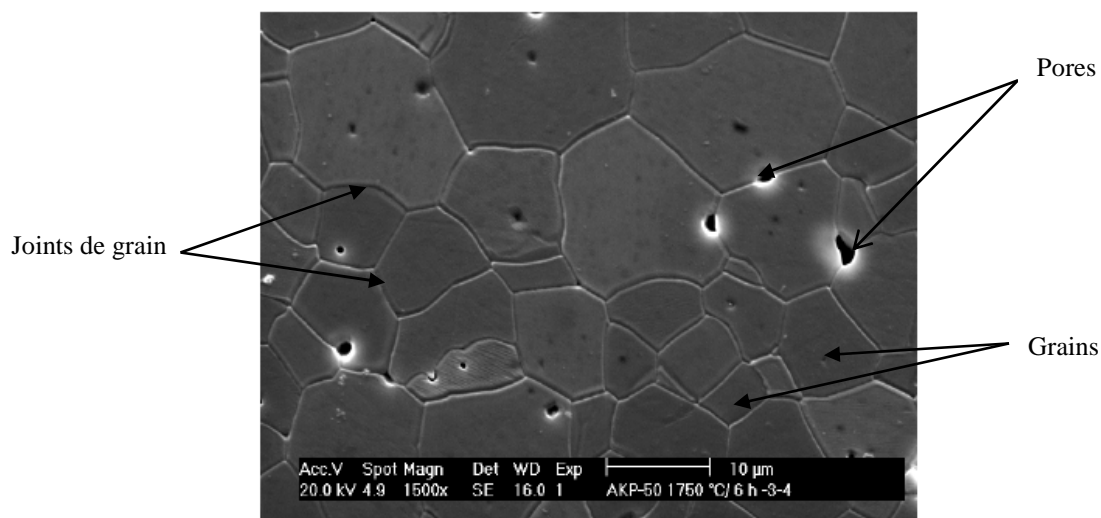


Figure I-6 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores [36].

I.2.2.1 Frittage des matériaux céramiques

Le frittage est un processus thermique qui permet de transformer le comprimé de poudre (corps cru) en une masse solide et cohérente. Les mécanismes de diffusion permettent aux grains individuels de se souder pour former une masse cohérente. Les

températures de frittage appliquées doivent être inférieures à la température de fusion du composé. La présence d'une phase mineure dans le matériau à fritter qui se transforme en phase liquide rend la diffusion de matière plus facile et accélère le processus de frittage. Les propriétés physiques d'une céramique frittée sont fortement liées aux défauts microscopiques tels que les pores, agglomérats ou impuretés chimiques. L'élimination des imperfections et des défauts permet d'avoir des matériaux plus homogènes et moins d'impuretés.

Le procédé de la mise en forme des biocéramiques est une étape importante dans la fabrication des produits céramiques pour une telle application qui nécessite une géométrie convenable. Les propriétés intrinsèques des biocéramiques à savoir la fragilité, la dureté et le point de fusion ne permettent pas l'application des méthodes métallurgiques classiques. En effet, il existe deux procédés principaux de mise en forme pour les biocéramiques : (i) le pressage (d'une poudre pulvérulente) et (ii) le coulage en barbotine (mise en forme d'une pâte ou dispersion) [37]. L'utilisation d'un tel procédé de fabrication d'un corps cru de poudre dépend de plusieurs facteurs comme la géométrie, la taille et les tolérances dimensionnelles des pièces à réaliser. L'état de surface, le prix et le taux de production sont également des paramètres à tenir en compte lors de la fabrication. Notons également que toutes les méthodes de mise en forme de biocéramique requièrent l'utilisation d'additifs organiques pour faciliter le coulage en barbotine ou pour favoriser un bon compactage. Ces additifs organiques doivent être éliminés avant le processus de frittage par pyrolyse à l'air qui s'appelle le déliantage. Les deux étapes de séchage et déliantage peuvent provoquer des défauts structuraux (micro ou macro) si l'élimination des additifs est trop rapide. Le processus de déliantage est suivi par l'étape de frittage. Généralement, il existe trois types de frittage [38] :

❖ **Frittage en phase solide** : tous les constituants restent à l'état solide durant le processus du frittage. La densification est réalisée par un changement de forme des grains et le transport de la matière se produit principalement par diffusion en phase solide à travers les joints de grains.

❖ **Frittage en phase liquide** : il se forme un liquide visqueux (généralement eutectique à bas point de fusion) remplissant les espaces poreux du compact initial. La

densification se produit principalement par mise en solution et reprécipitation du solide, permettant un transport de matière rapide.

❖ **Frittage en phase réactionnelle** : deux ou plusieurs constituants réagissent entre eux pendant le frittage. La densification se réalise par formation de précipités dans les pores. La force motrice pour le frittage est la réduction de l'énergie libre de surface du système, d'une part en remplaçant les interfaces solide-gaz par des joints de grains et en réduisant aussi le rapport surface/volume des joints de grains d'autre part. En effet, la densification s'accompagne souvent d'un grossissement de grains que l'on peut empêcher par l'ajout de dopants appropriés gênant le mouvement des joints. Au niveau inter-granulaire, les forces motrices pour le transport de matière sont les énergies dues aux gradients de concentration des défauts ponctuels (lacunes) et la variation de pression due aux différences de courbure dans la microstructure. Pour accomplir l'opération de frittage on a recours soit au frittage naturel et au frittage sous charge (HP ou HIP) [39]:

❖ **Frittage naturel** : ce procédé se réalise sans appliquer aucune contrainte externe. Il présente l'avantage d'être simple, mais nécessite des températures élevées entraînant une croissance granulaire importante, ce qui peut empêcher l'élimination totale de la porosité.

❖ **Frittage sous charge ou pressage à chaud (HP=hot pressing)** : La pièce est soumise à un pressage uni-axial dans un four. Des densités élevées peuvent être atteintes à très basses températures, ce qui prévient une croissance granulaire trop importante.

❖ **Pressage isostatique à chaud (HIP=hot isostatic pressing)** : La pièce est soumise à des pressions de gaz élevées (jusqu'à 200 MPa) permettent d'éliminer rapidement à basses températures la porosité fermée des échantillons pré-frittés ou de fritter des comprimés crus au gaz selon une température maximale.

1.2.2.2 Stabilité thermique des biomatériaux phosphatés

La composition chimique, l'environnement et la température de frittage affectent la stabilité thermique des céramiques. A titre d'exemple, le traitement thermique de l'hydroxyapatite HAP à des températures élevées entraîne une légère déviation du rapport molaire Ca/P de sa valeur stœchiométrique (1,67) qui peut se décomposer en β -phosphate tricalcique de Ca/P=1,50 [40-41]. Par conséquent, le frittage à des

températures élevées peut induire la chute de la densité du matériau et une dégradation de ses propriétés mécaniques. Les études réalisées par Wang et col. [42] montrent que la densité (D) et la contrainte à la rupture en flexion (σ_f) de l'HAP frittée augmentent dans un premier stade avec la température de frittage et atteignent un maximum autour de 1200°C, (Tableau I-4).

T (°C)		900	1000	1100	1200	1250	1300	1350
Air	$D(\text{g.cm}^{-3})$	1,89	2,17	2,46	2,45	2,07	2,08	2,03
	$\sigma_f(\text{MPa})$	3,8	9,9	14,0	14,7	7,4	5,6	4,6
vide	$D(\text{g.cm}^{-3})$	1,91	2,36	2,39	2,08	1,98	1,96	1,93
	$\sigma_f(\text{MPa})$	3,8	6,2	11,6	6,0	4,3	4,0	4,0
humide	$D(\text{g.cm}^{-3})$	1,91	1,96	2,04	2,18	2,40	2,43	2,46
	$\sigma_f(\text{MPa})$	3,6	7,8	10,5	12,0	15,3	16,5	16,4

Tableau I-4 : Densité et contrainte de rupture en flexion d'une HAP frittée 4h sous air, sous vide et dans un environnement humide [39]

Une chute progressive de la résistance à la rupture et de la densité a été observée au-delà de 1200°C. Elle est expliquée par une décomposition de l'hydroxyapatite en phosphate tricalcique β -TCP et tétracalcique TCPM. Contrairement au frittage sous vide, le frittage réalisé dans un environnement humide fait augmenter progressivement la densité et la contrainte à la rupture pour atteindre des valeurs maximales vers une température de frittage de 1300°C.

Peu d'informations sur la décomposition de l'HAP au cours du frittage sont décrites dans la littérature. Quelques résultats sont parfois contradictoires et ne renferment pas assez de détails sur la stabilité thermique et les mécanismes possibles de la décomposition de l'HAP dans un domaine de température entre 1000 et 1400°C [43-44].

Les mécanismes de la transformation structurale $\beta \rightarrow \alpha$ d'un phosphate tricalcique sont également étudiés [18, 45-46]. En effet, BIGNON [18] a étudié de façon

systématique cette transformation en fonction de la température de frittage d'un composite HAP/ β -TCP (70/30) et a remarqué un début d'apparition de la phase α à partir 1150°C. Le travail de Monma et col. illustre par la figure I-7 la transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ en fonction de la température du frittage et le temps de séjour.

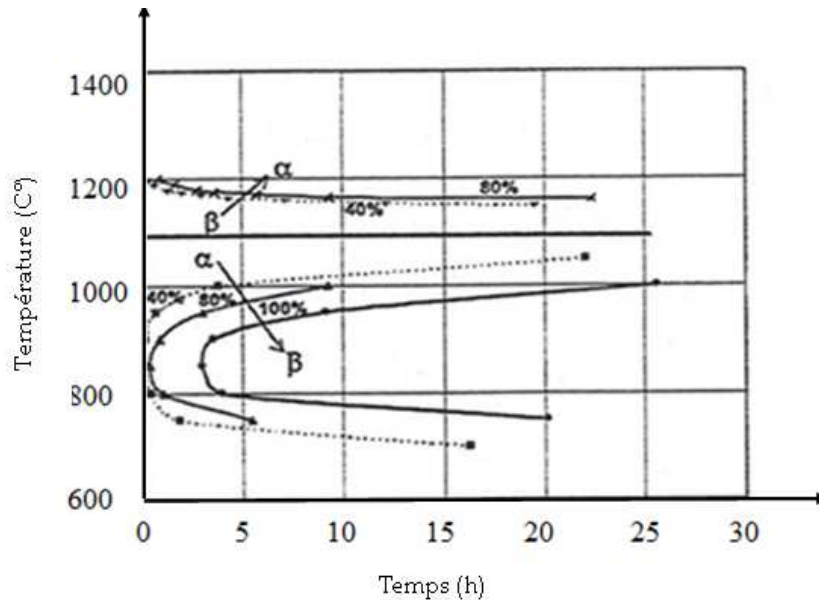


Figure I-7 : Diagramme temps- température -transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ du TCP, selon Monma et col. [45]

Malgré les nombreux résultats intéressants publiés par MONMA et col. [45] sur les mécanismes de la transformation structurale, les conditions expérimentales sont moins détaillées et les phases α et β sont difficilement identifiées par la technique de diffraction des RX.

I.2.2.3 Etude des propriétés microstructurales des biomatériaux à base de phosphate de calcium

Plusieurs travaux de recherche traitent la microstructure des biomatériaux à base de phosphate de calcium en évoquant ainsi les paramètres chimiques et physiques affectant cette microstructure [35, 43, 47-48]. Le tableau I-5 présente la croissance de la taille des grains et la densité relative des céramiques en fonction de la température du frittage pour l'hydroxyapatite et le β -phosphate de calcium dans l'intervalle des températures [1250°C -1300°C] [47]. Les variations de ces grandeurs physiques ont été observées par d'autres auteurs [35, 43]. Le frittage sous charge H.I.P. (Hot Isostatic

Pressing) réalisé par HALOUANI et col. [48] a permis d'avoir la même variation de la taille des grains avec une amélioration de la densité relative (Tableau I-6).

Température de frittage (°C)		1100	1150	1200	1250	1300
HAP	(densité calculée / densité théorique)*100 ; (3.16 g.cm ⁻³)	93	96,4	97,2	97,5	97,8
	Taille de grains (µm)	0,4	0,5	0,7	1,9	3
β-TCP	(densité calculée / densité théorique)*100 ; (3,07 g.cm ⁻³)	85,6	98,6	99,4	99,6	100
	Taille de grains (µm)	0,6	1,1	1,3	2	7,8

Tableau I-5 : Influence de la température de frittage sur la densité et la taille de grains pour l'HAP et le β-TCP [47]

Température de frittage (°C)	Temps de palier (min.)	Densité (%d _{th})	Taille de grains (µm)
900	30	54,0	-
1000	30	87,1	0,10
1040	30	93,0	0,15
1100	30	98,8	0,20
1150	30	99,0	0,35
1200	30	99,5	0,40
1250	30	99,2	0,75
1250	60	99,0	0,80
1250	60	98,8	1,20

Tableau I-6 : Influence de la température de frittage sur la densité et la taille de grains pour l'HAP pressée à chaud (H. I. P.) [48]

I.2.3 Propriétés mécaniques des biomatériaux à base du phosphate de calcium

La biocéramique obéit, en général, aux lois de la mécanique de la rupture. En effet, la rupture des biomatériaux est généralement initiée à partir de défauts préexistants. Ainsi, la détermination des propriétés mécaniques reste l'étape de jugement par excellence du procédé d'élaboration utilisé par le céramiste. Par conséquent, elle permet d'optimiser le procédé afin d'obtenir des propriétés mécaniques meilleures.

Le comportement mécanique des matériaux denses à base de phosphate de calcium a été étudié par plusieurs auteurs, notamment les comportements du matériau en fatigue [49]. Les procédés d'élaboration des biocéramiques sont très variés à savoir le coulage en barbotine, pressage uniaxial, isostatique à froid ou à chaud, frittage simple ou sous charge, ce qui rend l'analyse et la comparaison des valeurs des grandeurs physiques décrits dans la littérature très complexe. A titre d'exemple, les tableaux I-7 et I-8 regroupent quelques valeurs des grandeurs mécaniques issues de la littérature et les conditions d'élaboration des biocéramiques HAP et β -TCP.

	Conditions d'élaboration	Conditions de frittage	%Densité frittée	Taille de grain (μm)	Ténacité ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)	Flexion (MPa)	Module d'Young (GPa)	Réf.
β -TCP	Pressage 60-80MPa	1150°C	98,6	1,1	1,14	126 (4points)	95	[47]
	Pressage isostatique 600MPa	1200°C, 30min	94	0,5-3	-	-	115	[50]
	Pressage uniaxial Pressage isostatique	1180°C 7h	98	20	1,1	55	100	[49]
	Pressage 60-80MPa	1150°C	98.6	1.1	1.14	126 (4points)	95	[47]
	Pressage 69-350MPa	1100°C	100	1.9	2.34	-	21	[51]
	Pressage isostatique 600MPa	1200°C, 30min	94	0.5-3	-	-	115	[52]

Tableau I-7 : Valeurs des propriétés mécaniques données dans la littérature pour β -TCP selon différents procédés de fabrication des céramiques

Les valeurs de la contrainte à la rupture en flexion, σ_f , et de la ténacité, K_{IC} , pour des échantillons denses d'HAP préparés par différentes méthodes de synthèse varient respectivement entre 50 MPa et 196 MPa pour σ_f , et entre 0,95 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ et 1,2 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ pour K_{IC} . Pour le β -TCP, σ_f varie entre 60 MPa et 126 MPa et la ténacité est de l'ordre de 1,1 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

	Conditions d'élaboration	Conditions de frittage	%Densité (cru-frittée)	Taille de grain (μm)	Ténacité ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)	Flexion (MPa)	Module d'Young (GPa)	Réf.
HAP	Presage uniaxial 100 MPa	900°C; 15min	44-50	130nm	0,56	-	-	[53]
	Pressage isostatique 400MPa	1200°C, 2h	60-97	3	1,52	-	-	[53]
	Pressage uniaxial (20 Mpa) pressage Isostatique (200 MPa)	1200°C 3h	55-98	1,9	1	0,95	52	[49]
	Pressage 60-80MPa	1200°C, 1h	97,2	0,7	0,95	102 (4points)	92	[47]
	Pressage à chaud 10MPa	1165°C, 1h	98	-	-	90 (3points)	-	[12]
	Pressage isostatique 100MPa	1250°C, 6h	50-97	4	1	115 (3 points)	112	[54]
	Pressage isostatique 180MPa, 2min	1300°C, 3h	99	4	0,97	-	-	[44]
	Pressage à chaud 20MPa	1200°C, 30min	99,5	0,4	1,2 (SENB)	137 (3 points)	-	[48]
	Pressage 15Kg/cm ²	1250°C, 3h	-	-	1	50	-	[55]
	Pressage uniaxial 150 MPa isostatique 350MPa	1250°C, 2h	40-98	2-3	-	60 (3 points)	-	[56]
	Pressage isostatique 100 MPa	1250°C, 1h	63-97,5	4-5	-	130 (4 points)	-	[57]
	Pressage 60-80 MPa	1300°C, 3h	97,2	3	-	113 (3 points)	87,8	[47]
	Séchage à 90°C, 15h	1100°C, 1h	99,6	0,3	-	196 (3 points)	-	[58]
	Coulage 2% de dispersant	1200°C, 2h	55,8	0,85	-	88,5	-	[59]
	HAP renforcée par des whiskers	Pressage à chaud 30MPa	1000°C, 2h	97	-	1,4	-	-

Tableau I-8 : Valeurs des propriétés mécaniques données dans la littérature pour l'HAP selon différents procédés de fabrication des céramiques

A titre comparatif, le tableau I-9 donne les propriétés mécaniques de l'os qui varient en fonction de la région où il a été prélevé [47]. Ceci nous permet aussi de comparer le module d'Young et les autres propriétés mécaniques de l'HAP et du β -TCP à celles de l'os cortical.

D'après ces résultats, il semble possible d'élaborer des implants synthétiques denses dont les propriétés mécaniques soient meilleures que celles de l'os cortical. Les matériaux HAP et β -TCP peuvent donc remplir aussi bien une fonction de remplissage qu'une fonction mécanique, mais ils ne sont pas ostéoinducteurs.

Localisation	Ténacité (MPa \sqrt{m})	Flexion (MPa)	Compression (MPa)	Traction (MPa)	Module d'YOUNG (GPa)	Réf.
Os cortical	5-10	-	88-164	88-114	3-12	[52]
Os cortical	-	50-150	130-180	-	7-25	[50]
Fémur	-	-	-	-	20	[61]
Dentine	-	-	295	-	18	[52]
Email	-	-	384	10	82	[52]
HAP	0,8-1,2	50-196	509-917	-	87,8-112	[49]
β -TCP	1,14	60-126	-	-	95-115	[49]

Tableau I-9 : Propriétés mécaniques et modules d'Young de l'HAP et du β -TCP, comparées à celles de l'os selon sa localisation

I.2.4 Voies de synthèse des phosphates de calcium

Les phosphates de calcium possèdent des meilleures propriétés physico-chimiques directement liées à leur rapport molaire Ca/P [62] et à leur surface spécifique, d'où la nécessité de bien maîtriser les conditions d'élaboration à savoir le pH, la température, la nature des précurseurs du calcium et du phosphore. Le choix de la méthode de synthèse de l'HAP et du β -TCP est fondamental car il conditionne ses propriétés mécaniques obtenues.

D'une manière générale, les composés HAP et β -TCP produits industriellement sont souvent moins purs que ceux préparés en laboratoire où un grand soin est apporté à la synthèse [63]. Ceci est probablement dû au fait que les poudres manufacturées industriellement sont plutôt destinées au marché des réactifs chimiques qu'aux biomatériaux.

1. 2. 4. 1 Synthèse de l'hydroxyapatite

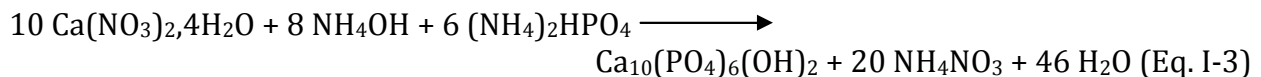
Il existe une multitude de méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite phosphocalcique sous forme pulvérulente [64-65] telles que :

- ❖ Synthèse hydrothermale ;
- ❖ Réaction en phase solide ;
- ❖ Réaction en phase aqueuse (double décomposition et neutralisation);
- ❖ Réaction liquide/solide ;
- ❖ Procédé sol-gel.

A l'échelle industrielle, les synthèses en phase aqueuse (double décomposition et neutralisation) sont privilégiées par leurs facilités et leurs coûts. Cependant, d'autres procédés sont rarement utilisés selon l'application visée.

(i) Méthode de double décomposition

La méthode de double décomposition [66-67] consiste à ajouter de façon contrôlée une solution d'un sel cationique des ions Ca^{2+} dans une solution des ions PO_4^{3-} à une température de 80°C . Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me_1/Me_2 . Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Me_1/Me_2 désiré. L'étude bibliographique révèle une variété de réactifs de sels de calcium et de phosphore employés par cette méthode. La préparation la plus courante est celle décrite par la réaction suivante [68] :



La plupart des études citées dans la littérature ne s'intéressent pas seulement à l'emploi des réactifs mais aussi aux divers paramètres influençant la synthèse, nous citons en particulier [69]:

- ❖ Le temps de la réaction de précipitation et de maturation,
- ❖ La température de la réaction de synthèse,
- ❖ Le pH du milieu réactionnel et le type d'agitation (mécanique ou magnétique),

- ❖ Le rapport atomique Ca/P,
- ❖ La vitesse d'ajout des réactifs, ...etc.

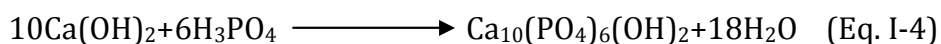
Les études publiées par Liu et col. [70] décrivent la chronologie des différentes réactions nécessaires à l'obtention de l'hydroxyapatite (HAP) à travers les étapes intermédiaires suivantes :

- a) Formation de phosphate octocalcique (OCP) très instable ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6, 5\text{H}_2\text{O}$, Ca/P = 1,33),
- b) Transformation très rapide de l'OCP en phosphate de calcium amorphe (ACP) ($(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, x\text{H}_2\text{O})$, Ca/P = 1,50).
- c) Transformation progressive de l'ACP en hydroxyapatite déficiente en calcium (DCP) ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}, n\text{H}_2\text{O}$) $0 < x < 1$. Ce qui conduit finalement à l'obtention d'une hydroxyapatite HAP stable et stœchiométrique avec un rapport Ca/P = 1,67.

Une relation entre le rapport Ca/P avec la température et le temps de la réaction a été aussi discutée par plusieurs auteurs [62,68]. Ces derniers ont constaté que lorsque le temps de la réaction est supérieur à 24 h, le rapport Ca/P est invariable et très proche de 1,67. Ils ont défini un temps minimum de maturation pour l'obtention de l'HAP stœchiométrique. A la température 25°C, le temps doit être supérieur à 7 heures. Les principaux inconvénients viennent de sa mise en œuvre pour la fabrication de l'HAP qui nécessite l'élimination des contre ions des sels de départ, contrairement à l'utilisation de la méthode de neutralisation.

(ii) Méthode par neutralisation

Cette méthode repose sur la neutralisation de l'acide orthophosphorique au moyen d'un lait de chaux fraîchement préparé [71-73]. La réaction mise en jeu est la suivante :



L'hydroxyde de calcium possède une solubilité faible dans l'eau (1,1 g/L à 25°C). Néanmoins, c'est une base forte qui peut neutraliser l'acide phosphorique, conduisant à

une précipitation de l'hydroxyapatite. Un contrôle rigoureux de la vitesse d'ajout de la quantité d'acide versée, du pH et de la température est nécessaire. Une forte agitation du mélange réactionnel est également indispensable pour éviter la formation de composés phosphatés indésirables. Cette méthode permet d'obtenir des quantités importantes d'hydroxyapatite phosphocalcique. Elle a également l'avantage d'utiliser des réactifs simples et qui n'apportent pas de contre ions.

I. 2. 4. 2 Synthèse du phosphate tricalcique

La méthode de double décomposition décrite par Heughebaert [74], peut être utilisée pour élaborer les poudres de β -phosphate tricalcique. C'est une méthode simple qui consiste à faire réagir le nitrate de calcium sur le monohydrogenophosphate diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans un milieu basique à pH=10 par l'ajout d'une solution ammoniacale. Sa calcination à 900°C pendant 3h conduit au β -phosphate tricalcique β -TCP.

I. 2. 5 Choix de la méthode de synthèse des poudres

L'étude bibliographique, que nous avons menée, montre, d'une part, que la synthèse de l'HAP par la méthode de neutralisation offre l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Les réactifs sont simples et n'apportent pas de contre ions. De plus, le seul sous-produit de la réaction est l'eau, ce qui n'est pas nuisible pour une préparation des biomatériaux à l'échelle industrielle. D'autre part, les études réalisées jusqu'à présent montrent que la méthode de double décomposition est la plus utilisée pour la préparation des poudres du β -tricalcique. Pour cela, nous avons envisagé les dites méthodes pour la préparation de nos poudres (Chapitre II).

I.3 Les matériaux à base d'alumine et de zircon

L'objectif principal des recherches sur les propriétés physico-chimiques des matériaux bio-inertes est de remédier au problème de leur fragilité. De manière générale, depuis plusieurs années, l'optimisation de la synthèse des poudres céramiques monolithiques avait pour but la production des grains fins et homogènes. En effet, la réactivité et la finesse de la poudre permettent à la fois de réduire la température de frittage et la taille des défauts intrinsèques [75]. Ces défauts sont, dans la plupart des cas, à l'origine de la rupture des céramiques massives et conditionnent leurs propriétés

mécaniques. L'origine de ces défauts est très variée. Certains d'entre-elles résultent de la microstructure, d'autres proviennent des conditions d'élaboration des biocéramiques.

Pour palier à ce problème de défauts à savoir la propagation instable des fissures dans les matériaux céramiques, des approches de renforcement de cette classe des matériaux ont été proposées [76]:

- ❖ Tolérance aux défauts ;
- ❖ Renforcement par dispersion de nanoparticules ;
- ❖ Fabrication de composites laminaires.

Par ailleurs, la possibilité de production de matériaux à structure duplex présentant à la fois deux ou trois approches de renforcement mentionnés ci-dessus reste envisageable. Vu la complexité du problème, les études se sont généralement limitées aux composites à structure duplex. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à un type particulier de duplex à base d'alumine et alumine/zircone. Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques intéressantes bien qu'ils sont très fragiles. Dans la suite de cette étude bibliographique, la description détaillée des mécanismes de renforcement dans ces matériaux est aussi présentée.

I.3.1 Concept duplex

Claussen et col. [77] sont parmi les premiers auteurs qui ont étudié le renforcement par dispersion de zones de renfort sphériques dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Cette approche consiste à la dispersion de zones relativement larges dans une matrice céramique (Figure I-8). Ces zones sphériques exercent des contraintes de compression sur la matrice. L'objectif de ces microstructures complexes est de conserver la contrainte à la rupture de la matrice étudiée à une valeur élevée et de favoriser la déviation et la bifurcation des fissures.

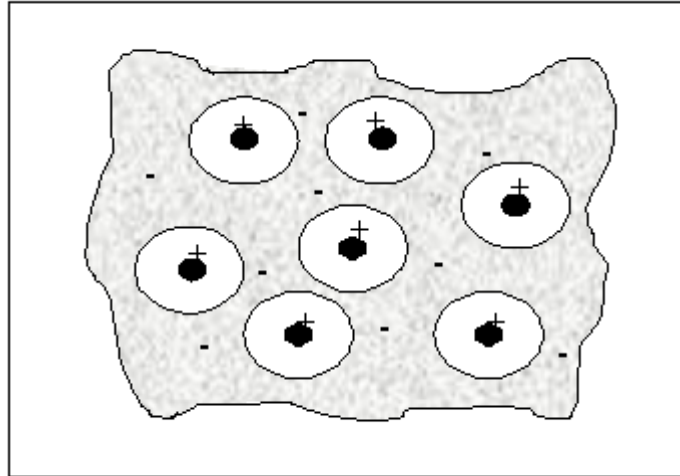


Figure I-8 : Schéma d'une structure duplex [78]

Notons que la plupart des céramiques à base d'oxydes présentent une contrainte à la rupture élevée ou une bonne tenue au choc thermique. Concilier ces deux propriétés contradictoires reste le but à atteindre par le céramiste, d'où la recherche dans le domaine des duplex est développée (Tableau I-10).

Propriété à optimiser	Favoriser les points cités
Ténacité	Eviter toute porosité ; Recherches les faibles tailles de grains (favorise l'apparition de mécanismes annexes d'absorption d'énergie et la rupture intergranulaire) ; interactions fissures inclusions ; morphologies de grains favorables aux déviations de fissures et extractions ; création de zones microfissurées limitées interagissant avec la fissure (idéalement se propageant avec la fissure) ;

<p>Résistance</p>	<p>Eviter toute porosité ; Recherches les faibles tailles de grains (limite tailles défauts) ; Eviter la microfissuration (secondes phases ou anisotropie de dilatation thermique) ; Eviter les inhomogénéités de microstructure (initient des concentrations de contraintes) ; Eviter les agressions mécaniques extérieurs génératrices de défauts de surface ;</p>
<p>Résistance à la propagation sous critique</p>	<p>Eviter les phases vitreuses, particulièrement celles riches en silice,</p>
<p>Résistance à rupture à haute température</p>	<p>Eviter toute porosité ; Eviter la microfissuration ; Eviter inhomogénéités de microstructure et chimiques (les inhomogénéités de viscosité que cela induit provoquant la cavitation) ; Eviter la présence de phase vitreuse pour les températures de service supérieures à 800°C ; Eviter les faibles angles dièdres intergrains ; Augmenter la diffusité de surface (pour limiter la cavitation) ;</p>
<p>Fluage</p>	<p>Rechercher de gros grains ; Eviter absolument toute phase vitreuse, en particulier si elle forme une couche continue aux joints de grains ; Eviter toute porosité ; Eviter particulièrement les ions aliovalents avec Al³⁺, mais aussi toutes les impuretés susceptibles de ségréger aux joints de grains et de favoriser la présence d'une phase vitreuse, Le cas MgO pose un problème puisqu'il permet de limiter les inhomogénéités chimiques et d'éviter la croissance anormale des grains. Dans le cadre de composites, on peut envisager de supprimer cet ajout.</p>

Chocs thermiques	<p>Fort coefficient de conductivités thermiques ;</p> <p>Faible coefficient de dilatation thermique ;</p> <p>Présence d'interfaces faibles (microfissuration résiduelle, porosité...) pour favoriser la résistance à l'endommagement par choc thermique (mais la contrepartie est une faible résistance mécanique) ;</p> <p>Ténacité élevée ;</p> <p>Faibles tailles (et acuités) de défauts résiduels ;</p> <p>couches en compression en surface es pièces ;</p>
Usure- frottement	<p>Ténacité élevée ;</p> <p>Dureté élevée ;</p> <p>Eviter les impuretés et l'addition de MgO,TiO₂ ;</p> <p>Eviter toute porosité ;</p> <p>Eviter toute microfissuration ;</p> <p>Rechercher une faible taille de grains ;</p> <p>Couches en compression en surfaces des pièces,</p>

Tableau I-10 : Influence de divers paramètres microstructuraux sur les propriétés thermomécaniques [78]

1.3.2 Mécanismes de renforcement dans les matériaux à base d'alumine et de zircon

L'amélioration des propriétés mécaniques des biomatériaux à base d'alumine et de zircon (matrice d'alumine renforcée par zircon) constitue l'une des préoccupations de plusieurs équipes de recherche. D'après plusieurs études, on relève des valeurs des ténacités variant de 5,5 à 10,5 MPa m^{1/2} pour des pourcentages optimaux de zircon monoclinique variant de 5 à 20% en volume [79-84]. En effet, les mécanismes de renforcement correspondants sont à l'origine de cette amélioration. Claussen et col. [85] ont montré en particulier que le renforcement dans les matériaux à structure dulpex est du à la transformation quadratique → monoclinique de la zircon. En effet, il y a deux types de renforcement :

❖ **Renforcement par microfissuration** : La transformation de phase quadratique monoclinique peut se produire lors du refroidissement pendant le processus de frittage, ce qui peut induire une microfissuration dans le matériau [81]. Dans ce cas, nous

obtenons un composé pré-micro-fissuré. Claussen et col. [86-87] ont étudié l'effet de ces microfissures sur les propriétés mécaniques en particulier sur la ténacité et la contrainte à la rupture (Figure I-9). En effet, des valeurs maximales de la ténacité ont été obtenues vers les forts taux de zirconium avec une décroissance de la taille des grains. L'augmentation de la ténacité et de la contrainte à la rupture sont justifiées par l'augmentation de la densité des microfissures quand le taux de zirconium augmente. Ce qui provoque le renforcement du matériau. Après le maximum, les propriétés mécaniques chutent à cause des microfissures qui se rejoignent. Ces dernières, agissent comme des défauts préexistants qui entraînent la diminution des valeurs de la contrainte à la rupture avec l'augmentation du taux de zirconium.

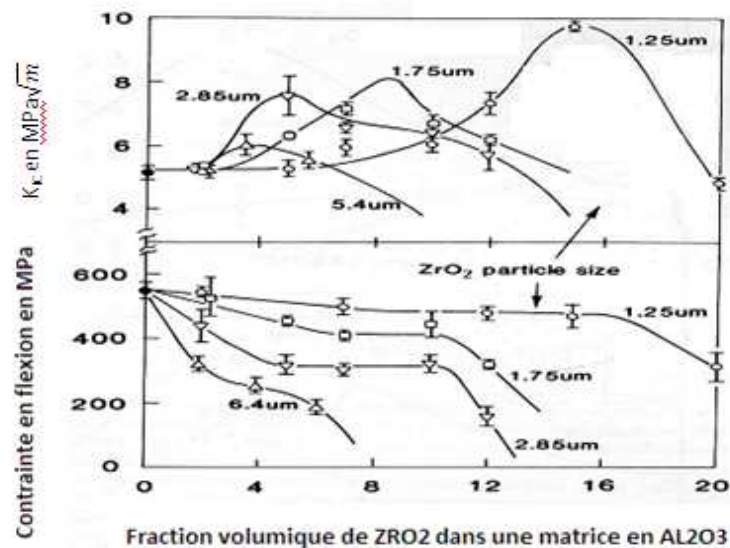


Figure I-9 : Ténacité et contraintes à la rupture pour des composés contenant différents taux de zirconium non stabilisée, et pour différentes tailles de grains de zirconium [88]

Toutefois, la taille des grains de zirconium doit être supérieure à une certaine taille critique estimée aux environs de 3 μm pour induire une microfissuration lors du refroidissement post-frittage [86-88]. Cependant, un autre mécanisme de renforcement est supposé intervenir dans le cas où la taille des grains est au-dessous de la taille critique pour former ces microfissures. En effet, les contraintes résiduelles autour des grains ZrO_2 monocliniques provoquent une microfissuration (en service) du composé, sous l'action des fissures lors de la rupture du matériau. Cette microfissuration autour de la fissure incidente est capable de consommer l'énergie nécessaire à la propagation

de la fissure incidente d'après Green et col. [81]. Ils ont également observé cette microfissuration des composé alumine-zircone pour des taux de zircone non stabilisés de moins de 10% en volume, et une taille de grains moyennement supérieures à $1\mu\text{m}$. Cependant, cette étude n'a pas pu déterminer si les microfissures étaient effectivement induites par les fissures radiales d'indentation ou si elles étaient préexistantes et seulement ouvertes lors de l'indentation. Des valeurs de dureté particulièrement basses ($<12\text{ GPa}$ pour des taux de zircone $< 15\%$ en volume) ont été relevées pour ces matériaux. Ruhle et col. [89], quant à eux, ont pu constater par microscopie électronique à transmission (MET) la présence préférentielle de microfissures au voisinage des grains de zircone monoclinique ($m\text{-ZrO}_2$). Ils ont étudié l'effet de ce renforcement par microfissuration « en service » du matériau en observant, pour une composition constante, l'effet du taux de la zircone monoclinique sur la ténacité et la contrainte à la rupture (Figure I-10). D'après la figure, malgré la diminution de la contrainte à la rupture lorsque le taux de zircone quadratique ($q\text{-ZrO}_2$) retenu au refroidissement post frittage diminue, le matériau a été renforcé. Les baisses de contraintes à la rupture peuvent donc être réellement expliquées par les microfissures préexistantes, dont la présence doit être évitée grâce à une bonne maîtrise de la dispersion et de la taille des grains de zircone.

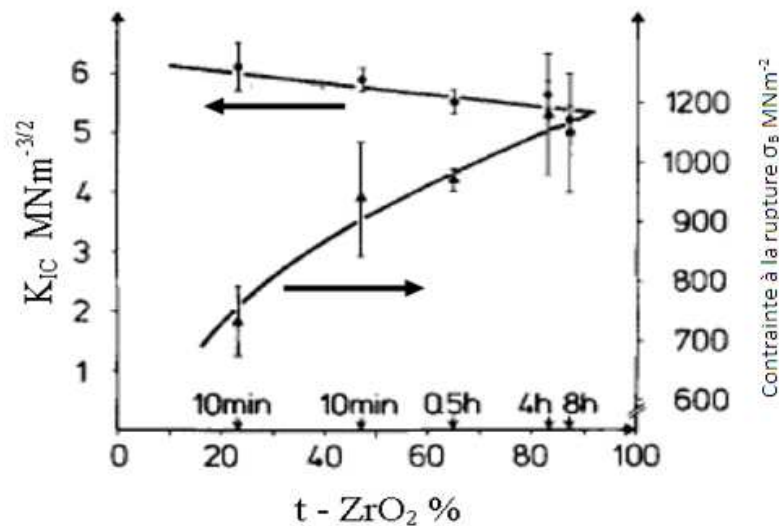


Figure I-10 : Contrainte à la rupture et ténacité pour un matériau composé d'alumine et 15% en volume de zircone, contenant différents taux initiaux de zircone tétragonale [89]

❖ Renforcement par transformation de phase

Le concept de transformation de phase dans la zirconie représente une des innovations les plus importantes dans le monde des céramiques à base d'alumine et zirconie. En effet, Garvie et col. [90] ont montré que la zirconie possède un mécanisme de renforcement par transformation de phase lui permettant de résister à la propagation des fissures. Cette transformation de la phase quadratique vers la phase monoclinique se produit au voisinage du front de fissure. L'augmentation de volume qui en résulte superpose des contraintes de compression au champ de contraintes existant, ce qui tend à ralentir la propagation de fissure. Ce mécanisme de renforcement dépend de la fraction volumique de zirconie quadratique transformable, de la taille et de la forme des particules ainsi que du matériau céramique. La figure (I-11) schématise le mécanisme de renforcement par mise en compression des lèvres de la fissure.

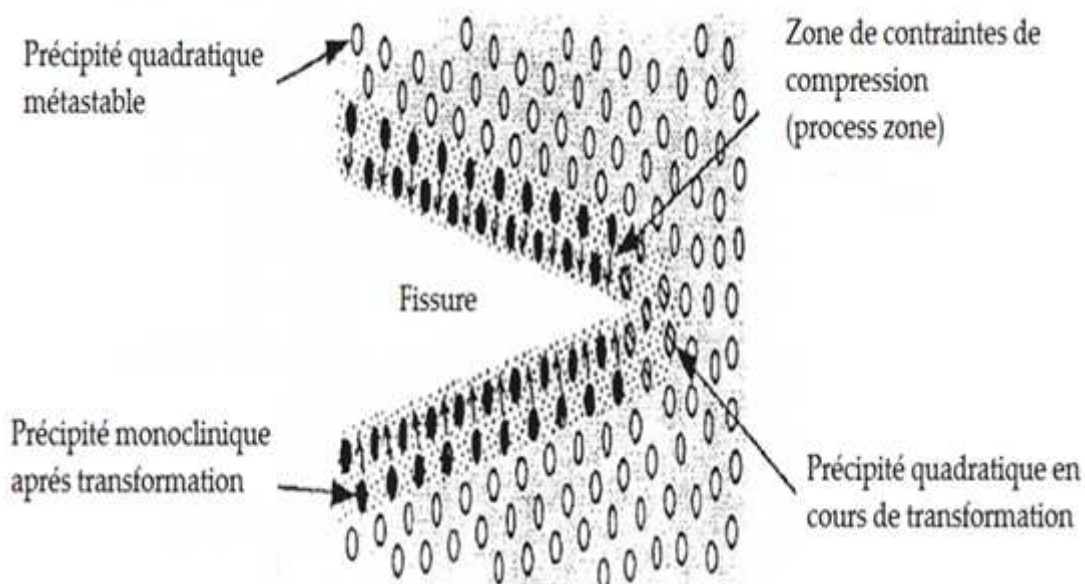


Figure I-11 : Mise en compression de la fissure par des particules de zirconie transformées [91]

Lange [92] décrit ce mécanisme de renforcement sur des composés $ZrO_2-x\%Y_2O_3$ pour lesquels la phase quadratique est stabilisée après frittage, qui est encore favorisée par l'addition de l'alumine, qui possède un module d'Young deux fois plus élevé que les inclusions de zirconie. Cette stabilité de la phase quadratique de la zirconie ($q-ZrO_2$) nécessite une taille de grains très fine. Becher [80] a étudié aussi l'influence du taux

d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) comme stabilisant de ZrO_2 . Il a relevé des valeurs de ténacité variant de $4,5 \text{ MPam}^{1/2}$ à $8 \text{ MPam}^{1/2}$ lorsque le pourcentage en Y_2O_3 passe de 3 mol% à 1 mol% dans des composés Al_2O_3 contenant 20% en volume de zircone. En conséquence, il est préférable d'utiliser des pourcentages d' Y_2O_3 les plus bas possibles.

D'autre part, la maîtrise de la taille de grains « d » de zircone doit prendre en compte la taille critique D_c (taille des grains au dessus de la quelle la zircone ne peut être retenue dans sa phase quadratique au refroidissement post frittage en absence du stabilisant) et D'_c (taille au dessous de laquelle aucune transformation q-m ne peut avoir lieu). Les grains monocliniques de zircone dont la taille d est supérieure à celle critiques D_c qui dépend du taux de zircone employé ne sont plus transformables et ne participent donc pas au renforcement par transformation de phase [81, 92]. Par ailleurs, si la taille des grains d est inférieure à D'_c , même sous contrainte ($d < D'_c$), ils ne participent pas non plus. Il est donc intéressant d'obtenir des tailles de grains de zircone se situant entre ces deux tailles critiques pour que le composé soit le plus résistant possible à la propagation des fissures.

Pour maîtriser l'effet de la taille des grains, Becher et col. [93] ont préparé par procédé sol-gel une poudre d'alumine-zircone permettant d'obtenir une taille de grains comprise entre 0,5 et 0,8 μm (Figure I-12). Les caractérisations mécaniques effectuées sur les matériaux étudiés montrent, contrairement au cas de renforcement par microfissuration, une augmentation conjointe des contraintes à la rupture et des énergies à la rupture. Par conséquent, la taille de particules suffisamment fine permet d'éviter la microfissuration.

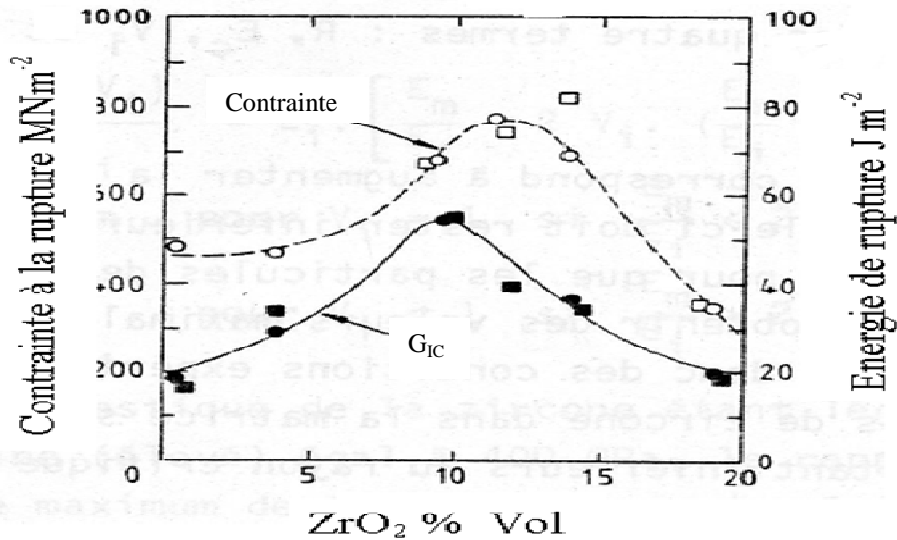


Figure I-12 : Optimum de l'énergie de rupture et de contrainte à la rupture dans un composé alumine-zircone non Yttrée [93]

Bien que la distribution des tailles de grains de zircone par voie colloïdale soit beaucoup plus étroite et centrée sur l'intervalle de transformabilité, la transformabilité des grains sous l'action des fissures mesurées par diffraction des rayons X est sensiblement la même pour les deux matériaux (environ 30% de transformation). D'autres études montrent que le fait de combiner la m-ZrO₂ et q-ZrO₂ au sein d'un composé permet d'augmenter la transformabilité des grains de zircone et de favoriser le renforcement par transformation de phase [89, 94].

Conclusion

La synthèse bibliographique a permis de comprendre les différentes méthodes d'élaboration des biomatériaux à base de phosphate de calcium. Leurs propriétés mécaniques dépendent du procédé d'élaboration de la poudre (méthode de synthèse, température et temps de la réaction, pH, température de calcination, cycle de frittage, ...etc.).

La comparaison des propriétés mécaniques de biomatériaux HAP et β -TCP reste délicate à envisager, vue la grande variété des procédés d'élaboration de ces biocéramiques. Pour cela, la caractérisation des propriétés mécaniques nécessite la

connaissance complète du biomatériau utilisé depuis la poudre jusqu'à la céramique finale.

L'étude des mécanismes de renforcement des matériaux à base d'alumine et de zirconium a été mise en évidence. Les propriétés mécaniques de matériaux à structure duplex dépendent de plusieurs phénomènes. Pour cela, nous nous sommes limités à la modélisation du comportement mécanique de ces types de matériaux par la méthode des éléments finis dans l'objectif d'avoir des matériaux modèles optimisés ce qui peut réduire le nombre d'essais expérimentaux.

Chapitre II :

Elaboration et caractérisation des biomatériaux à base de phosphate de Calcium

Introduction

L'élaboration des biomatériaux est une étape cruciale qui permet de contrôler leurs propriétés physiques. L'optimisation des paramètres d'élaboration et la caractérisation physico-chimique de l'HAP et du β -TCP sont d'une importance primordiale puisqu'on doit aboutir à des matériaux suffisamment denses.

Ce chapitre est consacré aux procédés d'élaboration et à la caractérisation morphologique des biomatériaux élaborés. Les principaux paramètres physiques majeurs seront donc déterminés.

II.1 Synthèse des poudres

II.1.1 Préparation de la poudre d'hydroxyapatite (HAP)

La synthèse de l'HAP a été réalisée dans un réacteur de 2 litres par réaction entre l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 et l'acide orthophosphorique H_3PO_4 selon la réaction suivante :



La première étape est la préparation de la suspension de l'hydroxyde de calcium. Une quantité d'oxyde de calcium est dispersée sous agitation dans l'eau distillée. L'oxyde de calcium CaO est préparé par calcination de CaCO_3 (Merck 99%) dans un creuset en platine à 1000°C pendant 24 heures. La solution acide est préparée à partir de l'acide orthophosphorique. Le rapport molaire Ca/P est fixé à 1,67. Ce qui correspond à la valeur stœchiométrique de l'hydroxyapatite phosphocalcique. La solution d'acide phosphorique (1M/L) est versée sur la suspension d'hydroxyde de calcium à l'aide d'une pompe péri-statique (33 ml/min) sous agitation mécanique (500 tr/min) à 25°C . Le pH

du mélange réactionnel est de 10,25. Le précipité obtenu est porté à maturation pendant 48 heures, puis filtré et séché à 100°C pendant 24 heures. La figure II-1 montre l'organigramme de la méthode ultérieure pour l'élaboration notre poudre d'HAP.

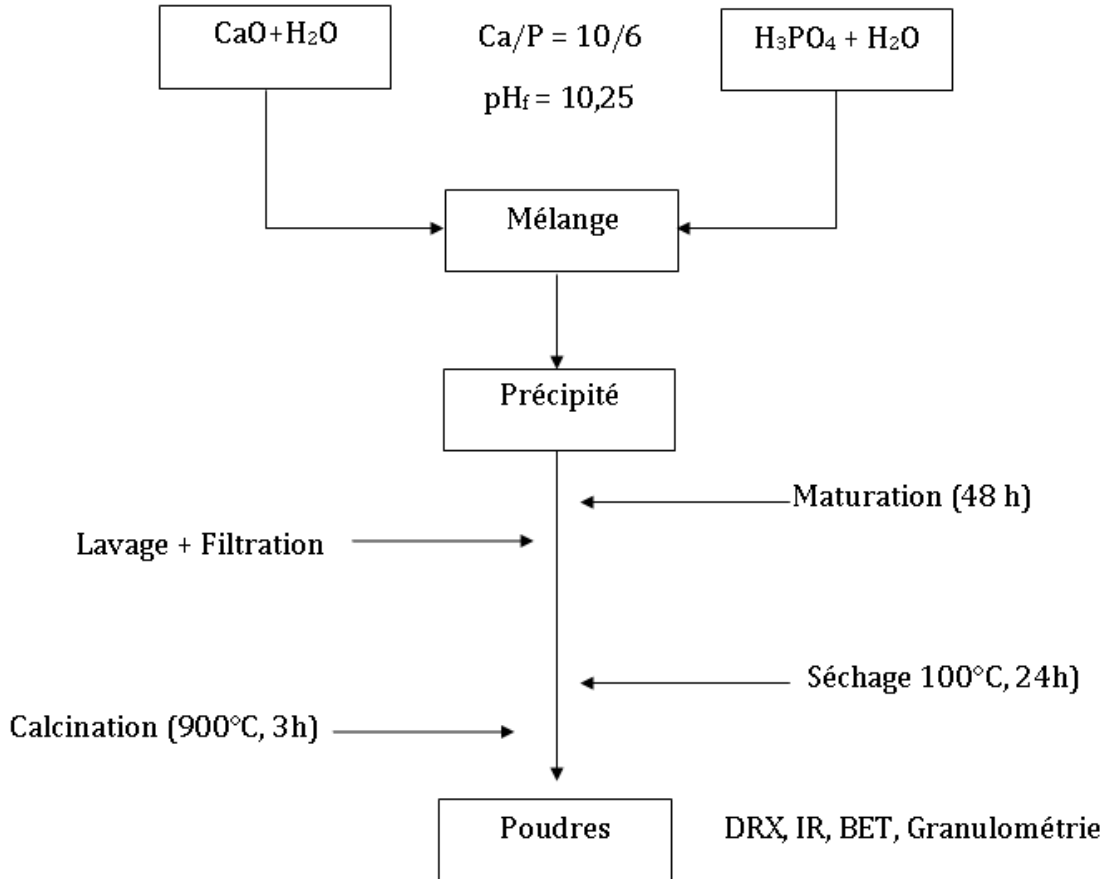
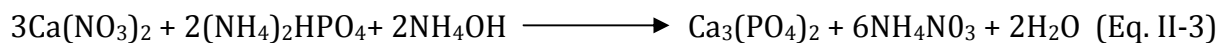


Figure II.1 : Organigramme d'élaboration des poudres d'HAP par la méthode de neutralisation

II.1.2 Synthèse du phosphate tricalcique bêta (β -TCP)

La poudre initiale du composé final β -TCP a été élaborée par la méthode de double décomposition selon la stœchiométrie de l'équation de la réaction suivante :



Les différentes étapes de cette méthode ont été présentées dans le chapitre I. En effet, à pH=10 et à la température ambiante, on fait réagir le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) sur le monohydrogenophosphate diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Le rapport

molare Ca/P est fixé à 3/2 qui correspond à la valeur stœchiométrique du phosphate tricalcique.

Après avoir laissé mûrir le précipité obtenu pendant une durée optimale de 24h, il est filtré sur Buchner, puis séché à l'étuve pendant une nuit. La poudre obtenue est calcinée dans un four tubulaire à 900°C pendant trois heures. Les produits étuvés et calcinés sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. L'organigramme d'élaboration de poudre β -TCP, par la méthode de double décomposition, est schématisé par la figure II-2.

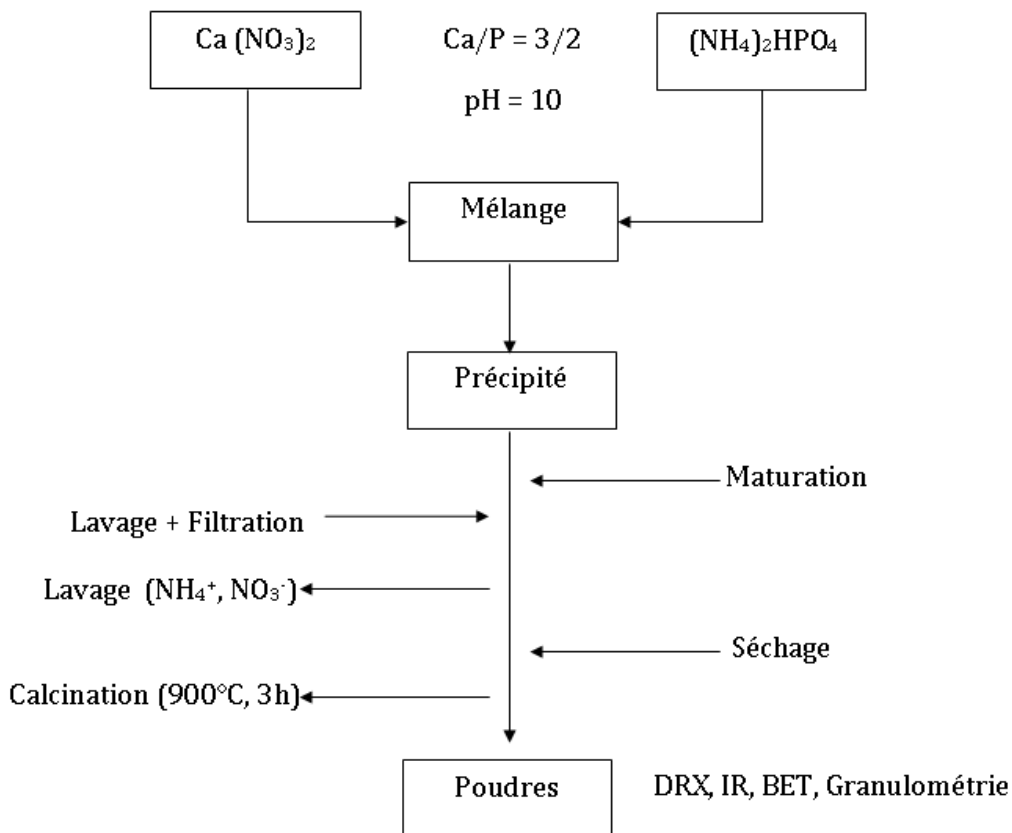


Figure II-2 : Organigramme d'élaboration des poudres β -TCP

II.1.3 Procédé de préparation des poudres à application biomédicale

Afin d'aboutir à des poudres très fines avec des surface spécifiques très élevées, nous avons opté à utiliser ce cycle de broyage :

a) **Premier broyage** : Les poudres sèches d'HAP et du β -TCP sont mises en suspension dans l'éthanol comme solvant et avec des billes d'agate comme aide au broyage. Les mélanges sont placés dans des jarres en agate à compter un volume utile de 80%, dont 25% est occupé par la poudre, 25% par de l'éthanol et 50% par les billes de broyage. Ce broyage est effectué dans un broyeur planétaire pendant une durée de 3 heures à une vitesse de 200tr/min. Après broyage nous avons procédé à l'étuvage, le tamisage et la calcination des poudres.

- **Etuvage** : Cette étape consiste à sécher les poudres broyées à une température de 120°C pendant 12h afin d'évaporer l'éthanol.

- **Tamisage** : On fait passer les poudres successivement à travers des tamis de 50 et 20 μm afin d'avoir une taille d'agglomérat homogène. Un jeu de billes a été utilisé pour briser les agglomérats formés durant l'étuvage.

- **Calcination** : Elle consiste en un traitement thermique de la poudre suivant trois étapes :

- Une augmentation de la température avec une vitesse de 2°C/min jusqu'à 900°C. Cette température est inférieure à la température de frittage pour éviter une densification prématurée.
- Un palier de température à 900°C est maintenu pendant 3 heures.
- La diminution de la température est contrôlée jusqu'à l'ambiante, avec une vitesse de 5°C/min.

Cette étape a été réalisée dans un four électrique 'AET-TECHNOLOGIE', avec des éléments chauffant du type MoSi_2 , et une température réglable jusqu'à 1800°C.

b. Deuxième broyage

On réalise ce deuxième broyage afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination et pour affiner la poudre. Sa durée est de 6 heures à une vitesse de 200tr/min. Après ce deuxième broyage on a conduit une opération de séchage selon le protocole décrit ci-dessus suivie d'une nouvelle étape de tamisage en utilisant des tamis plus fins de 20, et 10 μm successivement.

II.2 Caractérisation des poudres synthétisées

II.2.1 Examen par diffraction aux rayons X

L'examen par diffraction aux Rayons X (DRX) est effectué à l'ambiante avec un diffractomètre Rigaku-Geiger-Flex dont le monochromateur graphite [0002] utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418$). La tension du tube à rayons est de 40 KV et le courant est de 25 mA. Les diagrammes de diffraction sur les poudres étuvées et calcinées sont enregistrés avec un balayage de 2θ entre 5° et 55° à une vitesse de $1^\circ/\text{min}$ et un pas de $0,05^\circ$. Le diffractogramme permet l'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ , angle entre les faisceaux incident et diffracté des rayons X. L'analyse des raies obtenues permet d'avoir un certain nombre d'informations sur les caractéristiques structurales des échantillons telles que les phases en présence, leurs proportions, leurs structures cristallines, les paramètres de maille et la taille des cristallites.

Le diagramme de diffraction de la poudre d'HAP calcinée à 900°C (Figure II-3a) montre la présence d'une seule phase apatitique, de structure hexagonale, sans détection de phases étrangères. Les valeurs des paramètres cristallins sont proches des valeurs citées dans la littérature de l'HAP ($a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,884 \text{ \AA}$) [62].

Le diffractogramme obtenu de la poudre β -TCP est représenté par la figure II-3b. Il ne renferme aucune raie autre que celles du $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de structure rhomboédrique et de groupe d'espace $R3c$ en accord avec le fichier JCPDS (fiche n°9-169). Notons que la poudre initiale présente une structure apatitique mal cristallisée lacunaire de type $\text{Ca}_9 (\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$ qui se converti à $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à la température de 900°C . Le test à la phénolphtaléine est négatif. Ce qui indique que la poudre ne renferme pas de chaux.

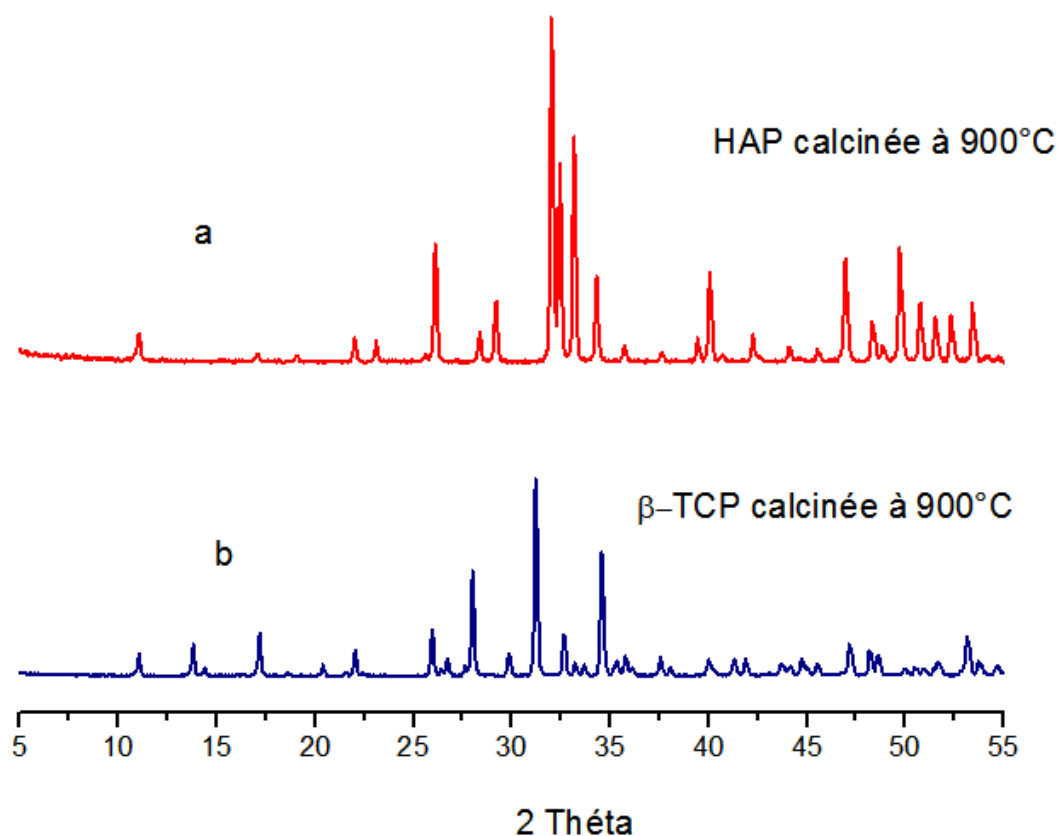


Figure II-3 : Diffraction des RX des poudres (a) HAP ; (b) β-TCP calcinées à 900°C.

II.2.2 Examen par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des poudres d'hydroxyapatite et du β-phosphate de calcium, calcinées à 900°C pendant 3 heures, ont été enregistrés dans des domaines des fréquences 4000–400 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre de type Perkin Elmer FTIR 783 à transformée de Fourier. Les mesures sont réalisées en transmission au travers de pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées : une masse de 2 mg de poudre préalablement broyée est mélangée avec 300 mg de KBr. La pastille est obtenue en pressant le mélange dans une matrice en acier. Les analyses spectrométriques sont réalisées à température ambiante.

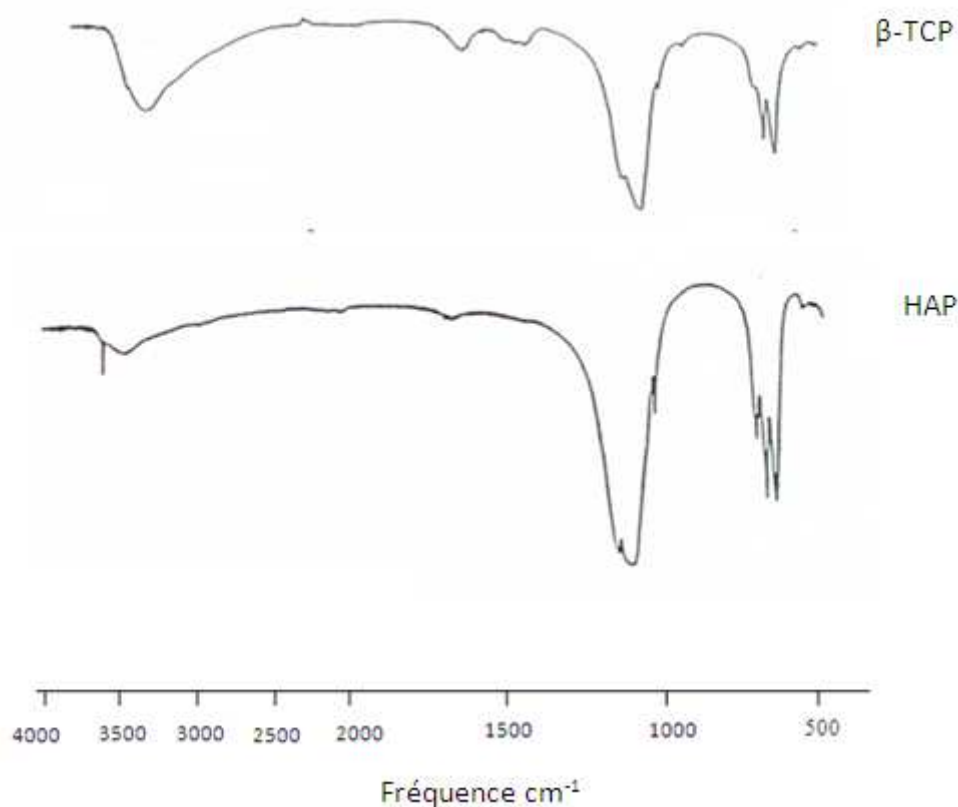


Figure II-4 : spectres IR des céramiques HAP et β -TCP.

Les spectres des deux produits sont donnés sur la figure (II-4). Les bandes observées, vers 550, 600, 925, 975, et 1150 cm^{-1} , caractérisent le groupement PO_4^{3-} . Dans le cas de l'HAP, d'autres bandes à 3630 et 670 cm^{-1} sont attribuées à la vibration des groupements hydroxyles OH. Les bandes larges détectées vers 3500 et 1600 cm^{-1} sont relatives à l'eau adsorbée à la surface.

II.3 Etude granulométrique

Les distributions granulométriques des poudres ont été mesurées par une technique fondée sur le principe de sédimentation. Un granulomètre de type HORIBA CAPA 700 a été utilisé pour effectuer les mesures. Cet analyseur automatique s'appuie sur une méthode de mesure utilisant la sédimentation en phase liquide (mesure des concentrations des particules par transmission de lumière). La sédimentation des particules est provoquée par centrifugation. Le dépouillement des résultats par ordinateur combine l'équation de Stokes relative à la sédimentation avec la relation de

proportionnalité qui existe entre l'absorption de la lumière et la concentration des particules.

La figure II-5 montre les répartitions granulométriques de la poudre d'HAP avec et sans cycle de broyage. Plusieurs expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions pour se rassurer de la reproductivité de nos résultats. Les analyses de la poudre en suspension, sans broyage, montrent une répartition granulométrique sensiblement bimodale (Figure II-5a). Une population dominante centrée vers $3,8 \mu\text{m}$ et une autre secondaire formée de grains plus fins de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$. Après le cycle de broyage, la taille des grains devient plus fine et inférieure à $0,2 \mu\text{m}$ (Figure II-5b). De ce fait, on peut conclure que la poudre avant le cycle de broyage est essentiellement agglomérée. Les agglomérats sont éliminés par le dit cycle de broyage.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de la poudre du β -TCP. En effet, la répartition granulométrique de la poudre β -TCP non broyée montre que celle-ci est constituée de deux populations de particules (fines de $0,2 \mu\text{m}$ et moyennes de $4 \mu\text{m}$) (Figure II-6a). Après le cycle de broyage, les particules deviennent plus fines avec une taille moyenne de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$ (Figure II-6b).

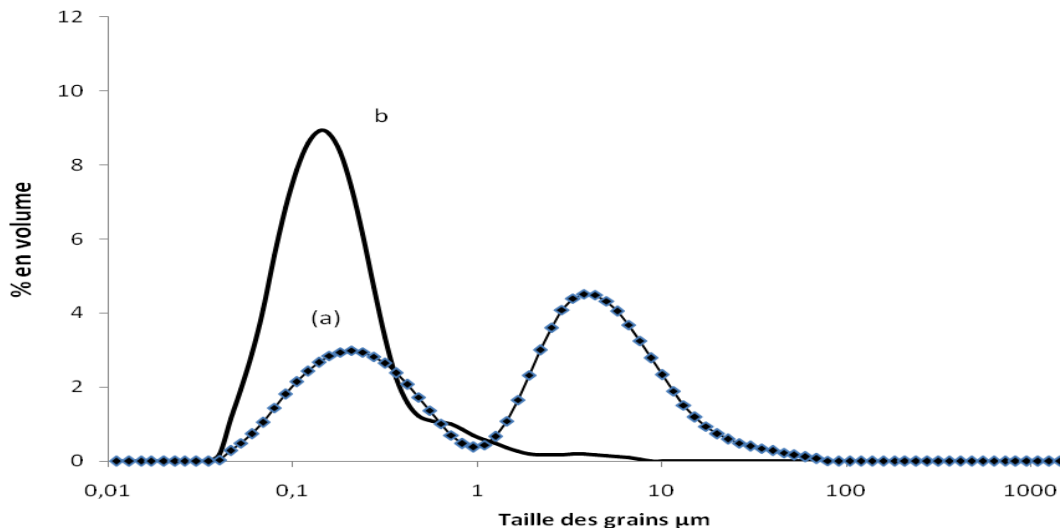


Figure II-5 : Distribution granulométrique de la poudre d'HAP, (a) broyée, (b) re-broyée

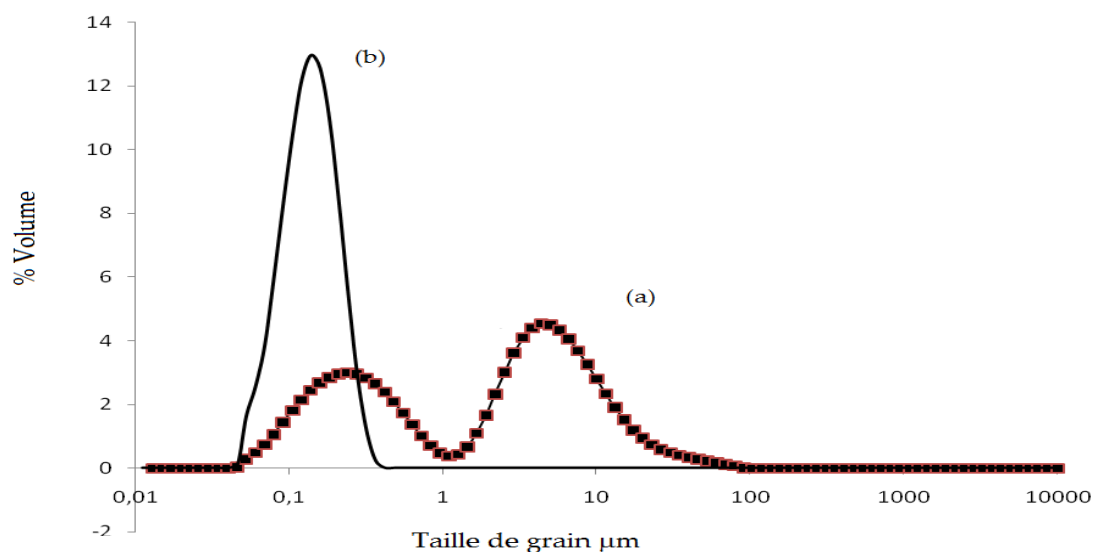


Figure II-6 : Distribution granulométrique de la poudre β -TCP (a) non broyée, (b) broyée

II.4 Mesure de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique est réalisée avec un appareil Micrometrics qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz selon la théorie de BRUNAUER-EMETT-TELLER (B.E.T). L'emploi de l'azote est dicté par l'ordre de grandeur des surfaces à mesurer ($> 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$).

Les méthodes utilisées pour la synthèse de nos poudres étuvées permettent d'avoir des valeurs élevées de la surface spécifique qui sont de l'ordre $90 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'HAP et de $86 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le β -TCP.

II.5 Préparation des céramiques

Afin d'avoir des pièces denses en HAP et en β -TCP, nous avons utilisé deux méthodes : le coulage en barbotine et le pressage uni-axial suivi d'un pressage isostatique. Ce dernier procédé de mise en forme nous a permis d'avoir une bonne densité des crus qui dépasse 55 % pour les deux types de matériaux.

II.5.1 Coulage en barbotine

Il consiste en premier temps à disperser la poudre dans une solution aqueuse utilisant un additif organique pour favoriser la bonne dispersion des particules dans l'eau. Le coulage en barbotine sert à couler la suspension dans un moule poreux en plâtre qui draine le liquide grâce aux forces capillaires. Ce qui permet d'avoir un cru qui adhère. La viscosité et la concentration de la barbotine (matière sèche+eau) doivent être optimisées afin de permettre un remplissage parfait du moule et un retrait minimal après élimination de l'eau par absorption par le plâtre. Après séchage à l'étuve, nous obtenons les corps crus.

➤ Moule

Le moule utilisé pour la mise en forme par coulage, est constitué de deux composants. Une partie est en plâtre de Paris, donc poreuse, la seconde en Plexiglas donnant la forme parallélépipédique aux échantillons de dimension 70 x 30 mm² (la profondeur est en relation avec la durée de coulage). Les corps crus sont donc formés par élimination de l'eau contenue dans la barbotine grâce au pouvoir de succion du plâtre suivant une seule direction.

➤ Dispersion

Les dispersants, en particulier les polyacrylates, se présentent sous forme de sels basiques d'acide polyacrylique. Ils comportent donc de nombreux groupements carboxyliques (COO⁻) qui vont s'adsorber sur des sites préférentiels des particules pour la charger négativement. De plus, les ions Na⁺ ou NH₄⁺ remplacent les ions H⁺ dans la double couche, provoquant la désorption de la molécule d'eau, et donc la diminution de viscosité si le dispersant a été bien choisi. Ceci permet l'obtention d'une suspension stable grâce à la création de forces électriques répulsives entre charges minérales. Afin d'obtenir une efficacité maximale, il faut préalablement optimiser quelques paramètres pour ce type de polymère comme le poids moléculaire, la composition chimique, la nature des sels et le degré de dissociation.

Il faut toutefois signaler qu'un surdosage de dispersant peut provoquer une augmentation de la viscosité [49]. On évite ainsi la re-floculation des charges minérales

par sédimentation. L'optimum du dosage en défloculant correspond à un minimum de viscosité et à un maximum de mobilité électro-phorétique. L'adsorption du défloculant se traduit par une augmentation continue très importante de la mobilité jusqu'à l'optimum du dosage.

L'optimisation de la teneur du dispersant et le taux de la matière sèche permet de réaliser des barbotines stables avec une concentration de l'ordre de 40% en matière sèche. Dans notre étude, nous avons utilisé un dispersant de type électrostatique (COATEX CE158) sous forme de solution aqueuse à 40%, destiné pour ce type de céramiques [49].

L'évolution de la viscosité de la barbotine en fonction du taux de dispersant est illustrée sur la figure II-7. Nous constatons que le taux adéquat pour la réalisation d'une barbotine stable est de l'ordre de 1,1%, correspondant au minimum de viscosité pour les deux poudres (HAP et β -TCP).

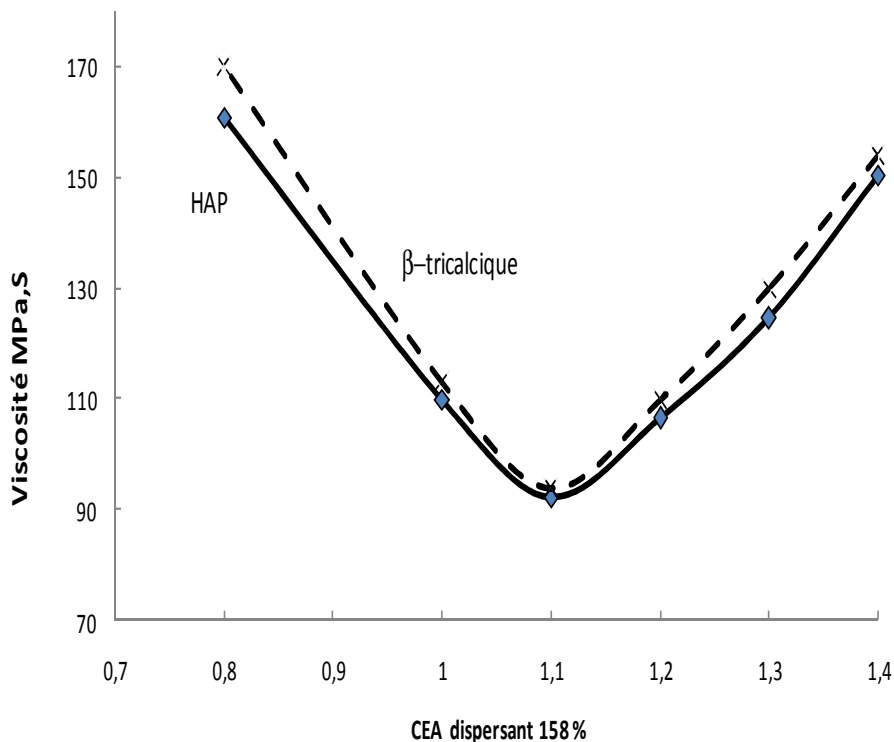


Figure II-7 : Evolution de la viscosité pour les biocéramiques HAP et β -TCP en fonction du taux de dispersant COATEX

❖ Déliantage

L'optimisation de dispersant permet d'améliorer l'organisation des particules dans les crus et donc d'augmenter leur densité. En effet, l'amélioration de dispersant permet d'obtenir une barbotine moins visqueuse et par conséquent plus facile à couler. Cette amélioration permet aussi à la barbotine d'être plus stable, ce qui facilite aussi son utilisation et évite surtout une sédimentation pendant le temps de prise. En effet, la sédimentation engendre généralement une densité d'empilement différente des crus après séchage. Ce qui entraîne une déformation de la pièce et engendre la présence de fissures après le processus du frittage.

L'emploi d'additifs organiques, bien que nécessaire pour les pièces céramiques crus issus du coulage en barbotine, dégrade la qualité de la céramique. Pour cela, ces additifs doivent être éliminés avant l'étape de frittage. La densification finale du produit cru est donc toujours précédée par une étape de déliantage. La cinétique de déliantage revêt une grande importance et demande une étude préalable. Les éléments organiques doivent être éliminés avant la fermeture des pores pour éviter l'emprisonnement de gaz, source de défauts, qui peut endommager la pièce en provoquant des fissures. Par conséquent, il est préférable d'utiliser un traitement thermique convenable pour une nos pièce phosphocalcique contenant une quantité optimale du liant utilisé [96].

Il est très important de maîtriser cette étape de déliantage pour éviter le développement des défauts et de minimiser les résidus carbonés qui affectent le processus de frittage et par conséquent les propriétés mécaniques de la céramique. Dans cette étude, le déliantage de nos échantillons est réalisé à l'aide d'un four 'PYROX' équipé d'un dispositif d'évacuation des gaz. Dans l'objectif d'éviter toute fissuration des échantillons, le cycle de traitement choisi est comme suit :

- Vitesse de montée et de descente : 5°C/min,
- Température de palier : 600°C
- Durée du palier : 2 heures

Après déliantage de nos échantillons, nous avons constaté que le procédé de coulage en barbotine permet d'avoir une densité à cru de l'ordre de 45% par rapport à la densité théorique pour l'HAP et 38% pour le β -TCP.

II.5.2 Procédé de pressage

Le but de ce procédé de pressage est de compacter la poudre élaborée pour avoir une bonne densité à cru favorisant un bon frittage. On effectue deux pressages successifs uniaxial et isostatique.

❖ **Le pressage uniaxial** : la mise en forme des échantillons HAP et β -TCP est réalisée par pressage uniaxial à l'aide d'une presse mécanique 'BUCHER-GUYER'. Cette technique consiste à verser la poudre dans une matrice métallique d'une forme parallélépipédique donnant cette forme à l'échantillon, et la force est appliquée dans la direction verticale. Les conditions de pressage sont les suivantes :

- ❖ Montée progressive en pression jusqu'à 20 MPa.
- ❖ Palier d'une minute pour permettre l'homogénéisation de la pression dans l'échantillon.
- ❖ Descente progressive

Pressage isostatique : cette étape a pour but d'augmenter fortement la densité des échantillons élaborés pour les renforcer avant de les fritter. La pression est transmise, par l'intermédiaire d'un liquide, aux plaquettes enfermées sous vide dans des sachets étanches (pour plus de sécurité, on utilise deux sachets par échantillon). L'ensemble est immergé dans l'huile contenue dans l'enceinte de la presse. Les conditions de pressage sont les suivantes :

- Montée en pression rapide jusqu'à 300 MPa.
- Palier de 5 min pour permettre homogénéisation de la pression dans l'échantillon.
- Descente contrôlée afin d'éviter une libération brutale des contraintes internes qui pourrait provoquer la rupture de l'échantillon cru.

Le tableau II-1 regroupe les densités à cru des échantillons HAP et β -TCP selon les deux méthodes de mises en forme décrites en haut. :

Procédé de mise en forme	% Densité à cru HAP	% Densité à cru β -TCP
Coulage en barbotine	45%	38%
Procédé de pressage	55%	56%

Tableau II-1 : densité à cru des céramiques HAP et β -TCP selon le procédé utilisé

Le procédé de pressage nous a permis d'avoir de meilleures densités à cru contrairement à celui du coulage en barbotine. En effet, la faible densité des échantillons élaborés par le coulage en barbotine est due à divers facteurs en particulier les additifs organiques. Notre choix s'est porté vers le procédé de pressage par la simplicité du procédé.

II.6 Essais dilatométriques

Les variations dimensionnelles des échantillons en fonction de la température ont été mesurées pour les deux matériaux HAP et β -TCP sur un dilatomètre du type ADAMEL DI24. Lors de la réalisation de ces essais, nous avons adopté les cycles thermiques suivants:

- Vitesse de montée en température : 2°C/ min,
- Température finale : 1400°C,
- Vitesse de descente en température : 5°C/min.

Les courbes de dilatation-retrait en fonction de la température (Figure II-9a) montrent que l'évolution dilatométrique d'HAP peut être subdivisée en trois parties :

- (i) La première partie, située entre 25°C et 920°C correspond au stade préliminaire de réarrangement du compact granulaire. Ainsi, il y a une mise en ordre de la structure cristalline au sein des grains.
- (ii) La deuxième partie entre 920°C et 1290°C se caractérise par la mise en ordre des interfaces entre les grains et l'élargissement des aires de contact entre les grains. Au fur et à mesure que la température augmente, les grains grossissent de façon normale et les pores intergranulaires coalescent et s'éliminent de manière progressive par migration à la surface des grains. Cependant, quelques pores sont piégés à l'intérieur des grains. Leur élimination reste pratiquement impossible.

(iii) La troisième partie au delà de 1290°C ne montre pas une variation dimensionnelle de l'échantillon c'est la fin du frittage.

L'analyse dilatométrique de la poudre β -TCP montre que le frittage commence à une température de l'ordre de 930°C et se poursuit jusqu'à 1285°C. La température de retrait total est de 1160°C (Figure II-9a), une température de 1160°C permet d'obtenir une densité supérieure à 98% de la densité théorique. D'après la figure II.9b, un temps de trois heures est suffisant pour avoir un bon frittage et une bonne densification des échantillons frittés. Rappelons que les propriétés mécaniques des biocéramiques phosphocalciques sont fortement liées à leur cycle de frittage (température et temps). De même, les propriétés biologiques sont également liées au cycle de frittage. En effet, une hydroxyapatite sur-frittée peut conduire à une décomposition en HAP et β -TCP.

L'ensemble de ces résultats permet de déterminer les températures optimales de frittage et le temps du palier pour fabriquer des céramiques denses à l'aide d'un four de type NABERTHERM. Le cycle de frittage que nous avons retenu pour les deux céramiques est comme suit :

- Vitesse de la montée en température : 2°C/min,
- Température de frittage pour l'HAP 1200°C et 1160°C pour le β -TCP.
- Temps de palier : 3h.
- Vitesse de la descente en température : 5°C/min.

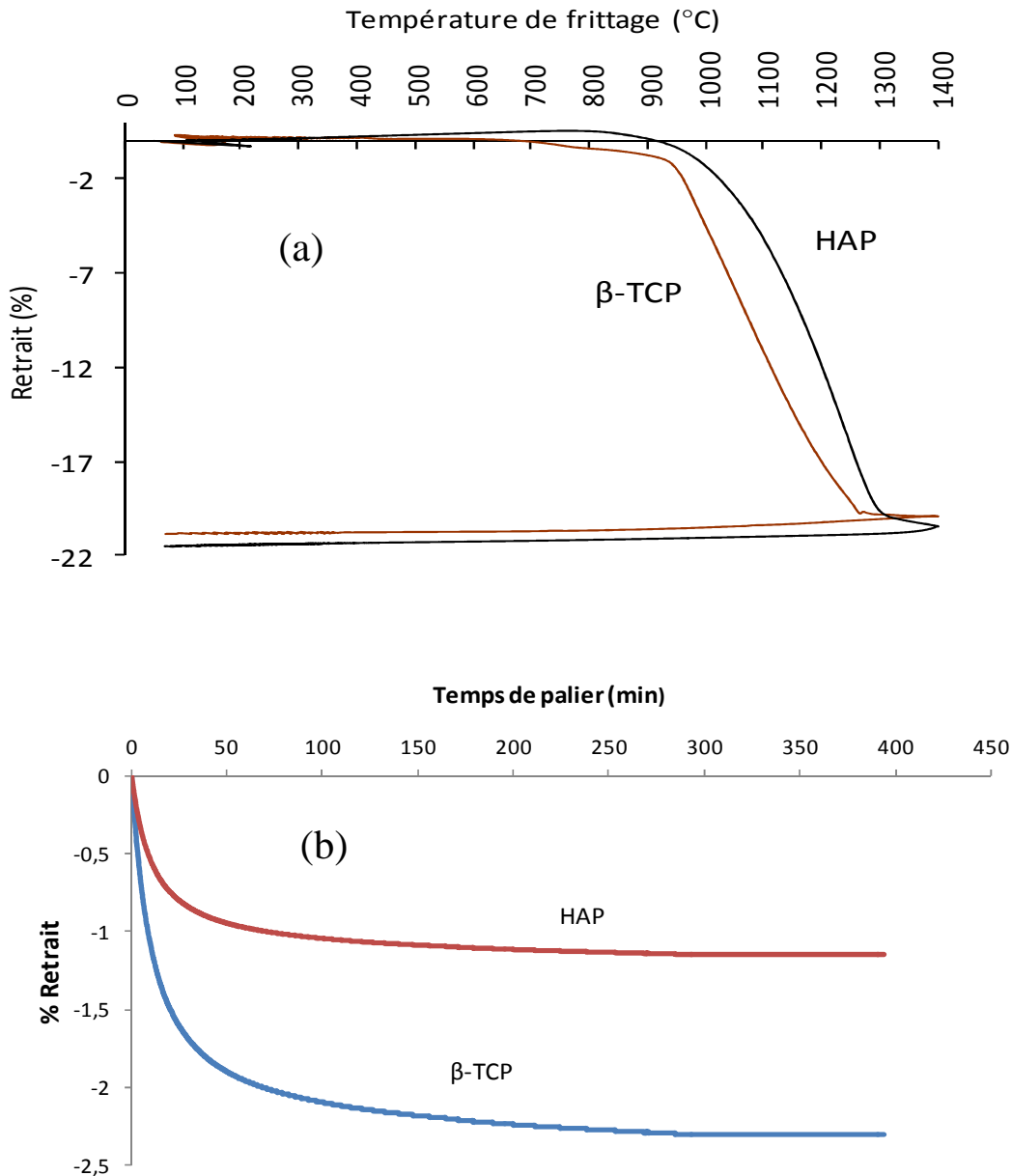


Figure II-9 : Essais dilatométriques des poudres HAP et β -TCP
(a) Courbe de dilatation-retrait ; (b) temps de palier

II.7 Caractérisation microstructurale des céramiques

II.7.1 Usinage et polissage des échantillons

Les matériaux céramiques obtenus après frittage sont découpés de manière à avoir des éprouvettes de flexion. Ils sont rectifiés aux dimensions finales en laissant quelques dixièmes de millimètre pour le polissage pour avoir un bon état de surface et des spécifications géométriques parfaites. Pour cela, ils sont rectifiés à l'aide d'un disque pour diminuer la rugosité de la surface et pour simplifier les opérations de polissage.

Ensuite, on les polit sur un disque de rodage à l'aide d'une suspension diamantée de 6 μm , puis sur un disque de Nylon à l'aide d'une pâte diamantée de 3 μm . Enfin, on effectue un polissage de finition à l'aide d'une pâte diamantée de 1 μm sur un disque en feutre préalablement lubrifié.

II.7.2 Protocole d'élaboration des céramiques massives

Les différentes étapes que nous avons utilisées lors de l'élaboration de nos céramiques à base du phosphate de calcium sont illustrées par le protocole de la figure II-10. En effet, après avoir élaborées les poudres par les méthodes de synthèse choisies par notre équipe, nous avons procédé au cycle de broyage que nous avons détaillé dans le paragraphe (II.1.3), suivi par l'étape de mise en forme par pressage uniaxial et isostatique. Le frittage a été conduit aux alentours de la température optimale de frittage pour confirmer les températures déterminées à partir des courbes dilatométriques. Avant de tester mécaniquement les pièces céramiques un usinage et polissage s'avère nécessaire pour avoir les éprouvettes souhaitées.

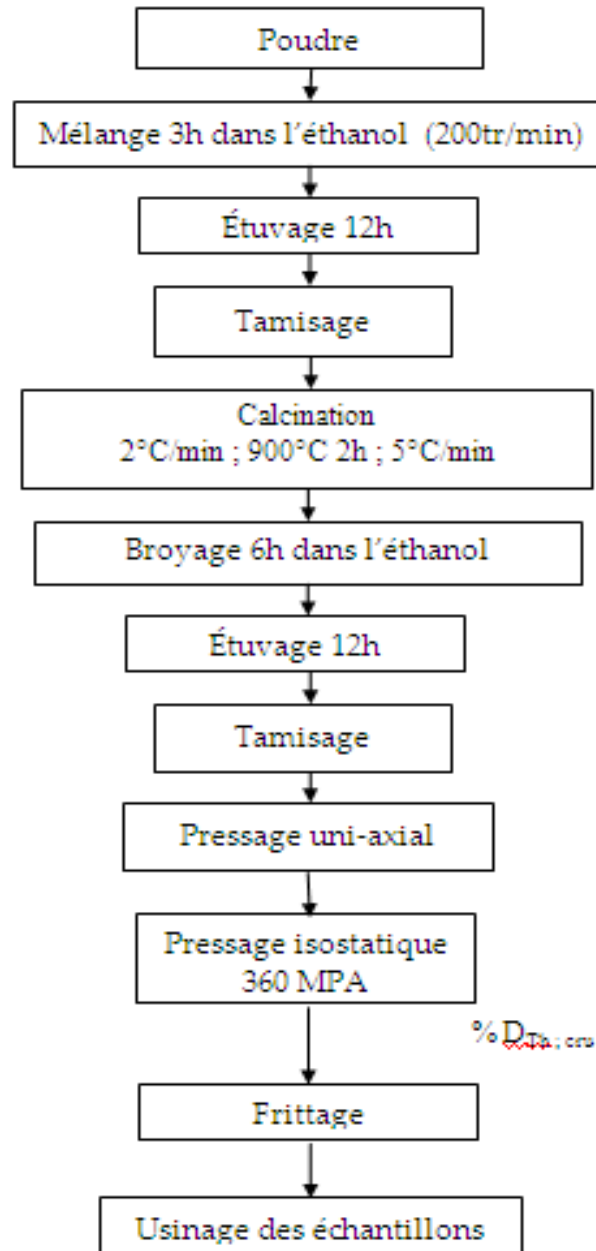


Figure II-10 : Protocole d'élaboration d'une céramique

II.7.3 Caractérisations microstructurales des céramiques frittées

a) Examen par diffraction des RX

Les diagrammes de diffraction aux RX des nuances d'HAP frittées à 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1350°C confirment la présence d'une seule phase apatitique sans détection de phase étrangère (Figure II-11) [97]. En revanche, la non-détection de la phase β -TCP pour les nuances de l'HAP frittée à 1300°C et 1350°C par diffraction des rayons X est sûrement due à sa faible quantité.

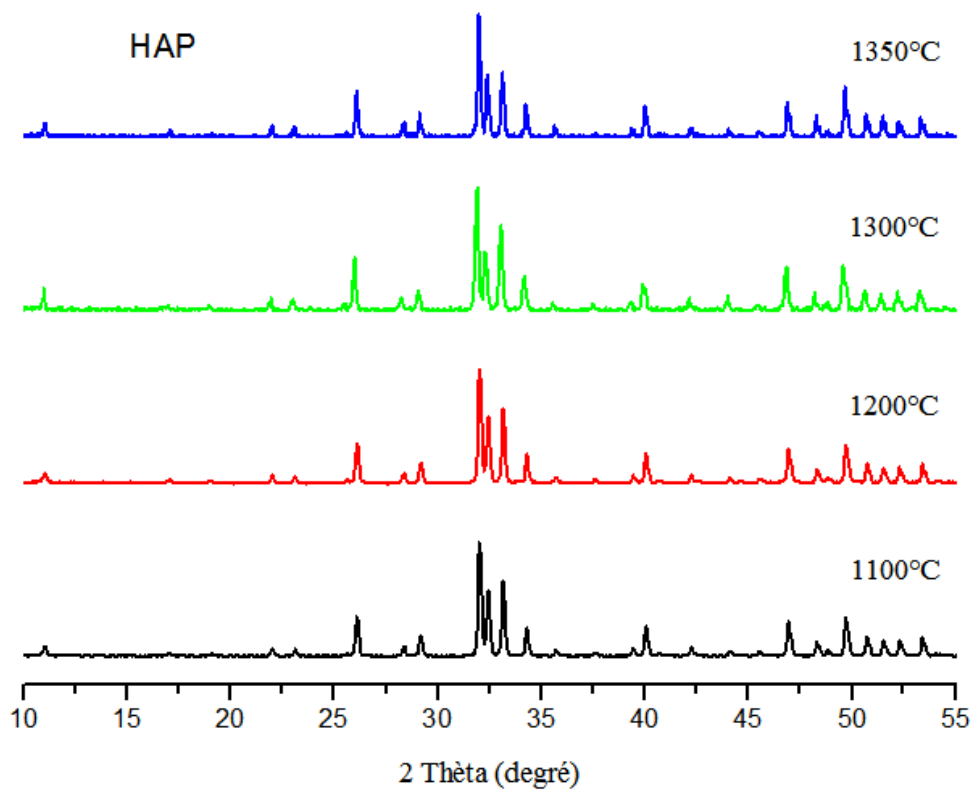


Figure II-11 : Diffraction des rayons X d'HAP frittée pendant 3h à différentes températures

Le frittage des nuances de β -TCP à la même température 1200°C ne fait pas changer la structure de celui-ci (Figure II-12). Par contre, le spectre des RX à 1250°C montre d'autres pics relatifs à la phase α -TCP. Ces résultats sont en accord avec la littérature [98].

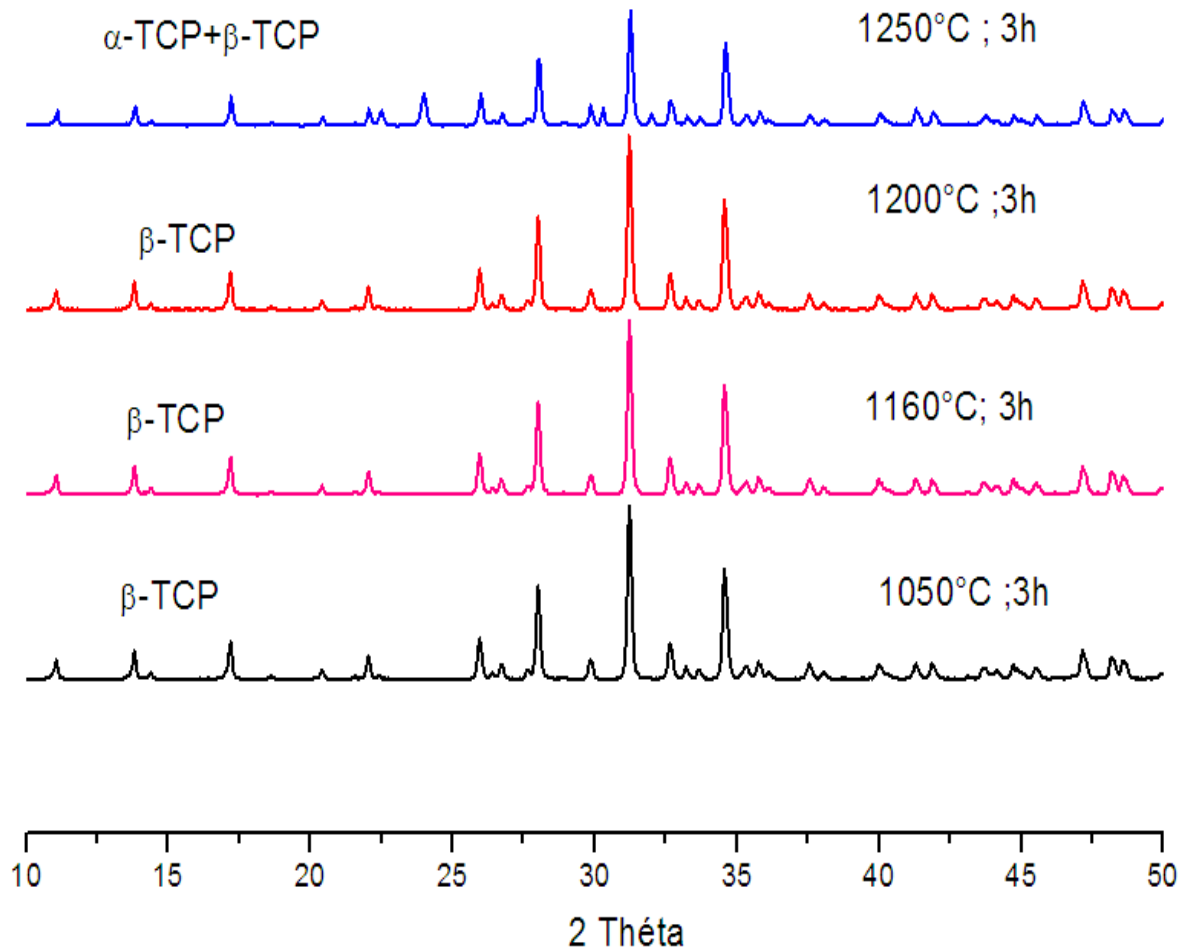


Figure II-12 : Diffraction des rayons X du β - TCP frittée pendant 3h à différentes températures

En effet, à des températures supérieures à 1250°C, la densification est gênée par la croissance des grains et la formation d'une porosité intra-granulaire importante ce qui sera confirmé ultérieurement par nos observations au MEB. Par ailleurs, au cours du refroidissement, la variation du volume de la céramique due à la transformation allotropique du phosphate tricalcique ($\beta \rightarrow \alpha$) induit des contraintes résiduelles responsables de la formation de nombreuses fissures fragilisant le matériau. Ce phénomène a été clairement illustré par les études réalisées par Ben Ayed et col. [99] et Destainville et col. [100], relatives au frittage de la céramique β -TCP à une température au-delà de 1450°C. Par contre, les travaux réalisés par Benaqqa et col. [49] ont indiqué que la phase α est non détectable par analyse DRX pour des durées de frittage faibles.

b) Analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage MEB

L'analyse microstructurale est d'une importance capitale, réalisée sur des faces polies à 1 μm , pour révéler les joints de grains. Les pastilles sont métallisées en surface par un dépôt d'or sous vide et observés par un microscope électronique à balayage (MEB) de type 'PHILIPS XL20'.

Les observations ont été concentrées au voisinage de la température de frittage.

A 1150°C, la microstructure de l'échantillon d'HAP, illustrée par la figure II-13, montre une structure à taille de grain fine avec l'existence des pores inter-granulaires et ceci montre que la mise en ordre des interfaces entre les grains commence et que les aires de contact entre les grains élargissent.

A la température de frittage 1200°C, nous avons observé une microstructure à taille de grain normale avec l'existence de quelques pores inter-granulaires.

A 1250°C, les observations microstructures montrent une structure d'une grosse taille de grain anormale, qui est certainement due à une recristallisation exagérée de l'échantillon.

L'observation au microscope électronique à balayage sur les échantillons frittés du β -TCP montre qu'aux basses températures, les échantillons sont un peu poreux. A 1100°C, la densité commence à augmenter, à la température de frittage, la densification du matériau s'est traduite par une réduction importante de la porosité. Pour les échantillons traités à 1250°C, on note une modification totale de la microstructure (figure II-14). Celle-ci présente une porosité importante sous forme de macro-pores et on observe un grossissement de grains.

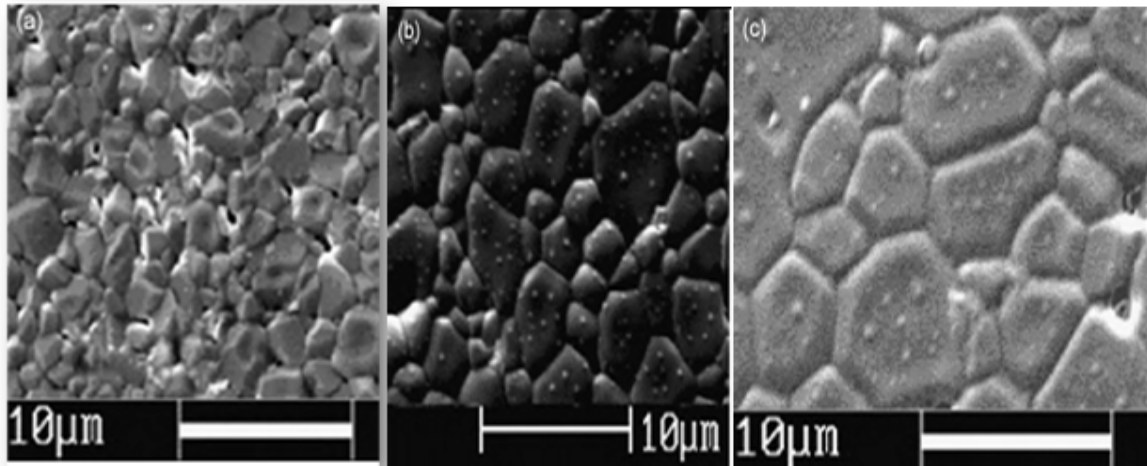


Figure II-13 : Microstructures des échantillons d'HAP frittés à différentes températures : (a) 1150°C; (b) 1200°C ; (c) 1250°C.

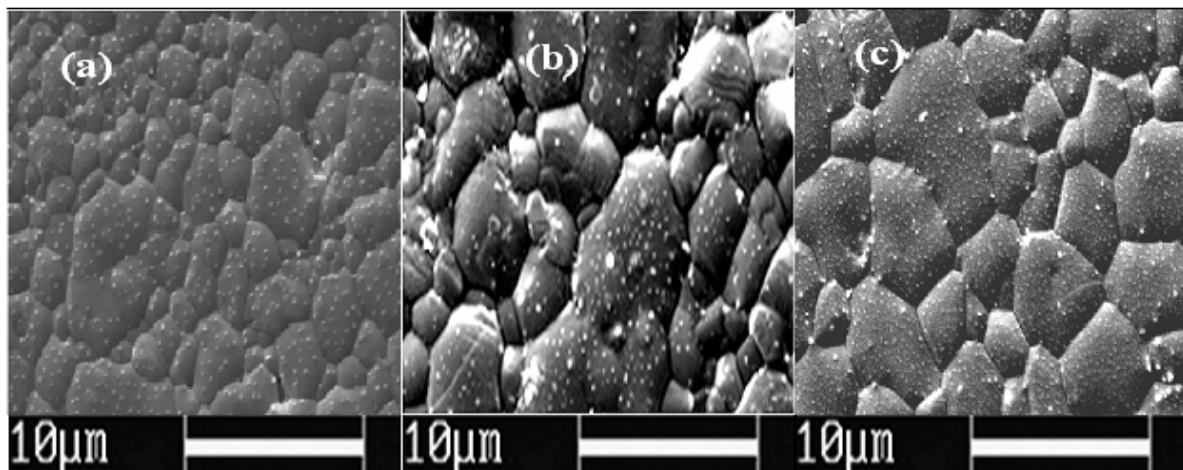


Figure II-14 : Microstructures des échantillons du β -TCP frittés à différentes températures : (a) 1100°C; (b) 1160°C; (c) 1250°C

II.7.4 Mesure de la densité

La mesure de la densité à cru a été réalisée sur des pièces de forme géométrique simple avec un pycnomètre et une balance de grande précision (Mettler AE 100). Elle est exprimée en valeur absolue ou relative à la densité théorique.

La densité apparente des éprouvettes frittées a été mesurée sur les échantillons de forme géométrique parallélépipédique. La méthode utilisée est celle d'Arthur basée sur le principe d'Archimède. Son principe consiste à peser l'échantillon dans l'air puis dans l'eau distillée dont on connaît la densité. L'échantillon préparé est d'abord pesé

dans l'air (m_a) et ensuite pesé dans l'eau (m_e) dont on relève sa température. La densité apparente est calculée par la relation suivante :

$$d\% = \frac{m_a}{m_a - m_e} \times \frac{d_e}{d_{th}} \times 100 \quad \text{Eq. II-2)}$$

Avec d : densité mesurée de l'échantillon ; d_e : densité de l'eau à la température de l'essai ; d_{th} : densité théorique de l'échantillon ; m_a : masse de l'échantillon dans l'air ; m_e : masse de l'échantillon immergé dans l'eau.

Le niveau de densification est exprimé en pourcentage de la densité théorique afin d'obtenir une estimation de la porosité. Les valeurs obtenues des densités des matériaux frittés HAP et β -TCP sont regroupées dans le tableau II-3 à différentes températures de frittage.

Température de frittage (°C)		1050	1100	1160	1200	1250	1300
Densité (%)	HAP	89,86	93,13	97,87	98,66	97,66	96
	β -TCP	93,5	97,04	98,3	97,25	95,86	94,6

Tableau II-3 : % densité apparente des céramiques HAP et β -TCP en fonction de la température de frittage

La technique utilisée dans cette partie pour calculer la valeur moyenne de la taille des grains est basée sur l'analyse d'image. Nous avons effectué une étude statistique pour déterminer la taille moyenne des grains en se basant sur plusieurs clichés de la microstructure obtenue par MEB.

Les figures II-15 et II-16 illustrent respectivement la variation de la taille de grains et de la densité avec la température de frittage du β -TCP et de l'HAP.

La courbe de la taille moyenne des grains de l'HAP comprend deux stades :

- Un premier stade, où l'on observe une légère croissance de la taille moyenne des grains, qui se termine à 1200°C.
- Un deuxième stade où la taille moyenne des grains accuse une forte augmentation.

Pour le β -TCP, l'évolution de la taille moyenne des grains présente en plus des deux stades observés dans le cas de l'HAP, un troisième stade supplémentaire où la taille moyennes des grains décroît.

Ces résultats confirment le choix des températures de frittage nécessaires pour atteindre une meilleure densité ($d=98\%$), tout en évitant le grossissement exagéré de grains observé au-delà de la température optimale du frittage. Dans le cas de l'HAP, nous signalons que l'accroissement de la densité survenu au premier stade a été observé par d'autres auteurs [12, 43, 49].

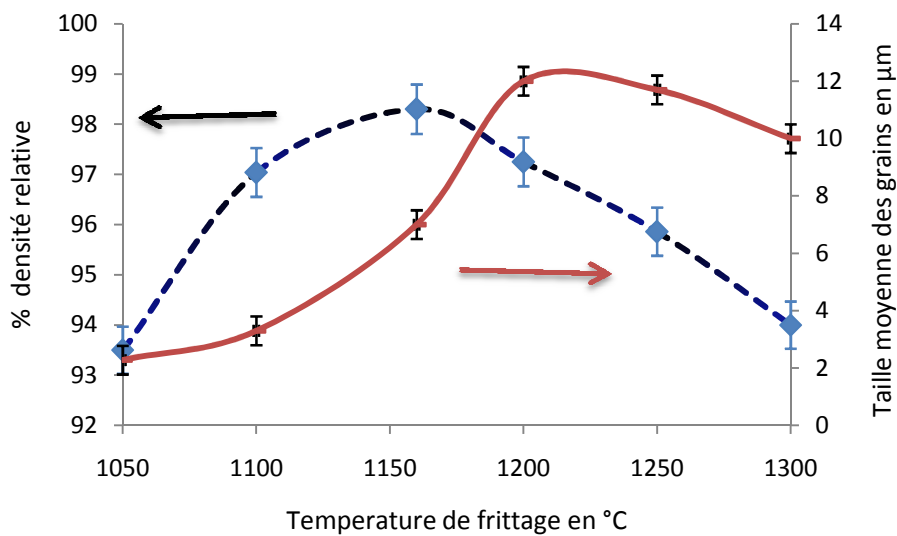


Figure II-15 : Evolution de la variation de la taille des grains et de la densité apparente avec la température de frittage de β -TCP

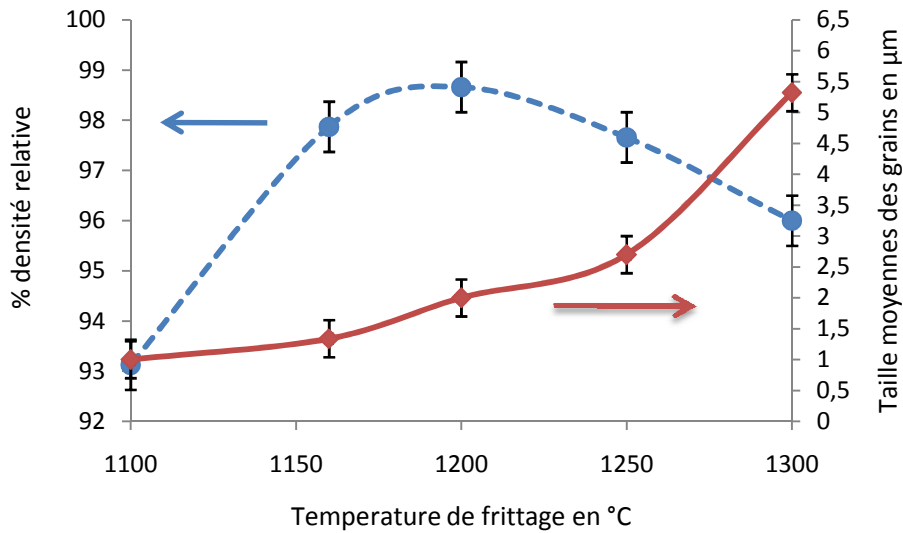


Figure II-16 : Evolution de la variation de la taille des grains et de la densité apparente avec la température de frittage (HAP)

Conclusion :

Les poudres ont été synthétisées par voie de neutralisation pour l'HAP et par la méthode de double décomposition pour le β -TCP. L'expérimentation réalisée dans le domaine de température 1000–1350°C a montré que les matériaux céramiques HAP et β -TCP présente une bonne aptitude au frittage dans l'intervalle de température entre 1100°C–1250°C. Le procédé d'élaboration utilisé dans notre étude mène à des biocéramique très denses de 98% par rapport à la densité théorique pour les deux biomatériaux. Les paramètres de frittage (température et temps de palier) ont été déterminés pour définir les conditions optimales de frittage.

Chapitre III

Etude des propriétés mécaniques des biomatériaux à base du phosphate de calcium

Introduction

Le comportement mécanique des biocéramiques à base de phosphate de calcium est dicté par des défauts microstructuraux inhérents au matériau, présents en grand nombre, et distribués de manière aléatoire. Ces défauts provoquent dans la plupart des cas, la rupture des biocéramiques massives et affaiblissent leurs propriétés mécaniques.

La détermination des propriétés mécaniques reste l'étape de jugement du procédé d'élaboration ainsi que des propriétés intrinsèques des matériaux élaborés HAP et β -TCP. Dans ce contexte, nous limitons notre étude à la détermination systématique du module d'YOUNG, de la dureté VICKERS, de la contrainte à la rupture, et de la ténacité des céramiques déjà préparées et caractérisées [97,101]. L'influence de l'environnement sur les propriétés mécaniques a été mise en évidence.

III.1 Module de Young

La connaissance du module d'YOUNG est indispensable pour la caractérisation des biocéramiques car il est fortement lié à la microstructure de ces matériaux. Pour ce faire, des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 3x5x40 mm³ ont été utilisées pour mesurer les valeurs du module d'Young à l'aide d'un appareil de type Grindo-sonic. Cet appareil permet l'obtention du module E à partir d'une analyse du comportement vibratoire du matériau. Le module élastique est calculé en GPa à partir de l'expression suivante [49]:

$$E = 0,94642 \cdot 10^{-9} \left(\frac{m}{w}\right) \left(\frac{L}{U}\right)^2 F^2 \xi(v) \quad (\text{Eq. III.1})$$

Avec :

$\xi(v) =$

$$1 + 6,585(1 + 0,0752v + 0,8109v^2) \left(\frac{U}{L}\right)^2 + 0,868 \left(\frac{U}{L}\right)^4 - \left(\frac{8,34(1+0,2023v+2,17v^2)\left(\frac{U}{L}\right)^4}{1+6,338(1+0,1408v+1,536v^2)\left(\frac{U}{L}\right)^2}\right)$$

(Eq.III.2)

où :

m : Masse de l'échantillon (g),

W : Largeur de l'échantillon (mm),

L: Longueur de l'échantillon (mm),

U: Epaisseur de l'échantillon (mm) et $U < L$

F: Fréquence propre de vibration de l'échantillon mesuré par Grindo-sonic.

$\xi(v)$: Facteur de correction prenant en compte le rapport U/L,

v : Coefficient de Poisson du matériau.

La figure III-1 relative aux données du tableau III-1 illustre la variation du module de Young des matériaux d'HAP et de β -TCP frittés pendant trois heures en fonction de la température de frittage. Ce paramètre augmente dans un premier stade avec la température de frittage pour atteindre un maximum aux environ de 1200°C pour l'HAP et 1160°C pour le β -TCP, puis il chute légèrement à cause d'une décomposition de l'HAP en β -TCP, et d'une modification totale de la microstructure pour le β -TCP due à la présence d'une porosité importante sous forme de macrospores.

Température de frittage (°C)		1100	1160	1200	1250
Module de Young (GPa)	HAP	97	99	108	100
	β -TCP	95	97,5	94	89

Tableau III-1 : Module de Young en fonction de la température de frittage

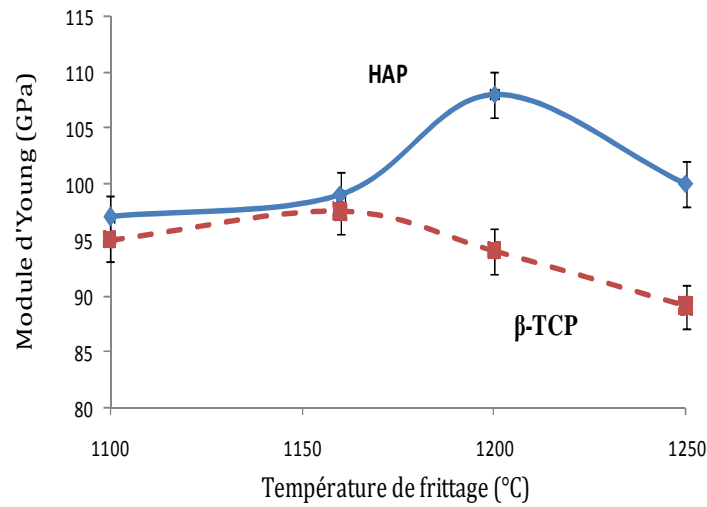


Figure III-1 : Evolution du module de Young avec la température de frittage.

III.2 Résistance à la rupture

Les valeurs de la contrainte à la rupture ont été mesurées par des essais de flexion quatre points à la température ambiante, à l'aide d'une machine hydraulique 'INSTRON 8512', sur des éprouvettes ($3 \times 5 \times 40 \text{ mm}^3$) (Figure III-2). La déformation de l'éprouvette pendant l'essai se fait par déplacement de la traverse avec une vitesse de 0,3 mm/min.

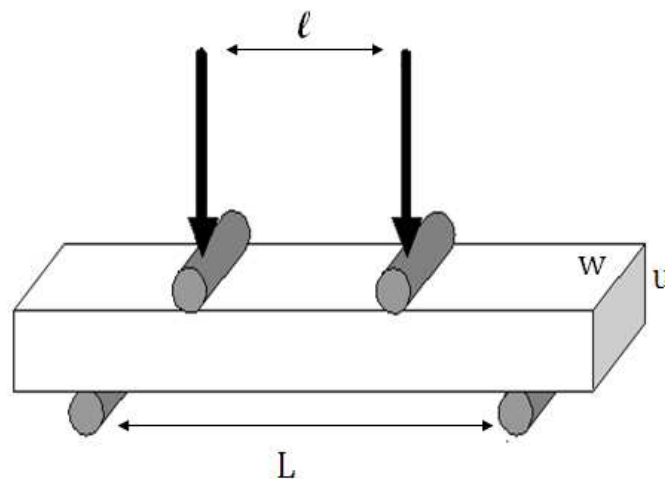


Figure III-2 : Géométrie de l'éprouvette pour la flexion à 4 points

Les valeurs de la contrainte à la rupture sont calculées à partir de l'expression suivante [49] :

$$\sigma_R(\text{MPa}) = \frac{3P(L-l)}{2WU^2} \quad (\text{Eq. III. 3})$$

Avec :

- P: Charge appliquée à la rupture (N),
- L: Distance entre deux appuis côté flexion (mm),
- l: Distance entre deux appuis côté compression (mm),
- W: Largeur de l'éprouvette (mm),
- U: Epaisseur de l'éprouvette (mm),

L'influence de la température de frittage sur la résistance à la rupture pour les éprouvettes d'HAP et de β -TCP sont illustrées par la figure III-3 relatives aux données du tableau III-2. Nous constatons que cette grandeur croit avec la température de frittage pour atteindre un maximum au alentour de 1160°C pour le β -TCP et au alentour de 1200°C pour l'HAP. Elles sont de l'ordre de 45 MPa pour l'HAP et 50 MPa pour le β -TCP respectivement. Ces résultats concordent avec les observations que nous avons constatées concernant le module d'Young et la densité.

Température de frittage (°C)		1050	1100	1160	1200	1250	1300
Contrainte à la rupture (MPa)	HAP	16	28	35	45	42	41
	β -TCP	33	46	50	48	47	42

Tableau III-2 : Contrainte à la rupture en fonction de la température de frittage.

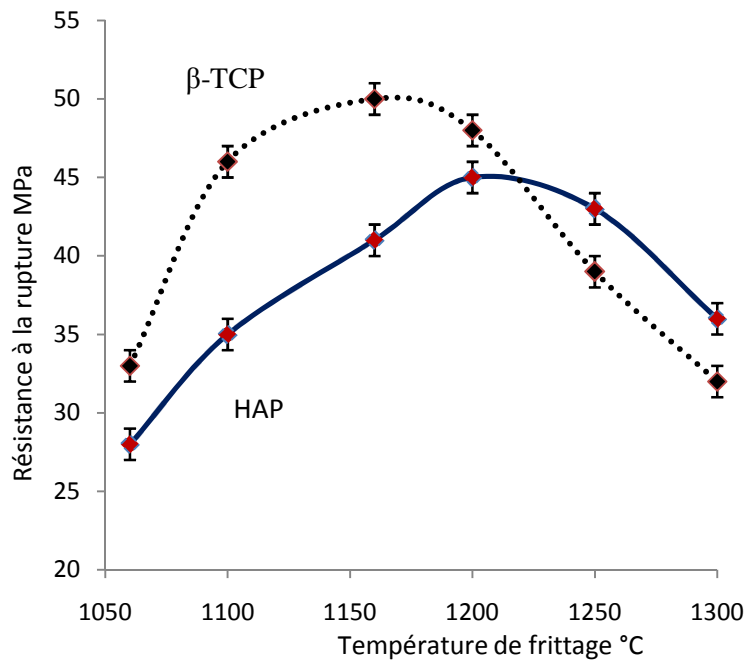


Figure III-3 : Evolution de la résistance à la rupture avec la température de frittage

III.3 Mesure de la dureté Vickers

La méthode de la dureté Vickers est une méthode simple à mettre en œuvre et qui consiste à appliquer un pénétrateur de forme de pyramide à base carrée ayant un angle au sommet de 136° sur la surface polie de l'échantillon (figure III-4).

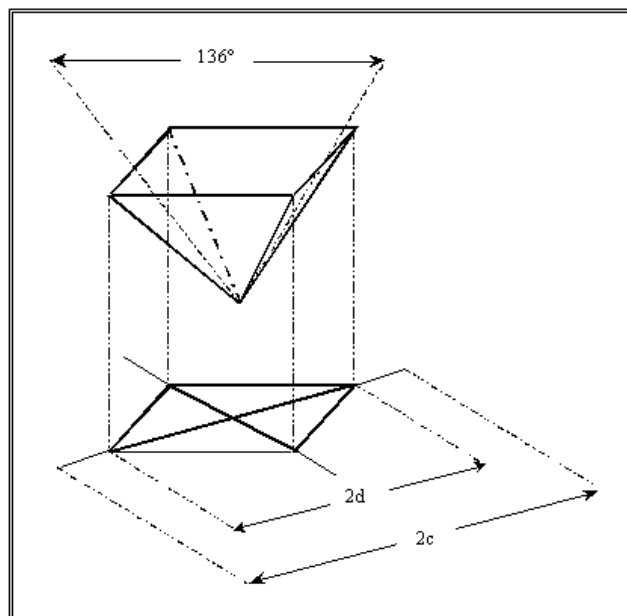


Figure III-4 : Empreinte d'indentation du diamant Vickers

Cette technique consiste à charger un matériau à l'aide d'un pénétrateur nommé Vickers. La dureté est alors obtenue par le quotient de la force exercée sur l'indenteur et l'aire de l'empreinte :

$$Hv = \frac{\text{charge appliquée}}{\text{aire de l'indentation}} \quad (\text{Eq. III-4})$$

Dans le cas de la dureté Vickers, si « d » est la moyenne des diagonales, l'aire de l'empreinte est égale à :

$$S = \frac{d^2}{2\sin\left(\frac{136}{2}\right)} = \frac{d^2}{1,854} \quad (\text{Eq. III.4})$$

Les valeurs de la dureté de Vickers (GPa) sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$Hv = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (\text{Eq. III.5})$$

P étant la charge, (en kgf), qui produit l'empreinte de diagonale, d (mm).

En effet, nous avons effectué des mesures à faibles charges (500 g) pendant 10 secondes au milieu de la face polie des échantillons frittés à des températures comprises entre 1000°C et 1300°C (trois échantillons pour chaque nuance. Le pénétrateur est équipé d'un écran qui permet d'afficher et de mesurer la dureté VICKERS. La figure III-5 présente la dureté Vickers en fonction de la température de frittage. Nous constatons que la dureté croît avec la température de frittage jusqu'à 483 Hv pour l'HAP et 903 Hv au voisinage de la température optimale de frittage ($T_f = 1200^\circ\text{C}$ pour l'HAP et 1160°C pour le β -TCP). A cette température, la densification est presque totale et les grossissements des grains sont limités. La dureté diminue ensuite pour atteindre la valeur de 320Hv pour l'HAP et 330Hv pour le β -TCP.

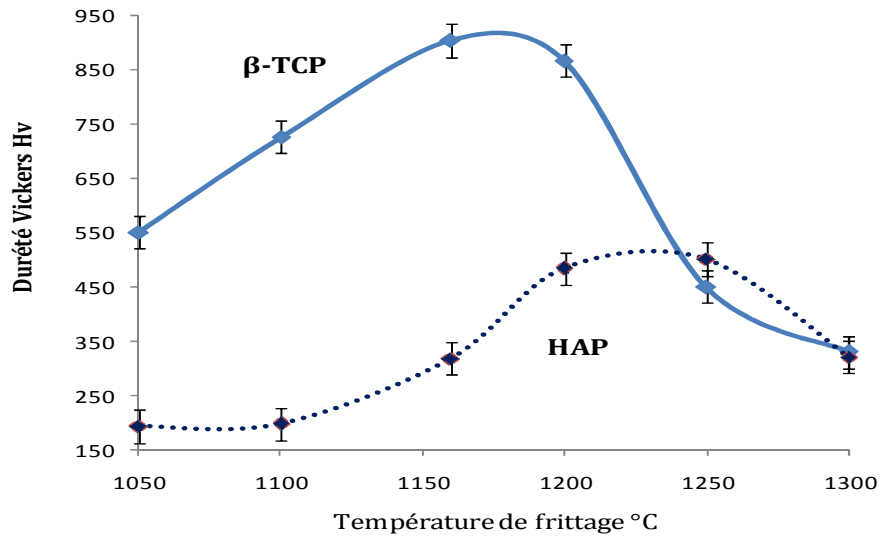


Figure III-5 : Evolution de la dureté de Vickers avec la température de frittage

III.4 Ténacité

La ténacité est une grandeur qui caractérise la résistance à la propagation brutale de fissure d'un biomatériau. Lors de l'application d'une contrainte sur un matériau pré-fissuré, deux mécanismes sont en compétition : l'accommodation de la contrainte par la déformation plastique et la propagation de la fissure par déchirement. La taille de la zone plastique est minimale en déformation plane, qui constitue ainsi le mode le plus pénalisant et dans lequel les mesures doivent être effectuées. Dans ce travail la mesure de la ténacité est faite par deux méthodes :

- (i) Méthode de flexion
- (ii) Méthode de l'indentation

III.4.1 Mesure de la ténacité par la méthode de flexion

La méthode de flexion quatre points est utilisée pour la détermination du facteur d'intensité de contraintes. La vitesse de traverse est fixée à 0,3 mm/min. L'éprouvette de flexion (3 x 5 x 40 mm³) utilisée est schématisée sur la figure III-6.

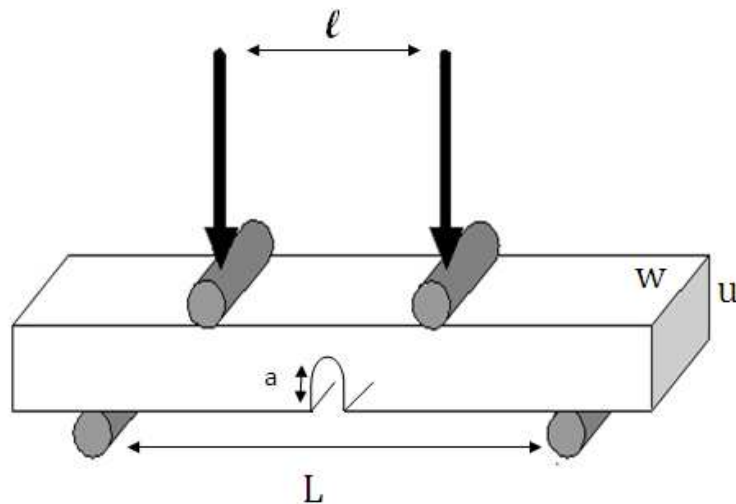


Figure III-6 : Géométrie de l'éprouvette utilisée pour mesurer la ténacité par la méthode de flexion 4 points

Le principe de cette méthode consiste à introduire dans l'échantillon un défaut de taille connue, a , et à appliquer à l'échantillon une sollicitation mécanique, P . En effet, les tailles de fissures critiques sont donc de l'ordre de quelques micromètres et sont nettement inférieures à celles des métaux qui sont de l'ordre du millimètre.

Les valeurs du facteur critique d'intensité de contrainte sont calculées à partir de la relation :

$$K_{IC} = \sigma_R Y \sqrt{a} \quad (\text{Eq. III-6})$$

Où σ_R est la contrainte à la rupture donnée par l'expression (Eq. III-3) :

Avec Y : Facteur de la forme pour $\frac{a}{u} < 0,6$ tel que :

$$Y = 1,106 - 1,552 \left(\frac{a}{u}\right) + 7,71 \left(\frac{a}{u}\right)^2 - 13,53 \left(\frac{a}{u}\right)^3 + 14,23 \left(\frac{a}{u}\right)^4 \quad (\text{Eq. III.7})$$

Où a est la profondeur de l'entaille (en mm).

La figure III-7 montre les courbes de variation de la ténacité avec la température de frittage des deux céramiques HAP et β -TP que nous avons élaborées. Nous constatons que la température de frittage joue un rôle très important sur cette propriété d'une part

et que les valeurs de la ténacité du β -TCP sont plus élevées que celles de l'HAP d'autre part. En effet, la ténacité présente un optimum à la température de frittage (1200°C pour l'HAP et 1160°C pour le β -TCP correspondant à une densité maximale et une taille normale de grains. Au dessus de cette température K_{IC} commence une chute attribuée aux influences combinées de la densité et de la taille des grains.

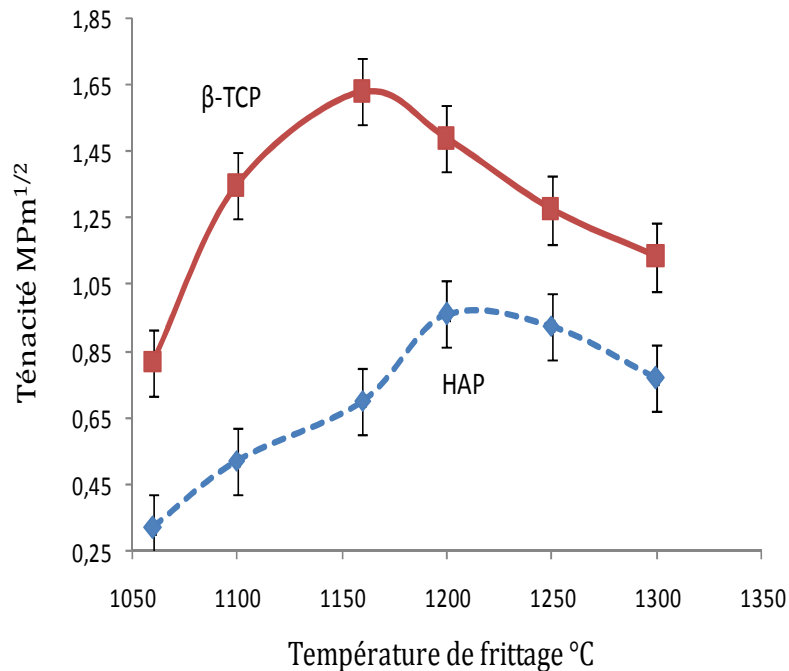


Figure III-7 : Evolution de la ténacité mesurée par la méthode de flexion en fonction de la température de frittage

III.4.2 Mesure de la ténacité par la méthode d'indentation de Vickers

La technique d'indentation Vickers permet de mesurer la ténacité K_{IC} à partir des fissures radiales qui prennent naissance aux sommets de l'empreinte Vickers. Cette méthode, connue sous le nom de DCM (Direct Crack Measurements) a l'avantage d'être économique, car elle nécessite une petite surface polie. Toutes nos mesures ont été réalisées à température ambiante et sur des surfaces soigneusement polies. Ces fissures radiales se propagent sous la surface, soit uniquement aux extrémités de la diagonale de l'empreinte soit sous l'empreinte et sur les bords de celle-ci. Dans le premier cas, il s'agit de fissures dites de type Palmqvist (Figure III-8a) et, dans le second cas, de fissures dites de type Médian (Figure (III-8b)). L'application de charges importantes peut également

donner lieu à l'amorçage et la propagation de fissures latérales susceptibles de provoquer un écaillage en débouchant à la surface de l'échantillon. Niihara et col. [102] ont proposé que le profil de fissure est du type palmqvist lorsque la valeur de c/a est petite ($c/a < 3,5$ ou $l/a < 2,5$), et que, au contraire, il est de type médian lorsque la valeur de c/a est grande ($c/a \geq 2,5$).

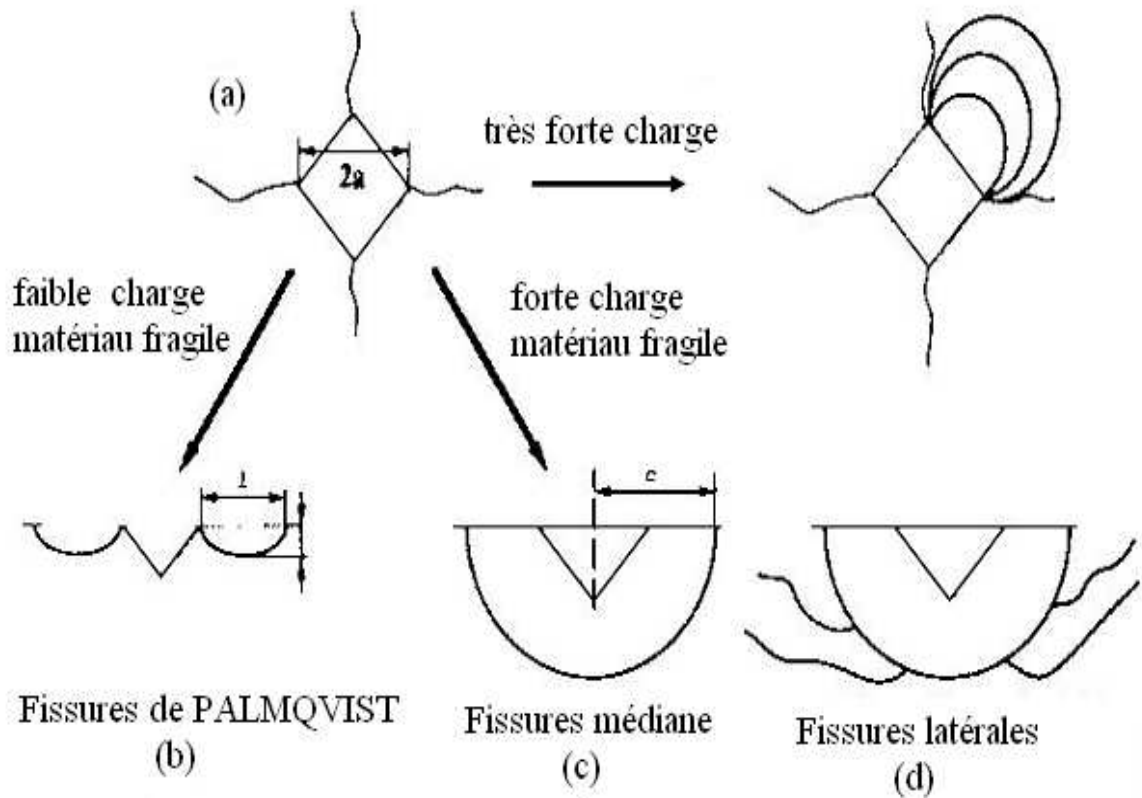


Figure III-8 : Morphologie des fissures générées par l'empreinte de dureté, (a).vue de dessus, (b) fissures de Palmqvist (type « P »), (c) fissures médianes ou Halph-Penny (type « M »), (d) fissures latérales produisant un écaillage à la surface de l'échantillon.

Plusieurs relations ont été proposées pour le calcul de la ténacité K_{IC} [103] suivant le profil de la fissure obtenue : fissure du type radial ou du type half-penny (système de fissures médian-radial). Dans notre cas nous avons utilisé la relation proposée par LAWN et col. [104] qui montre que la valeur de la ténacité est proportionnelle à la dureté, H_v , la diagonale de l'empreinte d'indentation, d , au module d'YOUNG, E , et à la longueur de fissure produite par l'empreinte (voir figure III-4).

$$K_{IC} = 0,018 H_v \sqrt{\frac{d}{2}} \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0,4} \sqrt{\frac{c}{d} - 1} \quad (\text{Eq. III-8})$$

Les figures (III-8) et (III-9) montrent les courbes de la ténacité, relative aux données du tableau (III-3), par les deux méthodes (méthode d'indentation de Vickers et méthode de flexion). En effet, les valeurs de la ténacité obtenues par la méthode de flexion sont un peu élevées que celles obtenues par la méthode d'indentation pour les céramiques de β -TCP. En revanche les résultats obtenus par les deux méthodes pour l'HAP sont comparable. Les valeurs maximales sont de l'ordre de 0,98 MPa \sqrt{m} pour l'HAP et de 1,4 MPa \sqrt{m} pour le β -TCP.

Température de frittage °C		1100	1160	1200	1260
HAP	Ténacité (Flexion) (MPa \sqrt{m})	0,51	0,7	0,96	0,92
	Ténacité (Indentation) (MPa \sqrt{m})	0,5	0,75	0,98	0,94
β -TCP	Ténacité (flexion) (MPa \sqrt{m})	1,34	1,62	1,48	1,27
	Ténacité (Indentation) (MPa \sqrt{m})	1,2	1,4	1,32	0,89

Tableau III-3 : Comparaison des valeurs de la ténacité obtenues par les deux méthodes pour les deux céramiques

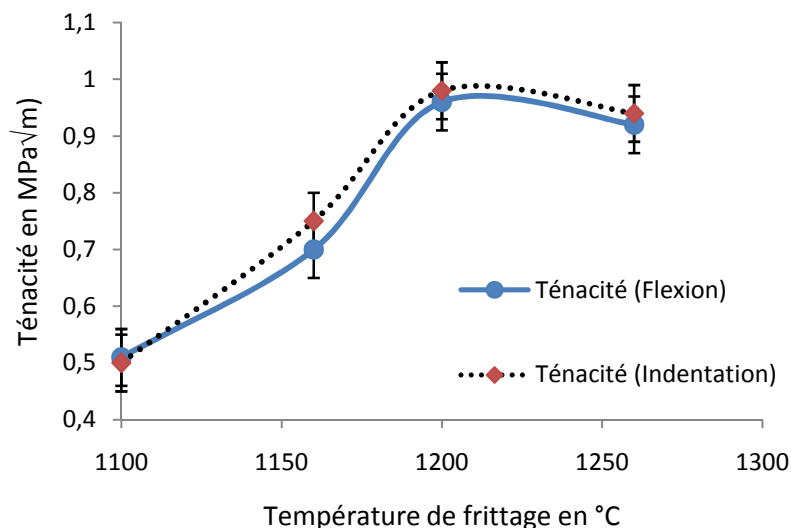


Figure III.8 : Evolution de la ténacité en fonction de la température de frittage par deux méthodes pour l'HAP

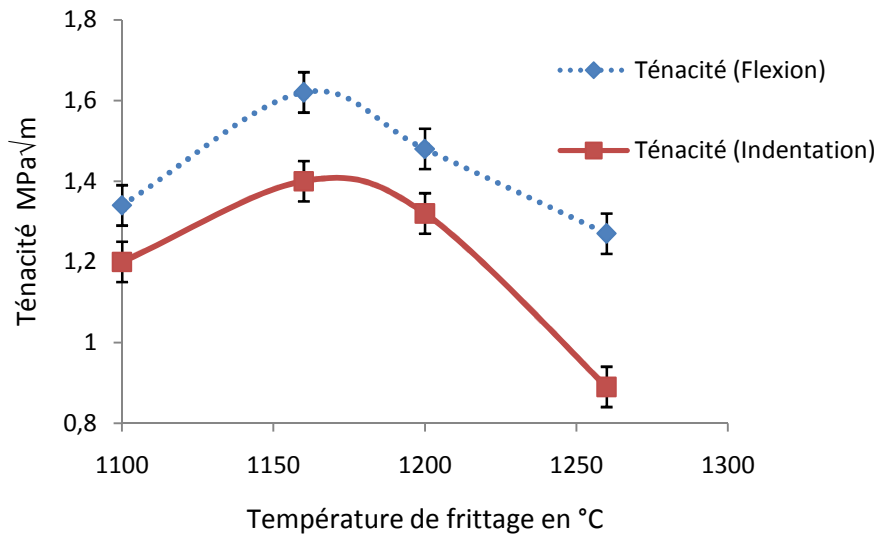


Figure III.9 : Evolution de la ténacité en fonction de la température de frittage par deux méthodes pour le β -TCP

A titre comparatif, le tableau (III-4) présente les propriétés mécaniques de l'HAP, de β -TCP et de l'os cortical. En effet, les valeurs du module d'Young des biocéramiques que nous avons élaborées sont élevées par rapport à celle de l'os corticale. Les valeurs de la contrainte à la rupture sont proches de celle de l'os corticale comme c'est déjà observé par d'autres auteurs. Cependant, les valeurs de la ténacité que nous avons obtenues sont proche de celle de la littérature (Tableaux (I-7) et (I-8)) mais elles restent relativement faible que celle de l'os corticale. Ceci montre qu'il est possible d'élaborer des matériaux à base de phosphate de calcium qui peuvent combler la fonction des os bien qu'ils ne sont ostéo-inducteurs.

Céramiques	Ténacité (MPa√m)	Module d'Young (GPa)	Flexion (MPa)
HAP	0,96-0,98	108±2	45±10
β -TCP	0,98-1,5	97±2	50±10
Os cortical [105]	5/10	7-25	50-150

Tableau III-4 : Propriétés mécaniques de l'HAP et β -TCP, comparées à celles de l'os cortical

III.5 Influence de l'environnement sur les propriétés mécaniques

Comme les biocéramiques sont destinées pour des utilisations comme prothèse dans le corps humain. Il s'avère nécessaire d'effectuer des essais dans l'environnement humide proche de celui du corps humain afin de savoir l'influence de cet environnement sur les propriétés mécaniques. Pour cela, des mesures de la contrainte à la rupture et à la ténacité sont effectuées dans deux milieux différents : (i) milieu sec et (ii) milieu humide. En effet, les échantillons sont émergés dans l'eau à une température de 37°C (température proche de celle du corps humain) pendant six semaines (temps nécessaire à la production in vivo de l'os curatif [106]), Après les six semaines les échantillons sont essuyés puis étuvés à 40°C pendant 24 heures.

Les figures (III-10), (III-11), (III-12) et (III-13) illustrent les courbes de la ténacité et de la contrainte à la rupture respectivement pour des éprouvettes d'HAP et β -TCP. Les deux propriétés mécaniques augmentent avec la température de frittage pour atteindre les valeurs maximales respectives : $\sigma_f = 45$ MPa, $K_{IC} = 0,98$ MPa \sqrt{m} pour l'HAP et $\sigma_f = 50$ MPa, $K_{IC} = 01,6$ MPa \sqrt{m} pour le β -TCP. Ensuite, on constate la même allure de chute de ces propriétés au delà des températures optimales de frittage. L'effet le plus important que nous avons soulevé est le décalage des courbes de ces propriétés. Des valeurs faibles de la contrainte à la rupture et de la ténacité ont été obtenues en présence de l'eau. Ceci est dû probablement à une dégradation des propriétés mécaniques suite, d'une part, à l'attaque progressive des joints de grains par les molécules d'eau et qui fait apparaître des porosités et donc la chute des densités de nos matériaux. Ceci est d'ailleurs vérifié par des mesures de densités par la méthode d'Archimède et qui prouve cette chute de 98% à 91% pour l'HAP et à 89% pour le TCP. D'autre part, la dégradation des propriétés mécaniques dans un environnement humide peut être attribuée à une propagation sous critique ce qui a été déjà observé par d'autres auteurs [107-109] dans ces types des matériaux.

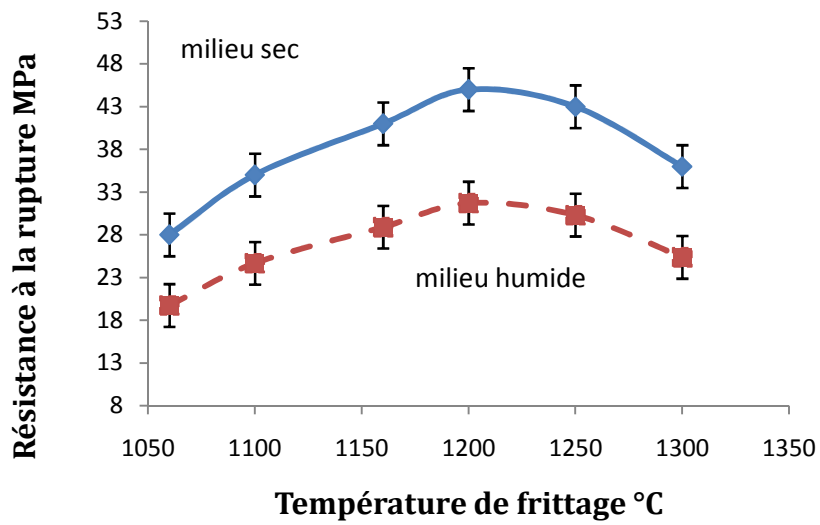


Figure III-10 : Evolution de la résistance à la rupture pour les échantillons d'HAP en milieu sec et humide avec la température de frittage

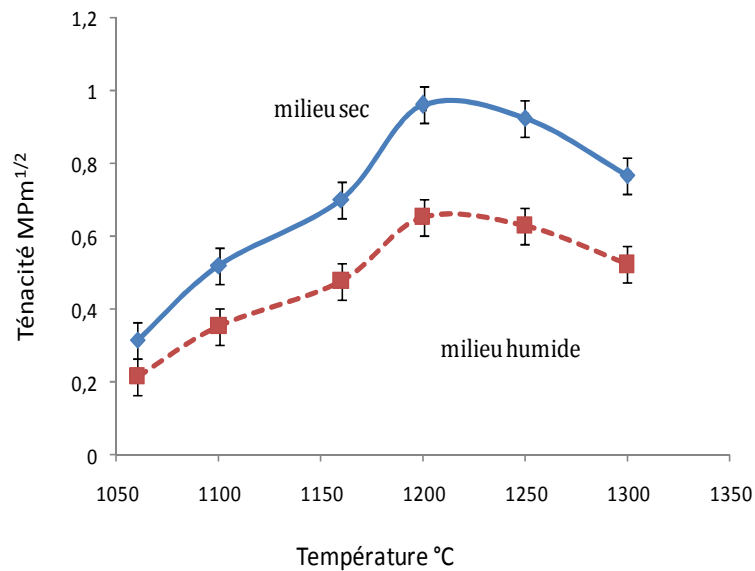


Figure III-11 : Evolution de la ténacité pour les échantillons d'HAP en milieu sec et humide avec la température de frittage

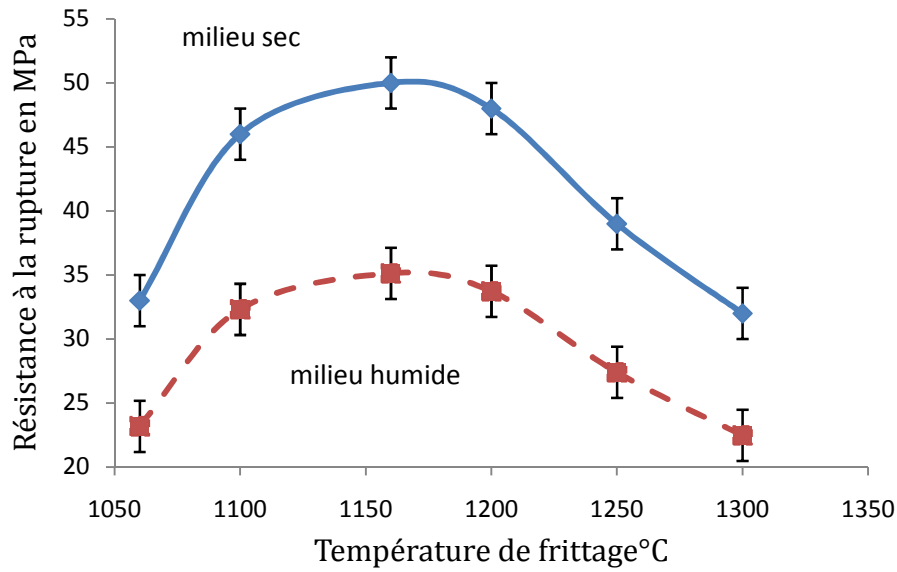


Figure III-12 : Evolution de la résistance à la rupture des éprouvettes de β -TCP en milieu sec et humide avec la température de frittage

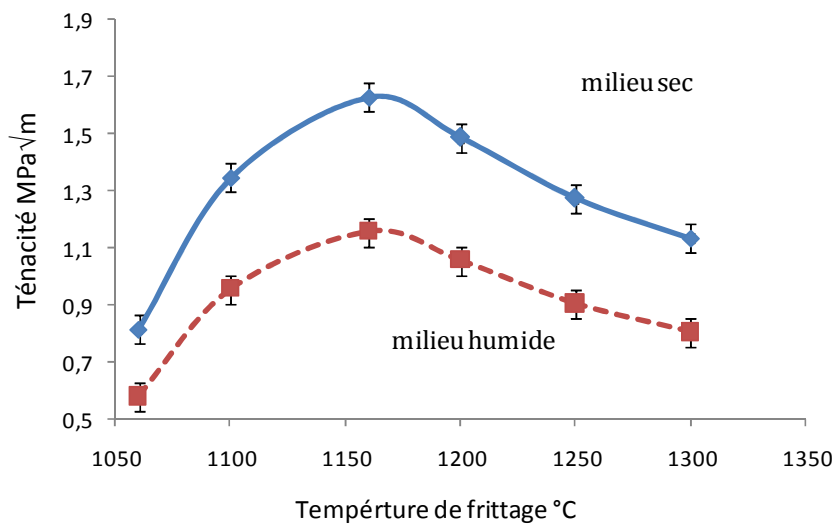


Figure III-13 : Evolution de la ténacité pour les éprouvettes du β -TCP en milieu sec et humide avec la température de frittage

Par conséquent, la température de frittage joue un rôle très important sur les propriétés mécaniques. Dans le milieu sec, la ténacité présente un maximum au voisinage de la température de frittage, correspondant à une densité maximale et une taille normale de grains pour les deux céramiques. Au dessus de cette température K_{IC}

chute légèrement ceci est due plusieurs facteurs à savoir la décomposition de nos produits le grossissement des grains les pores...etc.

Conclusion

Les propriétés mécaniques des biocéramiques à base de phosphates marocains étudiées dans ce chapitre montrent que le protocole utilisé pour l'élaboration de nos produits conduit à des matériaux purs denses de propriétés mécaniques proches à celles de la littérature. Nous avons ainsi étudié l'effet de température de frittage sur les propriétés mécaniques des céramiques de l'HAP et de β -TCP. Ceci nous a montré que les meilleures valeurs des propriétés mécaniques ont été obtenues aux alentours des températures optimales de frittage. L'influence de l'environnement sur les propriétés mécaniques a été aussi étudiée, dans le but de savoir l'effet d'un milieu humide proche du corps humain sur céramiques d'HAP et de β -TCP. Ceci nous a montré que ces propriétés ont été réduits dans un environnement humide de 70% par rapport à un environnement sec.

Chapitre IV

Etude du comportement mécanique des matériaux à base d'alumine/zirconie par la méthode des éléments finis

Introduction

Depuis les années soixante-dix, l'essor des céramiques à base d'alumine et de zirconie a été remarquable dans plusieurs domaines. Citons, à titre d'exemple leur utilisation dans le domaine orthopédique en particulier pour la réalisation des prothèses. Parmi les caractéristiques exceptionnelles de ces types de matériaux on trouve :

- Grande stabilité chimique,
- Haute dureté qui engendre d'excellentes propriétés en frottement, donc une production moindre de débris d'usure et un moindre risque de descellement aseptique des prothèses,
- Faible réactivité chimique,
- Haut module d'élasticité.

Elles apparaissent donc comme une alternative intéressante aux produits métalliques. Jusqu'ici, les deux seules céramiques utilisées pour la réalisation des prothèses sont l'alumine et la zirconie stabilisées avec 3% molaires d'oxyde d'yttrium (3Y-TZP).

Depuis plusieurs années, l'alumine est le matériau le plus étudié pour les travaux de recherche et de développement des céramiques. Elle est choisie pour son coût moindre et sa facilité de manipulation. Elle est par ailleurs largement employée dans plusieurs domaines en particulier dans les domaines d'orthopédie [110]. L'effet des adjuvants sur l'alumine est assez connu. En plus, la microstructure de ce matériau peut être contrôlée par traitement thermique [112-113]. De ce fait, l'alumine est choisie comme matériau modèle pour cette étude malgré sa fragilité intrinsèque qui demeure un obstacle à soulever.

Les propriétés mécaniques exceptionnelles de la zirconium, à savoir la ténacité et la contrainte à la rupture, font de ce matériau un candidat très intéressant dans plusieurs domaines de recherche en orthopédie [114]. Néanmoins, elle est très sensible au phénomène de vieillissement en milieu humide [115]. Ce phénomène qui dégrade les propriétés mécaniques de la zirconium est lié à la transformation de la phase quadratique métastable vers la phase stable monoclinique en présence d'eau.

Pour cela, les chercheurs ont envisagé la synthèse de céramiques composites à base d'alumine/zirconium pour palier au problème de la zirconium. En effet, ces composés présentent des propriétés mécaniques très intéressantes équivalentes à celles de la zirconium. En particulier, ces composites sont constitués de particules de zirconium ou de alumine-zirconium dispersées dans une matrice d'alumine. Le renforcement par dispersion de telles particules peut améliorer les propriétés mécaniques de ces composés [116].

Plusieurs mécanismes sont susceptibles de contribuer conjointement à l'amélioration des propriétés mécaniques de matériaux intéressants : le renforcement par transformation de phase, par micro fissuration, par déviation et pontage des fissures que l'on a montré dans le chapitre I.

Rappelons que les fissures naturelles s'initient généralement à partir des défauts préexistants. Elles ont par la suite tendance à se propager à l'intérieure des pièces céramiques. Pour entraver leur propagation, on a introduit des inclusions sphériques pour renforcer la matrice céramique. L'objectif de ces microstructures complexes est de conserver la contrainte à la rupture de la matrice à une valeur élevée et de favoriser la déviation et la bifurcation des fissures par les inclusions introduites. Le renforcement dans ces matériaux est lié à l'interaction entre le champ de contraintes en front de fissure et les champs des contraintes résiduelles autour des zones sphériques. Dans cette partie nous nous sommes contentés d'étudier les interactions entre ces champs en utilisant un code de calcul par éléments finis. Pour cela, ce chapitre comporte les volets importants suivants :

- ❖ La détermination du champ de contraintes au voisinage des inclusions sphériques par la méthode des éléments finis,
- ❖ L'étude de l'effet de l'inclusion sur le renforcement de la matrice,
- ❖ L'optimisation de la distance entre inclusions.

Pour conduire une telle approche, un rappel sur la mécanique linéaire de la rupture s'avère nécessaire pour une bonne compréhension du problème.

IV.1 Rupture des matériaux céramiques

La céramique obéit, généralement, aux lois de la mécanique de la rupture. Comme il a été signalé avant, la rupture est souvent initiée à partir des défauts préexistants. Ainsi, la détermination des propriétés mécaniques reste l'étape de jugement par excellence du procédé d'élaboration utilisé par le céramiste. En effet, elle permet d'optimiser le procédé d'élaboration afin d'obtenir des propriétés physiques et mécaniques souhaitées.

IV.1.1 Critère énergétique de Griffith

Pour expliquer la fragilité des matériaux céramiques, Griffith a supposé l'existence de microfissures, qui agissent comme accumulateurs de contraintes, au sein du matériau [118]. Son critère est fondé sur l'analyse de l'équilibre d'une fissure soumise à des contraintes de traction. En effet, l'énergie d'un solide contenant une fissure est donnée par :

$$U = U_m + U_s \quad (\text{Eq. IV-1})$$

où :

- U_m représente l'énergie mécanique stockée dans le matériau, U_s est l'énergie dépensée pour la création de nouvelles surfaces lors de la propagation de la fissure.

La condition d'équilibre de la fissure est donnée par :

$$\frac{dU}{da} = 0 \quad (\text{Eq. IV-2})$$

Où $2a$ représente la longueur de la fissure.

- Si $\frac{dU}{da} > 0$, la fermeture de la fissure est énergétiquement favorable.
- Si $\frac{dU}{da} < 0$ la propagation de la fissure qui est favorable.

Dans le cas d'une fissure elliptique dans un solide soumise à une contrainte σ_a et à partir de l'expression des contraintes au voisinage d'une fissure proposée par Inglis en 1913 [118], Griffith montre que l'énergie mécanique stockée dans le système est donnée par :

$$U_m = -\frac{(\pi a^2 \sigma_a^2)}{E'} \quad (\text{Eq. IV-3})$$

Où E' est le module d'Young étendu,

Avec :

- $E' = E$ dans le cas d'un chargement en contrainte plane,
- $E' = \frac{E}{(1-\nu^2)}$ en déformations planes (plaque épaisse).
- ν est le coefficient de Poisson du matériau

Dans le cas d'un solide idéalement fragile, l'énergie dépensée pour la création de nouvelles surfaces est donnée par :

$$U_s = 4 a \gamma \quad (\text{Eq. IV-4})$$

Où γ est l'énergie de création de fissure

L'énergie totale du système s'écrit alors :

$$U = -\frac{(\pi a^2 \sigma_a^2)}{E'} + 4 a \gamma \quad (\text{Eq. IV-5})$$

Le critère de Griffith permet de calculer la condition d'équilibre pour laquelle la fissure se propage. Considérons une fissure préexistante dans le matériau, de longueur $2a_0$, l'extension de fissure se produit pour une valeur de contrainte σ_f si $\frac{\partial U}{\partial a} = 0$, d'où :

$$\sigma_f = \left(\frac{2 E' \gamma}{\pi a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. IV-6})$$

Le système devient alors instable puisque l'énergie est alors à son maximum et diminue d'autant plus que la fissure s'étend.

IV.1.1.1 Approche en termes d'intensité de contraintes

Dans un matériau soumis à des contraintes, l'existence d'un défaut a pour effet de perturber localement le champ des contraintes et des déformations. Irwin [119] a introduit un facteur qui permet de décrire l'état des contraintes autour du front d'une fissure. Pour décrire le champ des contraintes au front d'une fissure, il est nécessaire de distinguer les trois modes de rupture (figure IV-1) :

Mode I : « mode par ouverture » ; les surfaces de la fissure se déplacent perpendiculairement l'une par rapport à l'autre.

Mode II : « glissement droit » ; les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan, perpendiculairement au plan de la fissure.

Mode III : « glissement vis » ou « déchirement » ; les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan, parallèlement au front de la fissure.

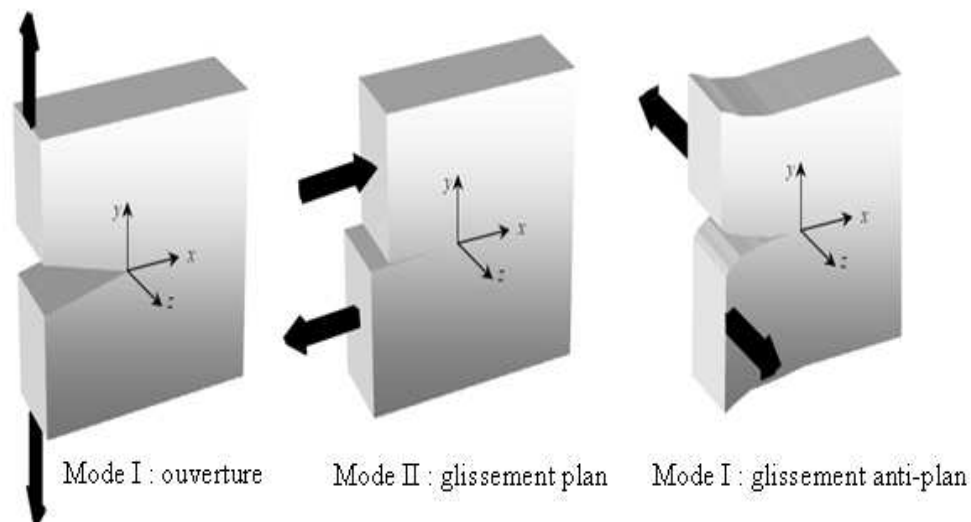


Figure IV-1 : les trois modes de rupture

Bien que ce formalisme soit assez simple, la rupture est généralement en mode mixte c'est-à-dire qu'on est en présence d'une combinaison des modes précédents. Cependant, le mode I est considéré le plus dangereux. L'expression du champ de contrainte dans ce mode en un point M défini par ses coordonnées polaire r et θ dans un plan perpendiculaire au front de la fissure est donnée par:

$$\sigma_{xx} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[1 - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \quad (\text{Eq. IV-7})$$

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[1 + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \quad (\text{Eq. IV-8})$$

$$\sigma_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right) \quad (\text{Eq. IV-9})$$

$$\sigma_{zz} = 0 \quad ; \quad \sigma_{xz} = 0 \quad ; \quad \sigma_{yz} = 0 \quad (\text{Contraintes planes})$$

Où K_I est le facteur d'intensité de contrainte, sa valeur dépend des paramètres géométriques de la fissure et de la contrainte appliquée σ .

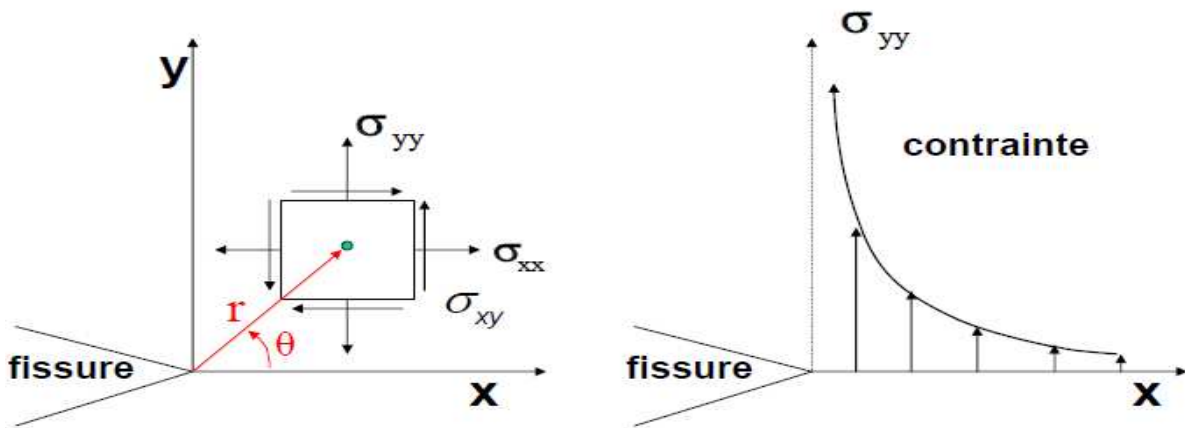


Figure IV-2 : Champ des contraintes au voisinage de la fissure

Dans le cas le plus général, les éprouvettes testées sont de dimensions finies, le facteur d'intensité de contrainte en mode I (mode d'ouverture) s'exprime par la relation suivante :

$$K_I = Y\sigma \sqrt{a} \quad (\text{Eq. IV-10})$$

Avec Y une constante qui dépend de la géométrie de l'éprouvette et du mode de sollicitation.

La propagation de fissure a lieu lorsque le facteur K_I atteint une valeur critique K_{Ic} appelée facteur d'intensité de contrainte critique ou ténacité. Ce paramètre est une grandeur intrinsèque du matériau. Il caractérise sa résistance à la fissure. La ténacité peut s'exprimer alors par la relation :

$$K_{IC} = \sigma_f Y \sqrt{a_c} \quad (\text{Eq. IV-11})$$

σ_f : représente la contrainte à la rupture

a_c : est la taille de la fissure critique.

De plus, dans le cadre de la mécanique élastique linéaire de la rupture, on peut relier la ténacité à l'énergie de rupture par la relation suivante :

$$K_{IC} = \sqrt{2E'\gamma_s} = \sqrt{E'G_{1C}} \quad (\text{Eq. IV-12})$$

K_{IC} et γ_s sont des propriétés intrinsèques du matériau. γ_s a un sens physique direct puisqu'elle est égale à l'énergie de surface du matériau alors que le concept de facteur d'intensité de contrainte est plus difficile à appréhender (avec une unité MPam^{1/2}) mais son utilité apparaît clairement dès qu'il s'agit de dimensionner des pièces céramiques.

IV.1.1.2 Mesure de la ténacité

La relation (Eq. IV-11) suggère une méthode expérimentale de mesure de la ténacité. C'est la méthode que nous avons utilisée dans le chapitre III pour mesurer la ténacité. Il s'agit d'introduire un défaut de taille connue et de mesurer la charge correspondante à la rupture brutale de l'éprouvette mais en pratique des variations de l'ordre d'une dizaine de pour-cent sont enregistrées. Ces différences peuvent être imputées à la taille des éprouvettes ou à la microstructure (taille des grains, hétérogénéité...), aux contraintes internes d'usinage mal relaxées, à la vitesse de chargement...etc.

IV.2 Méthodes numériques employées en mécanique de la rupture

Depuis son introduction dans les années cinquante [120-123], la méthode numérique basée sur les éléments finis a largement été utilisée dans la résolution des problèmes de mécanique. Cette technique d'analyse permet de prévoir le comportement mécanique des pièces avant de les fabriquer. Ce qui a favorisé un gain de temps énorme dans la conception automobile. Par la suite, elle s'est vue adaptée dans d'autres domaines d'applications. On citera, à titre d'exemple les travaux de Newman et Raju [124] et ceux d'Atluri et col. [125-127] portant sur les plaques sous traction et sous flexion ainsi que les tubes sous pression

interne, les travaux de Grebner et Strathmeier [128] utilisant les éléments de bouts de fissures axisymétriques.

De plus, les mécaniciens sont confrontés à des problèmes réels où la géométrie des pièces et les conditions de chargement sont souvent très complexes. Ce qui rend la résolution analytique des problèmes très difficile. Ainsi, ils font souvent appel aux méthodes numériques. Parmi lesquelles citons la méthode des éléments finis.

Dans notre étude, nous avons utilisé le code de calcul Cast3m pour l'analyse des structures par la méthode des éléments finis. Il a été développé par le Département Mécanique et Technologie (DMT) du Commissariat français de l'Energie Atomique (CEA). Ce code de calcul présente un système complet intégrant non seulement des fonctions de calculs proprement dites mais également des fonctions de construction de modèle (préprocesseur) et de traitement de résultats (post processeur). Il traite des problèmes : d'élasticité linéaire, non-linéaires, d'élasto-visco-plasticité, dynamiques, thermiques, etc.

Les éléments finis utilisés par le logiciel sont de type linéaire, quadratique en une dimension (1D), deux dimensions (2D) et trois dimensions (3D). Ce logiciel ne possède pas d'interface, ce qui rend son utilisation difficile. La communication avec le logiciel se fait par la rédaction, à l'aide d'un langage informatique appelé GIBIANE, d'un programme. La syntaxe est basée sur l'utilisation de directives, d'opérateurs et de procédures qui s'appliquent à des opérandes.

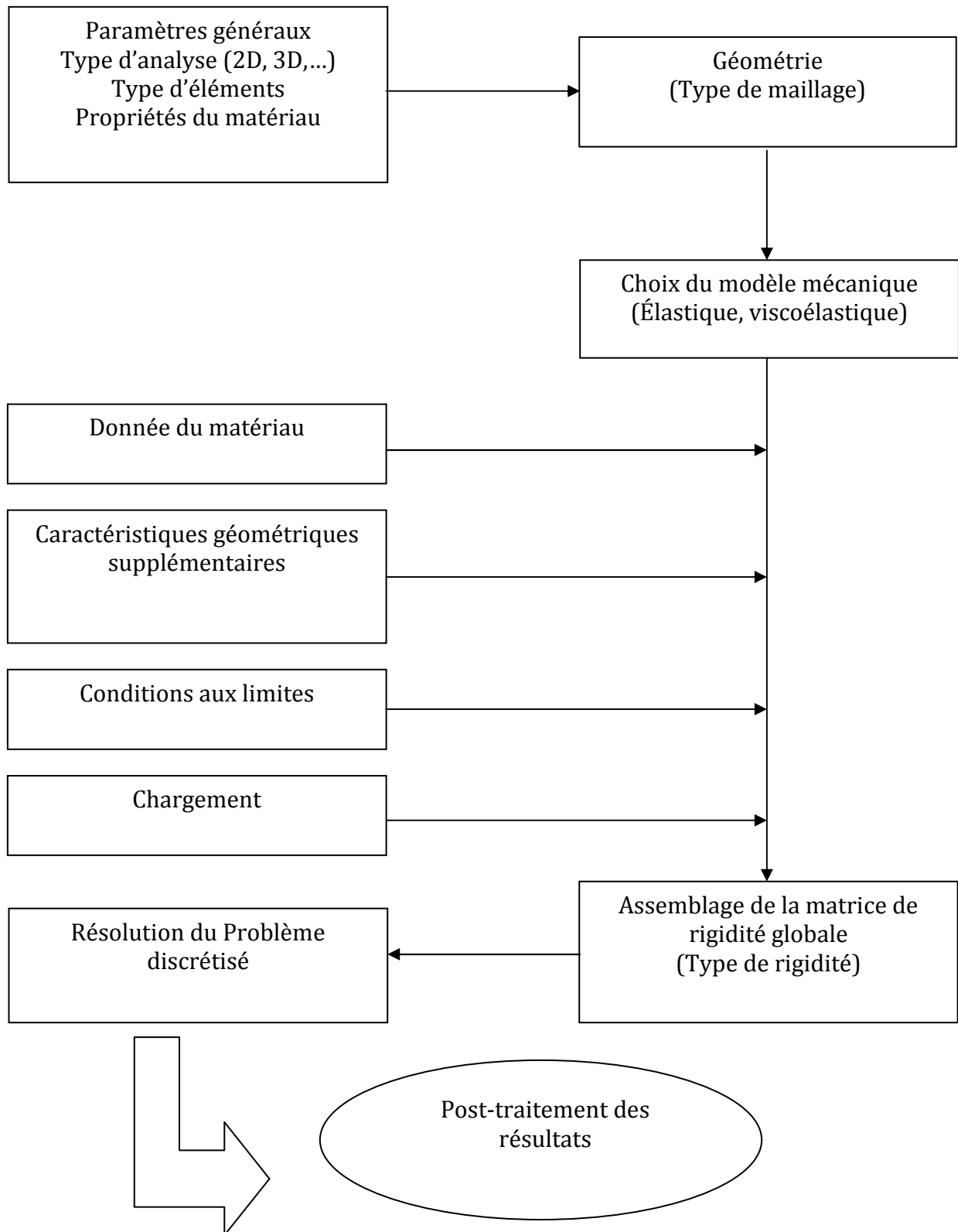


Figure IV- 3 : Organigramme des tâches d'une modélisation par éléments finis

IV.3 Détermination des champs de contraintes au voisinage d'une fissure

Les céramiques à base d'alumine/zirconne font partie des candidats de choix pour l'utilisation en orthopédie (réalisation de têtes fémorales, prothèse totale de hanche...). Comme la céramique élaborée semble dépourvue de défauts apparents après l'étape de fabrication, il est primordial de procéder à la caractérisation mécanique des pièces frittées. En effet, la présence des pores, de microfissures ou d'inclusions (précurseurs de fissures) font que la rupture se fasse à des contraintes très inférieures à celles prévues lors de la conception (Figure IV-4).

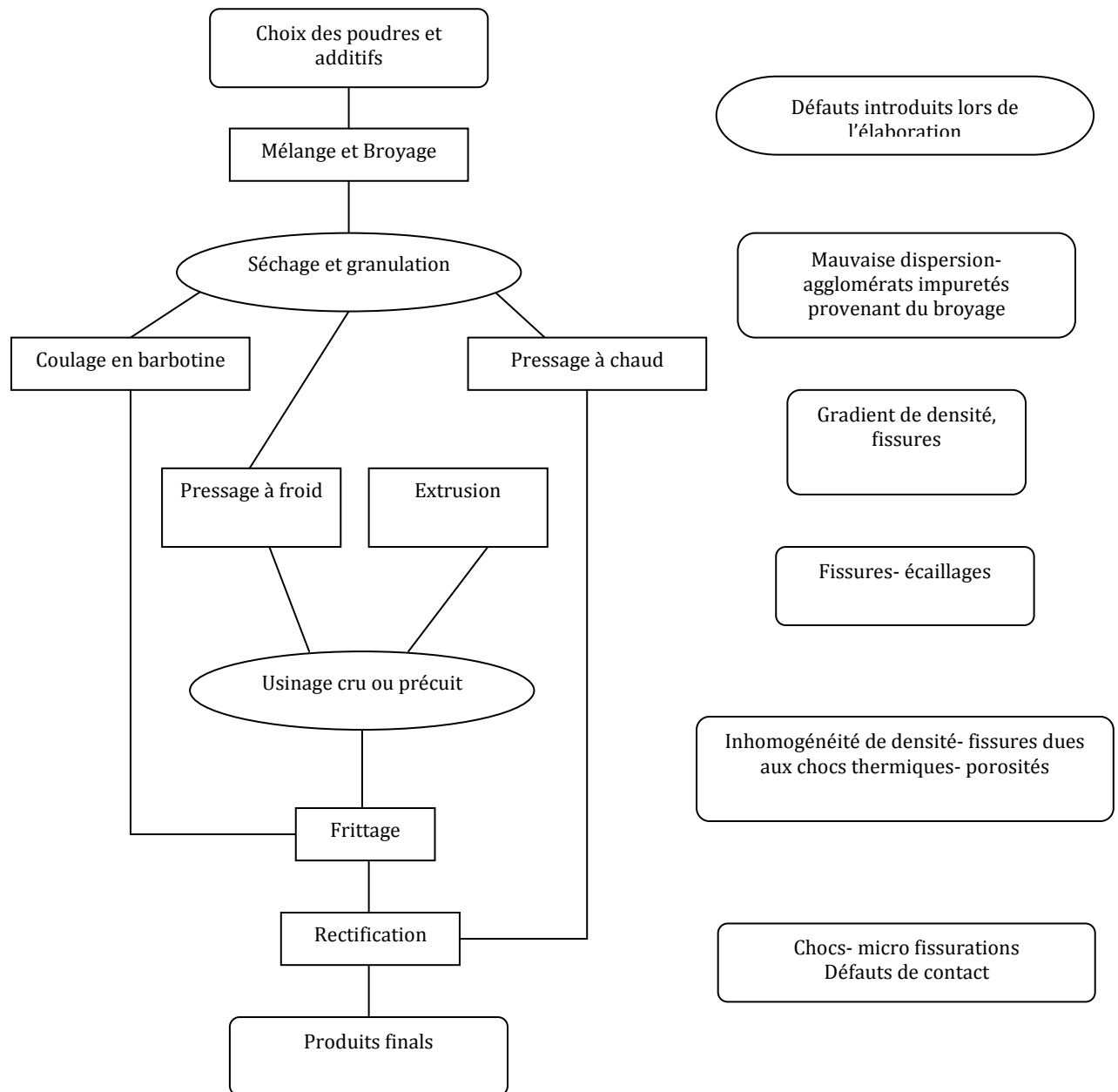


Figure IV-6 : Organigramme du processus de fabrication d'une céramique et des défauts introduits lors de l'élaboration

Pour cela, on se contente de calculer le champ de contraintes au voisinage de la fissure dans une plaque en alumine qui présente une fissure soumise à une traction uniaxiale (Figure IV-5).

Dans la mécanique de la rupture linéaire, le mode d'ouverture de la fissure I est supposé le plus dangereux. Alors, pour vérifier la stabilité du défaut nous avons opté au calcul du facteur d'intensité de contraintes K_I par la méthode des éléments finis.

IV.3.1 Problème posé

On cherche à déterminer la répartition des contraintes dans une plaque fissurée soumise à une traction uniforme sur les deux côtés opposés (figure IV-5).

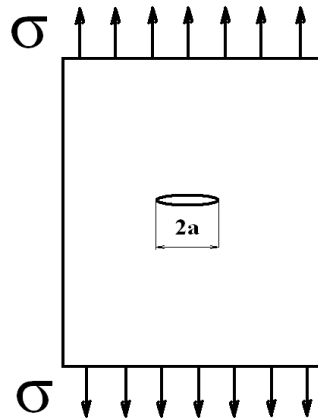


Figure IV-5 : Plaque fissurée soumise à un chargement en mode I.

Les données géométriques et mécaniques du problème (figure IV-6) :

- Traction a pour valeur : 1000 N,
- Longueur de la plaque $\ell = 100$ mm,
- Largeur de la plaque $L = 50$ mm,
- Epaisseur très faible,
- Longueur de la fissure $2a = 5$ mm,
- Structure en alumine (Al_2O_3),
- module de Young $E = 300$ GPa,
- Coefficient de Poisson $\nu = 0,28$

Les conditions aux limites :

- Côtés D3 et D4 présentent des axes de symétrie,
- Côté D2 est libre

Chargements

- ❖ Traction uniforme sur le côté D1

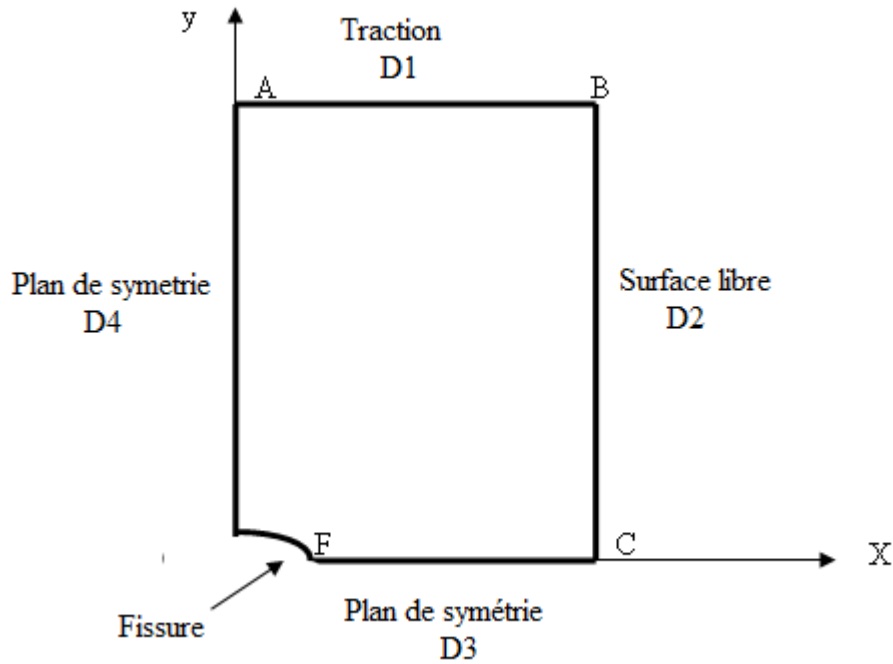


Figure IV-6 : Description du model étudié

IV.3.2 Approche du problème par éléments finis

Le problème de la plaque fissurée est abordé par la méthode des éléments finis. Le maillage a été réalisé en utilisant des éléments triangulaires plans à 6 nœuds (tri6). Il a été réalisé de façon à être rayonnant et se densifier en point de fissure. La figure (IV-7) montre la plaque maillée et sa déformée.

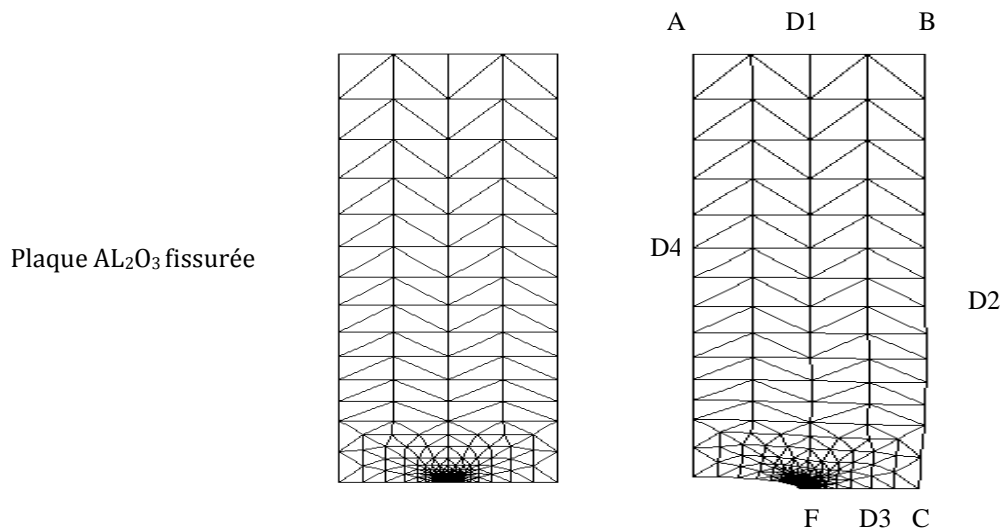


Figure IV-7 : (a) plaque maillée ; (b) la déformée de la plaque (27 fois)

Le modèle mécanique utilisé est celui du solide élastique isotrope. Les conditions aux limites imposées sont les suivantes : sur le côté D1 on applique une traction uniforme. Le calcul des forces nodales équivalentes à ce chargement est réalisé ensuite par le logiciel. Les conditions aux limites sont: nous avons bloqué le côté D2 suivant l'axe Ox et D3 suivant l'axe Oy . La matrice de rigidité globale du système est obtenue par assemblage des matrices élémentaires de rigidité des éléments et la prise en compte des conditions aux limites précédentes. Connaissant cette matrice, le problème continu est ramené à un système d'équations à un nombre fini d'inconnues. L'application du principe de minimum de l'énergie potentielle à partir d'un champ de déplacements supposé permet la résolution du problème. Il s'agit de la méthode des éléments finis dite de déplacements. Les équations de la cinématique et la loi de comportement permettent finalement d'accéder aux valeurs numériques des contraintes σ_{xx} et σ_{yy} sur l'ensemble du domaine maillé. En vue d'une comparaison avec la solution asymptotique, on s'intéresse ici à l'évolution de ces contraintes dans le prolongement de la fissure. Par raison de symétrie, les calculs ont été faits sur un quart de la plaque.

IV.3.2.1 Résultats

En vue d'une comparaison avec la solution asymptotique, on s'intéresse à l'évolution du champ des contraintes dans le prolongement de la fissure. Sur les figures (IV-8) et (IV-9)

les courbes pointillées représentent les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} données par les équations asymptotiques (Eq. IV-7 et IV-8). La figure (IV-10) montre la distribution de la contrainte de Von Mises au front de la fissure. Les résultats des trois figures montrent que le champ des contraintes est intense au front de la fissure et décroît rapidement en s'éloignant de la fissure.

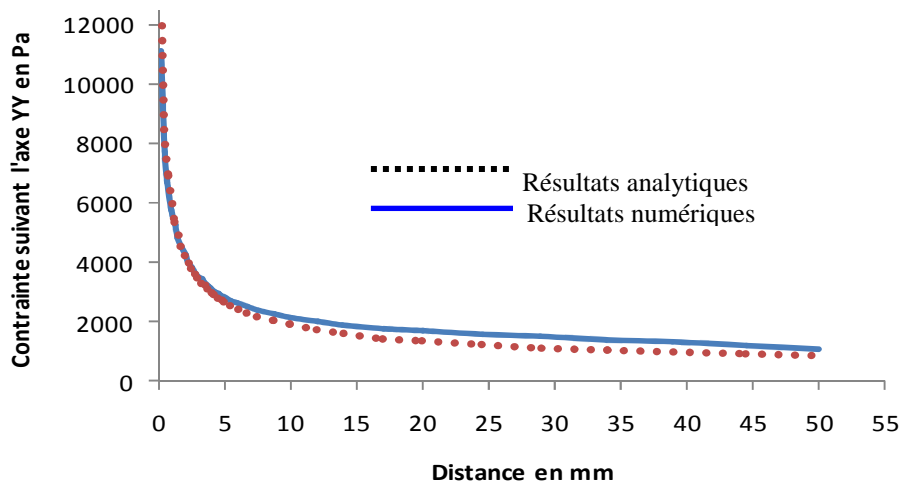


Figure IV-8 : Comparaison du champ de contraintes suivant l'axe OY obtenus par deux méthodes : analytique et numérique le long de la fissure.

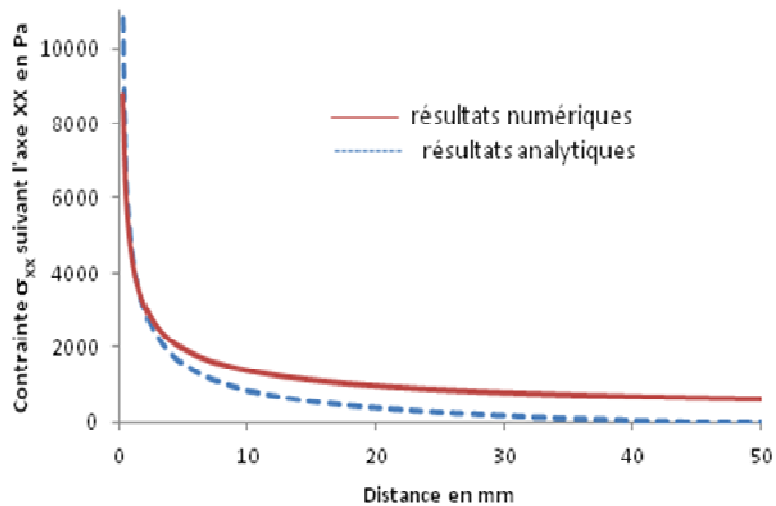


Figure IV-9: Comparaison du champ de contraintes suivant l'axe OX obtenus par deux méthodes : analytique et numérique le long de la fissure

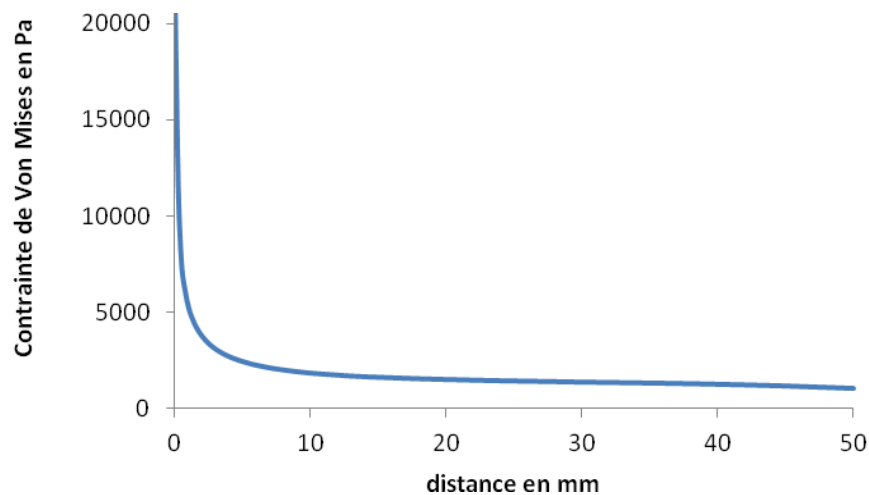


Figure IV-10 : Distribution de la contrainte de Von Mises au front de la fissure

IV.4 Etude de comportement mécanique au voisinage d'une inclusion sphérique

Depuis plusieurs années, l'optimisation de la synthèse des poudres céramiques avait pour but la production de poudre de plus en plus fine et homogène. En effet, la réactivité et la finesse de la poudre permettent à la fois un frittage à basse température et surtout une minimisation de la taille des défauts intrinsèques. Ces défauts provoquent dans la plupart des cas, la rupture des céramiques massives et l'affaiblissent de leurs propriétés mécaniques. Le principe d'élaboration microstructurale des céramiques duplex à base d'alumine repose sur la dispersion des zones sphériques relativement larges (10-50 μm) dans une matrice céramique [129]. Lors du refroidissement, ces zones contenant des quantités variables en ZrO_2 se dilatent par rapport à la matrice. Cette dilatation peut être complète ou partielle et engendre dans tous les cas des contraintes. Ces dernières peuvent être :

- ❖ De compression en se développant à l'intérieur des zones et radialement à celle-ci.
- ❖ De traction radiale et tangentielle à ces zones.

L'objectif de ces microstructures complexes est double :

- ❖ Conserver la contrainte à la rupture de la matrice à une valeur élevée.
- ❖ Favoriser la déviation et la bifurcation des fissures.

Dans ce paragraphe nous présentons une étude numérique des champs de contraintes autour des inclusions sphériques ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X\%ZrO}_2$), avec X% est le pourcentage en quantité de zircon dans la zone de renfort, dans une matrice céramique (Al_2O_3) (figure IV-11). On adopte la notation suivant AZx avec A : Alumine ; Z : zircon, x : le pourcentage en quantité de zircon dans l'inclusion.

Cette modélisation numérique tient compte des études expérimentales réalisées par Lutz et col. [130] sur ces composés.

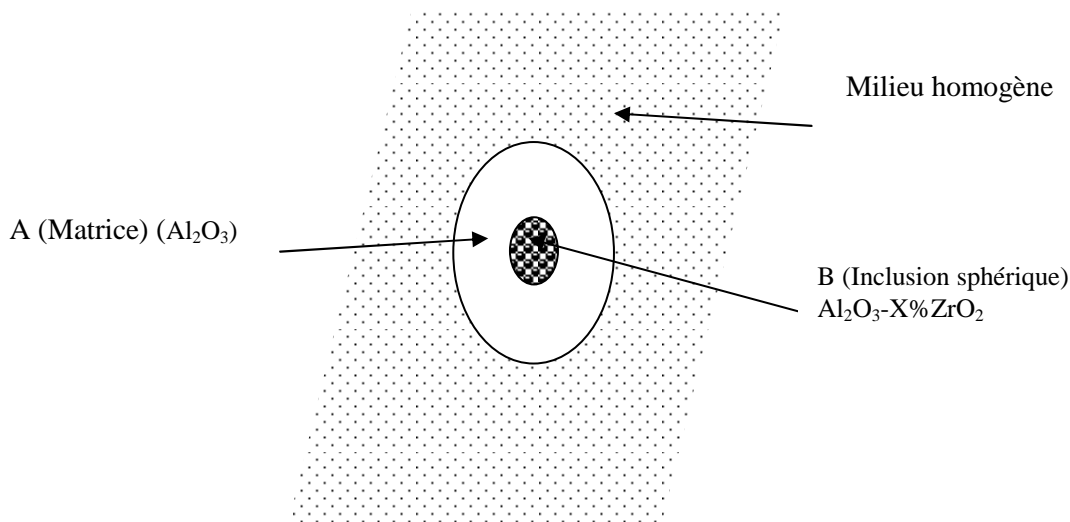


Figure IV-11 : Structure Duplex

IV.4.1 Détermination du champ des contraintes résiduelles autour des inclusions sphériques

Le renforcement dans les matériaux à base d'alumine et zircon est lié à l'interaction entre le champ de contraintes en front de la fissure et les champs de contraintes résiduelles autour des inclusions sphériques. Cependant, l'énergie élastique emmagasinée autour des zones sphériques ne doit pas excéder l'énergie de propagation des fissures, car si c'est le cas, nous n'obtenons pas de renforcement de la microstructure.

En se basant sur les deux modèles de Selsing et Lundin, Lutz [130-135] a calculé les contraintes radiales et tangentielles autour d'une inclusion sphérique. Il considère que la structure duplex est constituée d'un empilement dense de sphères A et chacune de ces dernières enveloppe une sphère B de rayon plus petit (Figure IV-12).

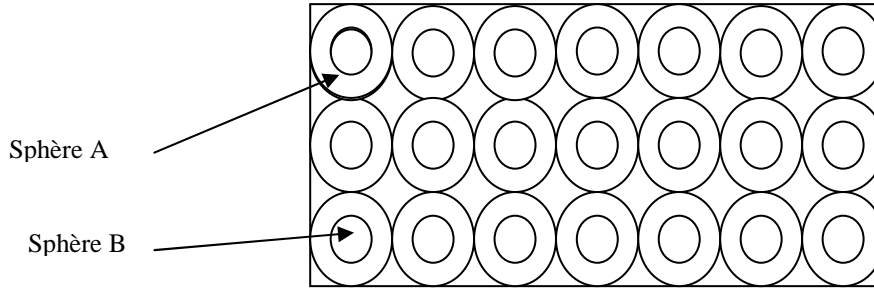


Figure IV-12 : Structure duplex selon Lutz [130]

Si les zones B sont le siège d'une transformation de phase ou d'une expansion thermique liée aux différences de coefficients de dilatation thermique de la matrice et des zones de renfort, l'expansion volumique des zones est d'après Lutz et col. [136]:

$$\varepsilon^V = \frac{\Delta V}{V} + 3(\alpha_a - \alpha_b) \Delta T \quad (\text{Eq. IV-13})$$

Où :

- $\frac{\Delta V}{V}$ est la variation volumique liée à une transformation de phase B ;
- α_a ; α_b sont les coefficients de dilatation thermique des composants A et B ;
- ΔT représente l'écart entre la température d'élaboration et la température ambiante.

La pression à l'interface inclusion-matrice a pour valeur :

$$P_{\text{iso}}^B = -C_4 \left(1 - \left(\frac{R_B}{R_A} \right)^3 \right) \quad (\text{Eq. IV-14})$$

$$C_1 = \frac{2}{3} E_A \cdot E_B \cdot \varepsilon^V \quad (\text{Eq. IV-15})$$

$$C_2 = 2E_A \cdot (1 - 2\nu_B) + E_B(1 + \nu_A) \quad (\text{Eq. IV-16})$$

$$C_3 = 2[E_B \cdot (1 - 2\nu_A) - E_A(1 - 2\nu_B)] \quad (\text{Eq. IV-17})$$

$$C_4 = \frac{C_1}{C_2 + C_3 \left(\frac{R_B}{R_A} \right)^3} \quad (\text{Eq. IV-18})$$

Où :

- E_A : Module de Young du matériau A,
- E_B : Module de Young du matériau B,
- ν_A : Coefficient de Poisson du matériau A,
- ν_B : Coefficient de Poisson du matériau B,
- R_A : Rayon de la zone A,
- R_B : rayon de la zone B.

IV.4.2 Résultats et discussions

Pour simplifier l'étude d'une inclusion sphérique, nous avons envisagé de déterminer la répartition de champ des contraintes dans un composé sous forme d'un cylindre creux de hauteur très faible. Ce composé est soumis à l'action de pressions intérieures uniformément réparties sur la paroi intérieure. Soit R_B le rayon intérieur du cylindre, R_A son rayon extérieur et p étant la pression intérieure normale à la paroi intérieure (Figure IV-13).

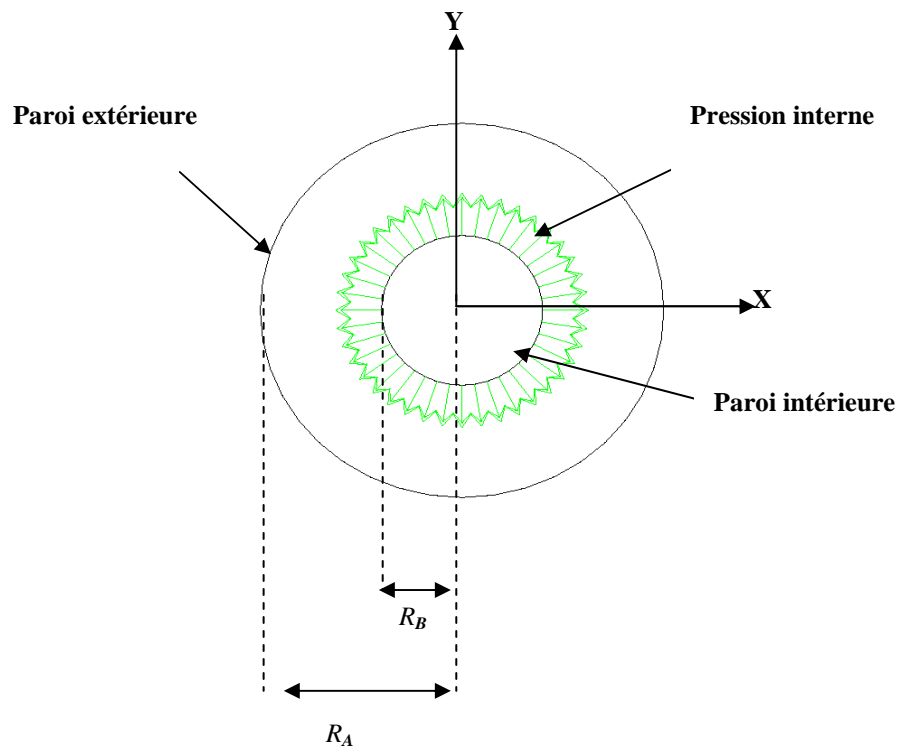


Figure IV-13 : Description de la géométrie étudiée

IV.4.2.1 Pression interne

L'effet de l'inclusion sphérique est assimilé à une pression interne dont la valeur dépend du pourcentage de zircon dans l'inclusion. En effet, en tenant compte des conditions d'élaboration du composé de Lutz et col. [130], nous avons calculé les valeurs de cette pression interne. Les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans le tableau IV-1.

	Pression interne (MPa) de ces composés			
$\frac{R_B}{R_A}$	Al₂O₃- 35%ZrO₂ (AZ35)	Al₂O₃- 50%ZrO₂ (AZ50)	Al₂O₃- 80%ZrO₂ (AZ80)	100% ZrO₂ (AZ100)
0,0001	1197	1904	3317	4259
0,10	1195	1902	3314	4256
0,20	1189	1891	3294	4230
0,40	1131	1799	3135	4026
0,50	1068	1698	2959	3799
0,60	970	1543	2688	3453
0,80	633	1003	1755	2254
0,81	610	970	1608	2171
0,90	365	580	1010	1298
0,91	333	530	923	1185
0,92	300	478	833	1069
0,93	266	424	739	949

Tableau IV-1 : Pressions internes pour différents teneurs en zircon dans l'inclusion en fonction de la taille de cette dernière [137].

D'après ces résultats, on remarque d'une part, que la pression interne augmente en fonction de la teneur en zircon dans l'inclusion avec $\frac{R_B}{R_A}$ constant. D'autre part, cette pression interne diminue au fur et à mesure que le rapport $\frac{R_B}{R_A}$ augmente et ceci pour une quantité constante de zircon dans l'inclusion. Aussi, à partir de ces résultats, on peut éviter facilement la rupture catastrophique qui est induite par des pressions internes supérieures à 1000 MPa (résistance à la rupture de l'alumine [75]).

IV.4.2.2 Etude par éléments finis

Dans ce paragraphe, La répartition des champs de contraintes est étudiée par la méthode des éléments finis. L'étude a été faite en deux dimensions. Le cylindre a été

discrétisée par éléments finis (Figure IV-14). La simulation est faite à l'aide du code Cas3M, en appliquant une procédure de calcul en respectant les étapes de calcul décrites par le code.

❖ Le maillage

Le maillage est effectué à deux dimensions et constitué des éléments de type quadratique à quatre nœuds. La figure (IV-14) montre l'effet de la pression interne sur la plaque cylindrique qui confirme que le champ de pression est radial.

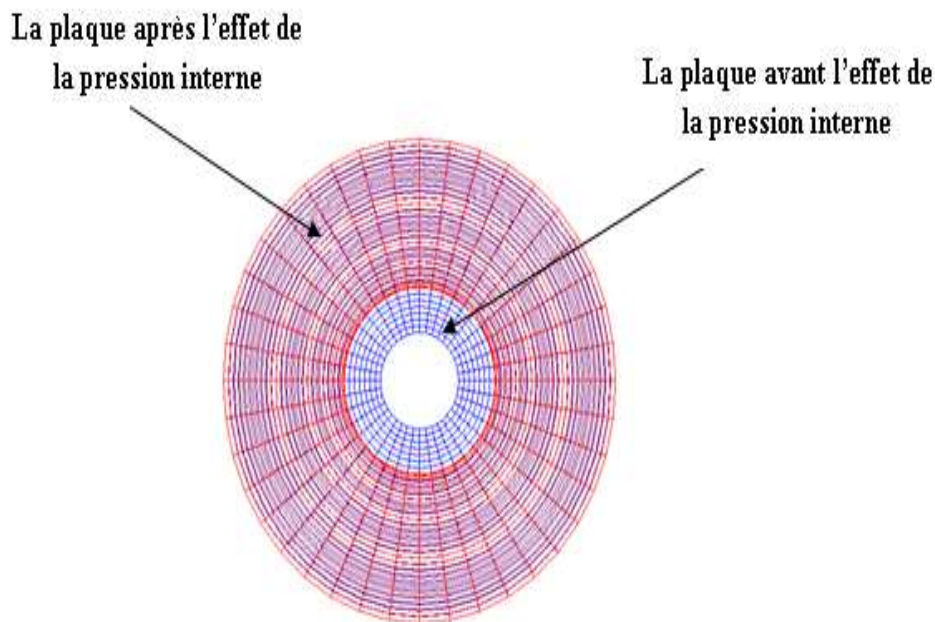


Figure IV-14 : La plaque avant et après l'effet de la pression interne

❖ Définition du modèle et des propriétés du matériau

Le comportement de la plaque cylindrique est élastique isotrope. Le modèle mathématique est choisi, conformément aux comportements de la plaque avec les propriétés nécessaires (E module de Young, coefficient de poisson ν , ...).

❖ Définition du chargement et des conditions aux limites :

La pression est appliquée sur la paroi intérieure de la plaque cylindrique, sa valeur dépend du pourcentage de la zirconne (tableau (IV-1)). La paroi extérieure est bloquée en mouvement et en rotation.

IV.4.2.3 Détermination du champ de contraintes principales au voisinage d'une inclusion

a) Influence de la quantité de zircon sur la zone de renfort

A partir de la visualisation des contraintes pour différents teneurs de zircon dans l'inclusion (Figures IV-15, IV-16, IV-17, IV-18), nous remarquons que les zones les plus chargées sont au front de l'inclusion. La contrainte σ_{11} , augmente au voisinage de l'inclusion pour atteindre son maximum. Loin de l'inclusion, elle décroît jusqu'à la valeur nulle à la limite de la plaque cylindrique. Il est de même en ce qui concerne la contrainte σ_{22} au voisinage de l'inclusion, elle augmente pour atteindre son niveau maximal près de l'inclusion, ensuite elle décroît.

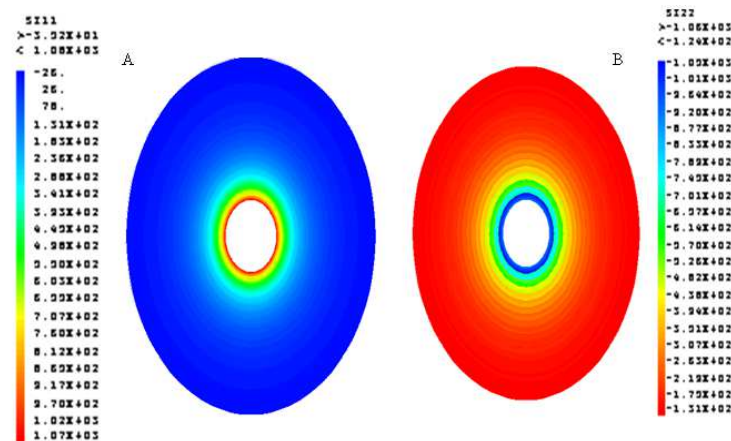


Figure IV-15 : Distribution du champ des contraintes ; A : la première contrainte principale ; B : la deuxième contrainte principale (AZ35)

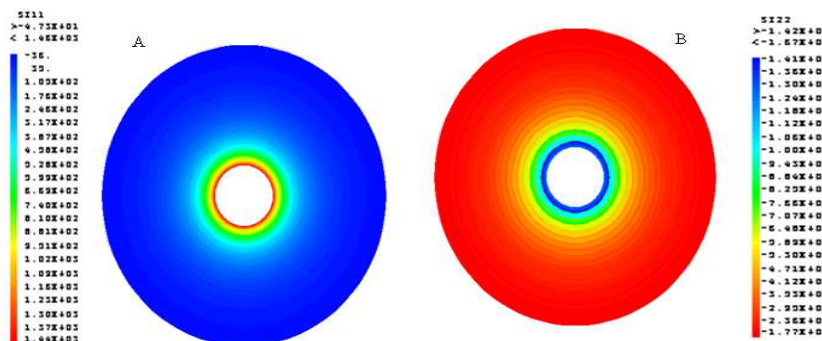


Figure IV-16 : Distribution du champ des contraintes ; A : la première contrainte principale ; B : la deuxième contrainte principale (AZ50)

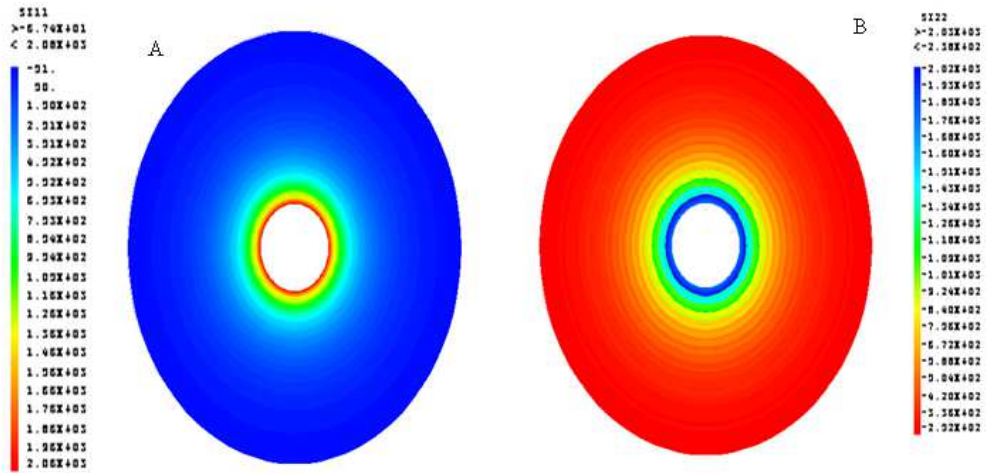


Figure IV-17 : Distribution du champ ; A : la première contrainte principale ; B : deuxième contrainte principale (AZ80)

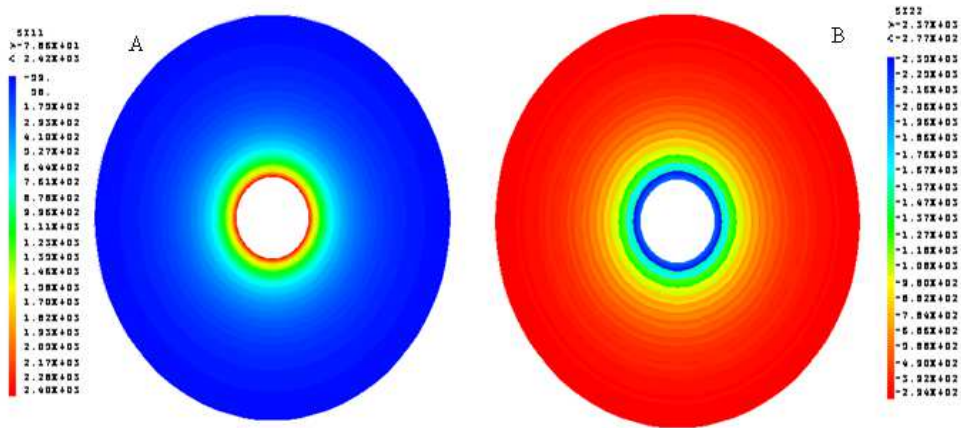


Figure IV-18 : Distribution des champs de contrainte ; A : la première contrainte principale ; B : la deuxième contrainte principale (Z100)

La figure IV-19 montre que la distribution du champ de la 1^{ère} contrainte principale par la méthode des éléments finis autour d'une inclusion sphérique pour différents teneurs en zircon.

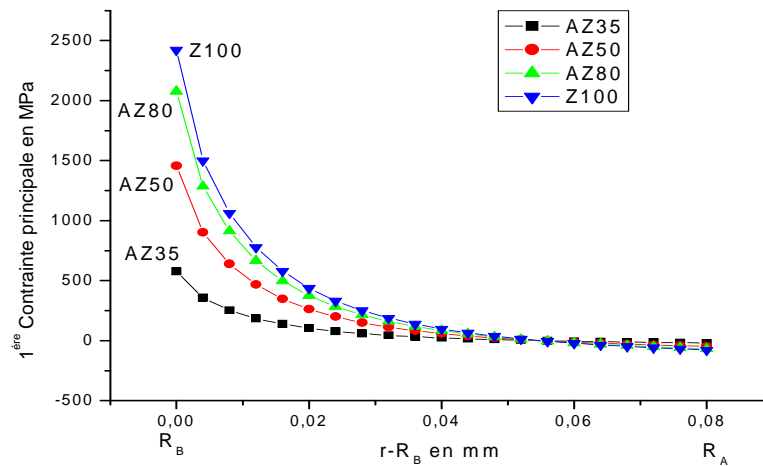


Figure IV-19. Distribution du champ de la 1^{ère} contrainte principale pour différents pourcentages de zircon dans l’inclusion par la méthode des éléments finis

A l’interface renfort-matrice, nous remarquons tout d’abord que la contrainte principale augmente en fonction de la teneur en zircon. Par ailleurs, pour une teneur fixe en zircon nous remarquons que le champ de la 1^{ère} contrainte est intense au front de l’inclusion et décroît rapidement au voisinage de l’interface pour tendre ensuite vers une valeur nulle à la limite de la plaque cylindrique $r = R_A$. En outre les mêmes remarques sont à formuler à partir des courbes de la distribution de champ des contraintes obtenues par la mécanique des milieux continus.

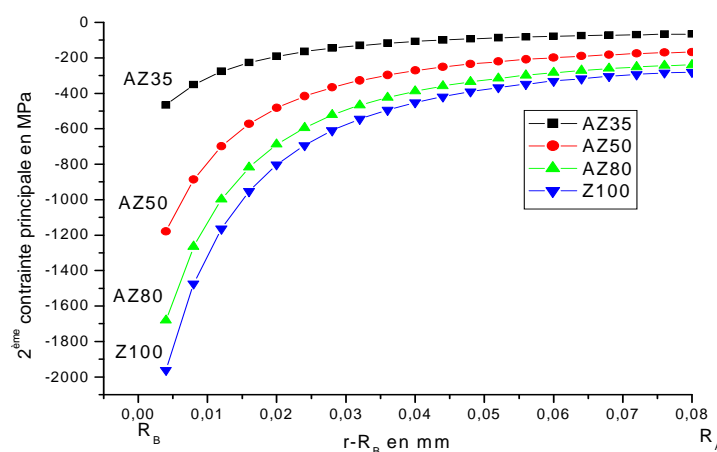


Figure IV-20: Distribution de champs de la 2^{ème} contrainte principale pour différentes valeurs de zircon dans l’inclusion sphérique.

A partir de la figure (IV-20), nous remarquons que la distribution du champ de la 2^{ème} contrainte principale augmente lorsque les zones de renforcement contiennent de plus en plus de zircon monoclinique et décroît rapidement et tend vers une valeur nulle à la limite de la plaque cylindrique $r = R_A$.

b) Influence du rapport $\frac{R_B}{R_A}$ (Cas ou l'inclusion = $Al_2O_3+35\%ZrO_2$)

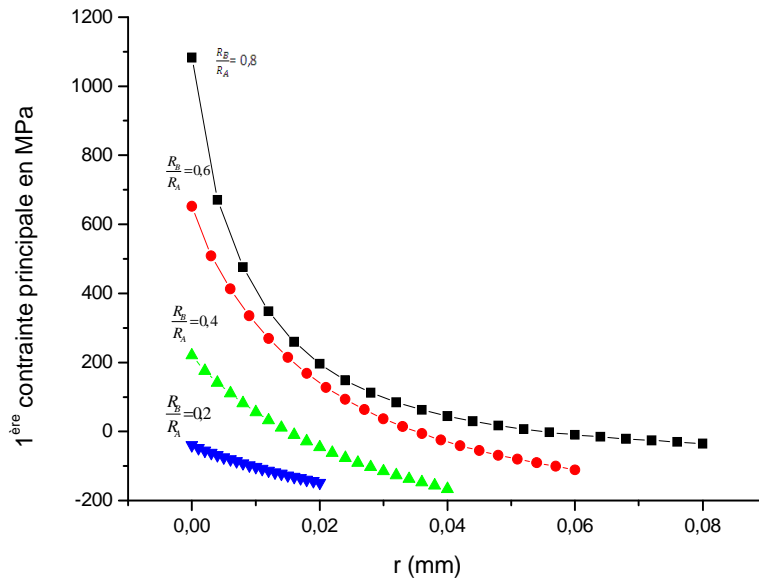


Figure IV-21 : Distribution des 1^{ères} contraintes principales en fonction de $\frac{R_B}{R_A}$ pour le cas ou l'inclusion est composée de 75% d' Al_2O_3 et 35% de ZrO_2 , (AZ35).

A partir des résultats fournis par la méthode des éléments finis donnés par la figure (IV-21) dans le cas ou la zone de renfort est constituée par 75% de Al_2O_3 et 35% de ZrO_2 , nous constatons tout d'abord que le champ de la 1^{ère} contrainte est très intense à l'interface inclusion matrice et décroît rapidement vers une valeur nulle à la limite de la plaque cylindrique pour une valeur fixe du rayon de l'inclusion. Par ailleurs le champ de la 1^{ère} contrainte diminue en augmentant le rayon de l'inclusion et ceci est en bonne corrélation avec les résultats donnés par la mécanique des milieux continus.

IV.4.2.4 Détermination des champs des contraintes principales au voisinage de plusieurs inclusions sphériques

Dans cette partie nous avons déterminé le champ des contraintes principales dans une matrice contenant plusieurs inclusions. Pour la simplicité des calculs, nous avons opté pour un réseau d'inclusion dispersé d'une manière régulière aux sommets d'un réseau dont la maille élémentaire est carrée (figure IV- 22).

Dans un premier temps, nous nous sommes limités à quatre inclusions dispersées aux sommets du carré élémentaire pour des raisons de symétrie. Les conditions de modélisations que nous avons fixées :

- Les valeurs de la pression interne dépendent du pourcentage de zirconie dans l'inclusion.
- Le diamètre de l'inclusion a pour valeur $32\mu\text{m}$ (même valeur du composé de Lutz [130])
- Matrice en Alumine
- La distance inter-inclusions dépend du pourcentage en volume de l'inclusion dans la matrice.

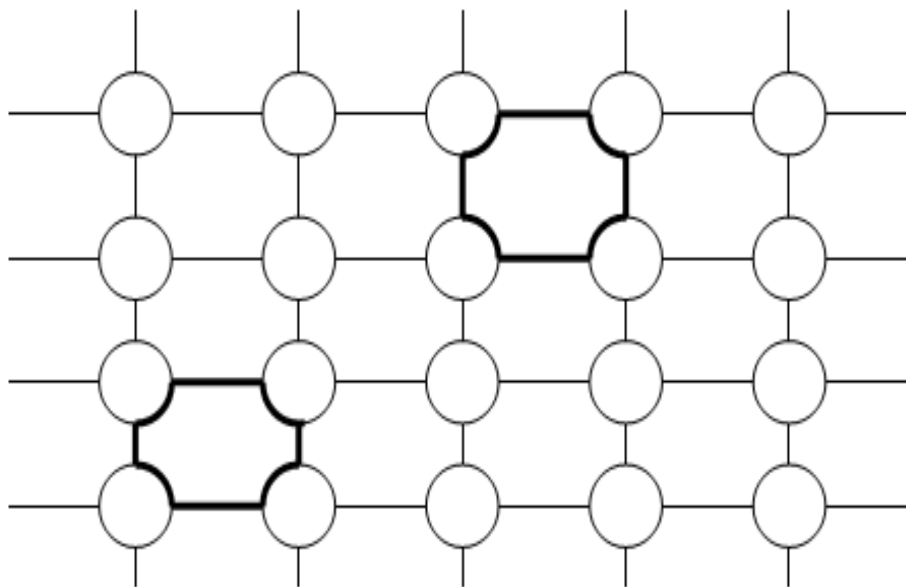


Figure IV- 22: Description du problème

❖ **Détermination du champ de contraintes dans une matrice contenant plusieurs inclusions.**

a) **Cas où l'inclusion est constituée de 35% en volume de zircon.**

➤ **Distance inter-inclusions est égale à $d = 40\mu\text{m}$**

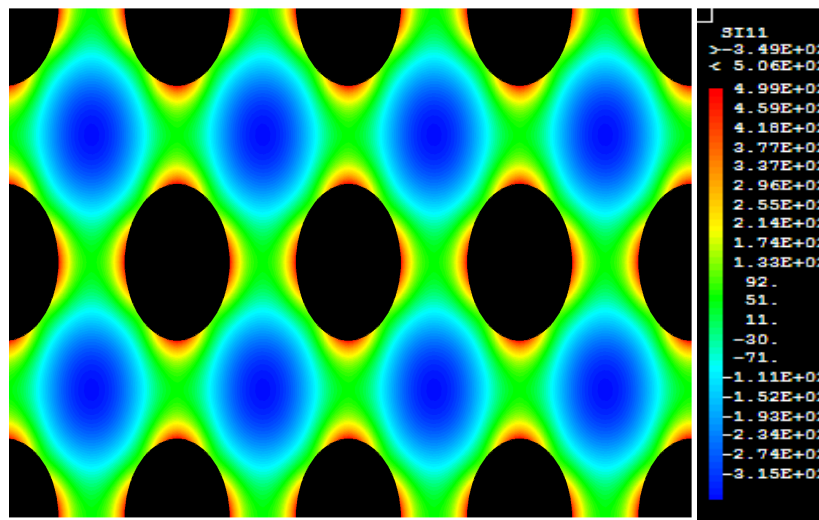


Figure IV-23 : Distribution du champ de la première contrainte principale au voisinage de plusieurs inclusions (Cas où l'inclusion = $65\%Al_2O_3+35\%ZrO_2$; $d = 40\mu\text{m}$)

➤ **Distance inter-inclusions est égale à $d = 60\mu\text{m}$**

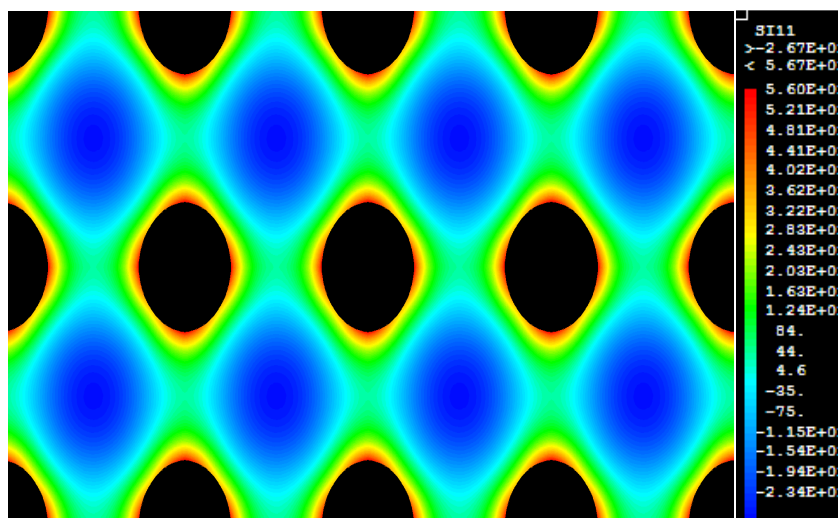


Figure IV-24 : Distribution du champ de la première contrainte principale au voisinage de plusieurs inclusions (Cas où l'inclusion = $65\%Al_2O_3+35\%ZrO_2$; $d = 60\mu\text{m}$)

➤ Distance inter-inclusions est égale à $d= 80\mu\text{m}$

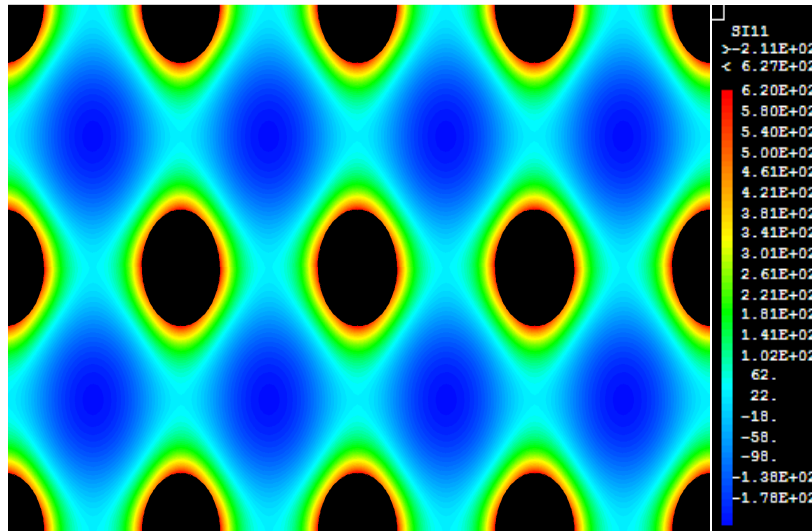


Figure IV-25 : Distribution du champ de la première contrainte principale au voisinage de plusieurs inclusions (Cas où l'inclusion = $65\%Al_2O_3+35\%ZrO_2$; $d= 80\mu\text{m}$)

➤ Distance inter-inclusions est égale à $d= 100\mu\text{m}$

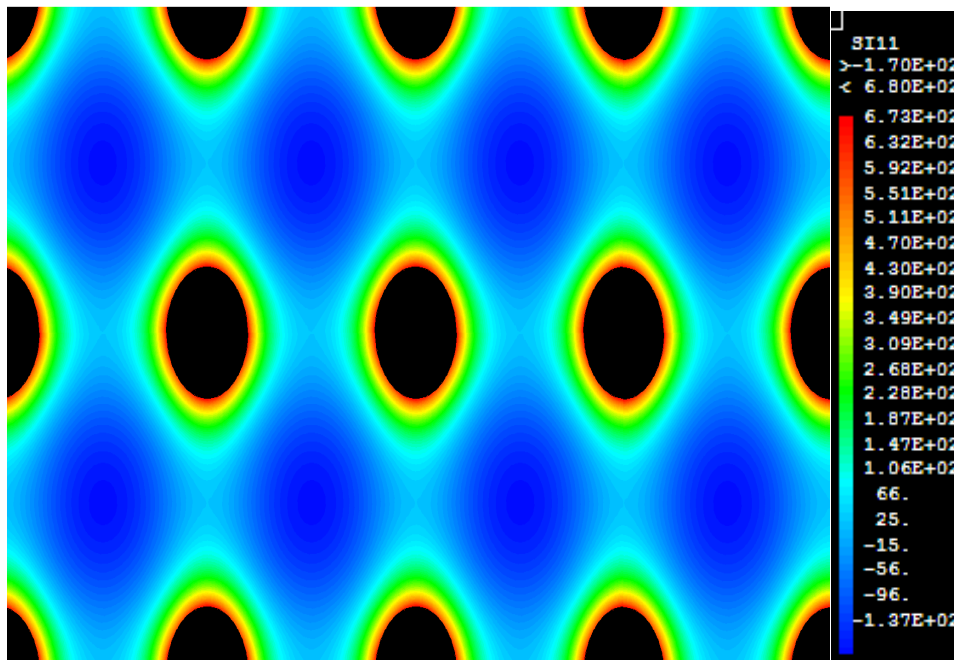


Figure IV-26 : Distribution du champ de la première contrainte principale au voisinage de plusieurs inclusions (Cas où l'inclusion = $65\%Al_2O_3+35\%ZrO_2$; $d= 100\mu\text{m}$)

➤ Distance inter-inclusions est égale à $d= 120\mu\text{m}$

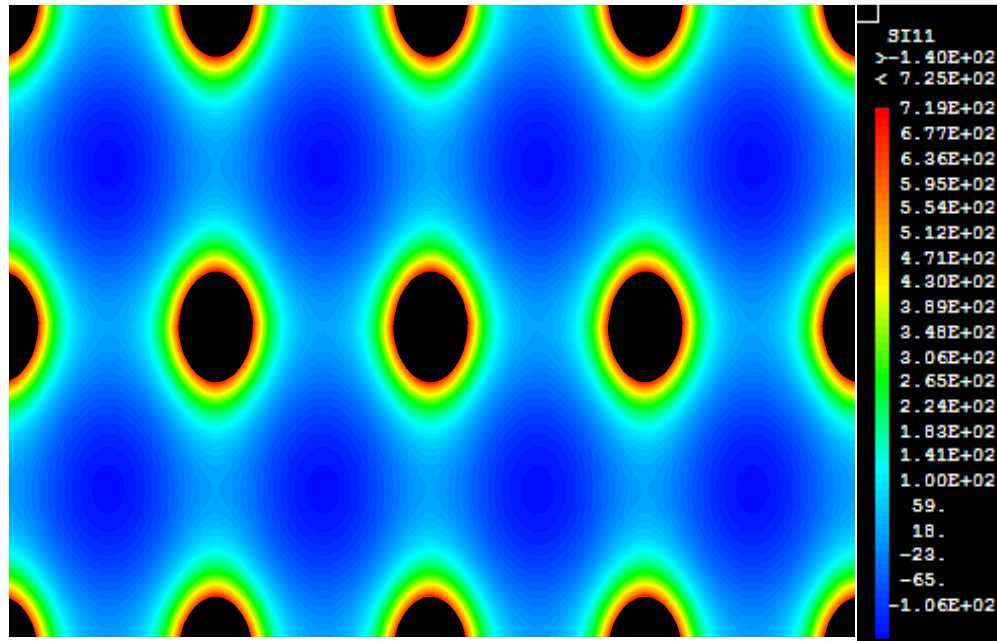


Figure IV-27 : Distribution du champ de la première contrainte principale au voisinage de plusieurs inclusions (Cas où l'inclusion = $65\%Al_2O_3+35\%ZrO_2$; $d= 120\mu\text{m}$)

➤ Distance inter-inclusions est égale à $d= 140\mu\text{m}$

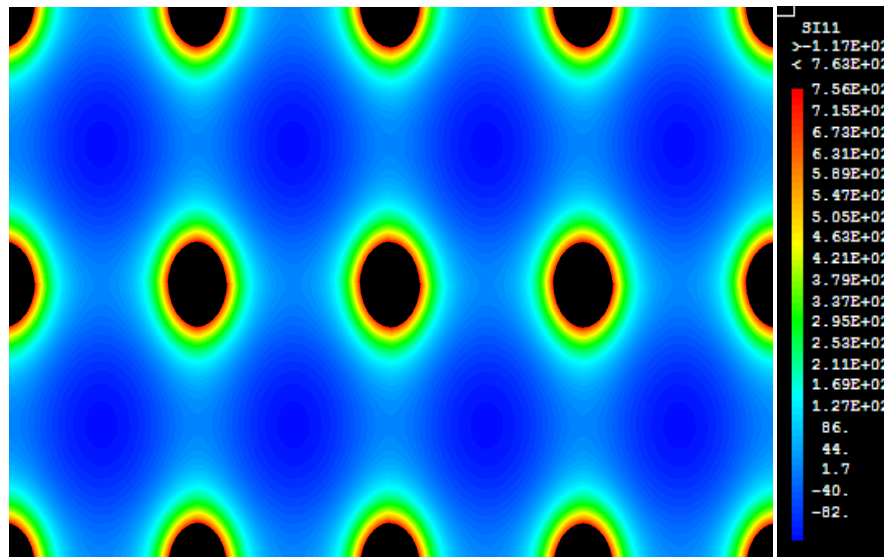


Figure IV-28 : Distribution du champ de la première contrainte principale au voisinage de plusieurs inclusions (Cas où l'inclusion = $65\%Al_2O_3+35\%ZrO_2$; $d= 140\mu\text{m}$)

➤ **Distance inter-inclusions est égale à $d= 260\mu\text{m}$**

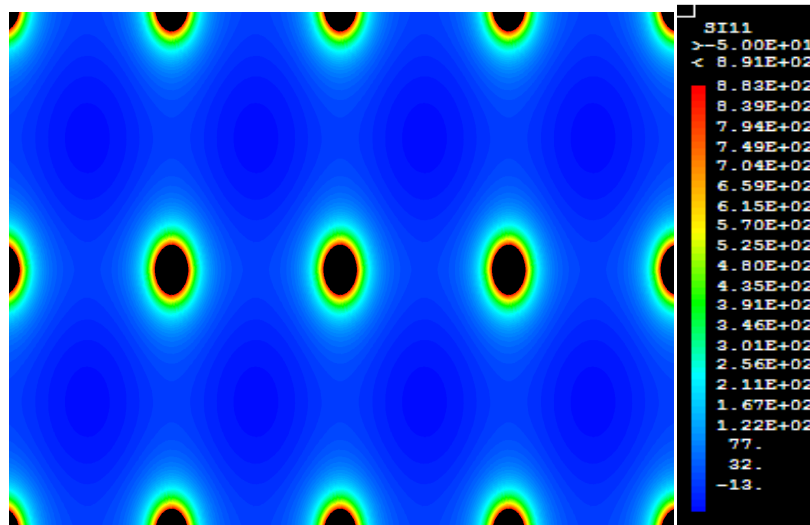


Figure IV-29 : Distribution du champ de la première contrainte principale au voisinage de plusieurs inclusions (Cas où l'inclusion = $65\%Al_2O_3+35\%ZrO_2$; $d= 260\mu\text{m}$)

A partir des résultats illustrés par les figures (IV-23) (IV-24) (IV-25) (IV-26) (IV-27) (IV-28) (IV-29), nous constatons que la diminution de la distance inter-inclusions (zones noires) entraîne l'augmentation de la compression du réseau bleu. Ce qui nous permet de conclure que :

- ❖ Dans les zones bleues si la contrainte est faible ou presque nulle, la déviation d'une fissure, qui se propage, dans la matrice n'aura pas lieu (figure IV-29) (Cas où la distance inter-inclusions est supérieure à $140\mu\text{m}$ pour la dispersion des inclusions qui contiennent $65\%Al_2O_3+35\%ZrO_2$ dans une matrice en alumine.
- ❖ Si les contraintes de compression deviennent trop importantes, une fissure qui se propage va libérer l'énergie élastique emmagasinée en compression dans les zones bleues ainsi que dans les zones jaunes et rouges (le cas où la distance inter-inclusions est inférieure à $140\mu\text{m}$). Ce qui entraîne la déviation et la bifurcation des fissures propagées.

La figure IV-30 montre un exemple de déviation d'une fissure qui se propage dans une matrice en alumine contenant des inclusions sphériques.

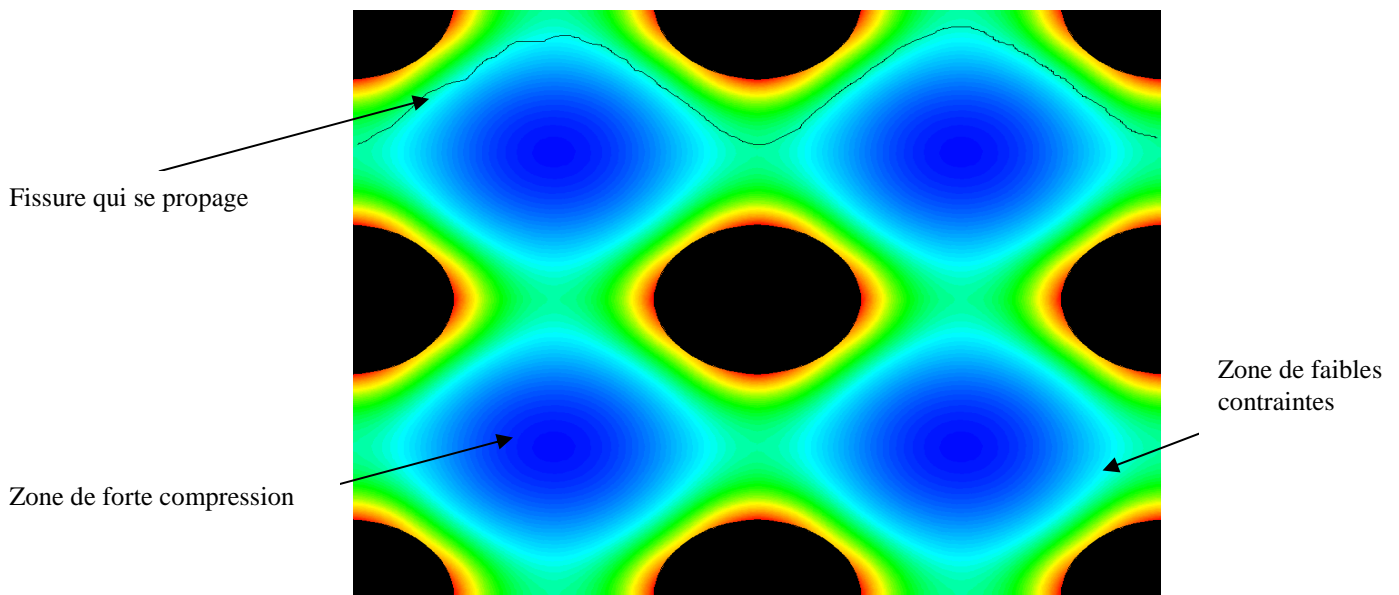


Figure IV-30 : Exemple de déviation d'une fissure dans une plaque contenant des inclusions

Les fissures se propagent dans les zones de faibles énergies. Ainsi, notre modèle conduit à une déviation des fissures par un contournement des zones sphériques noires et des zones mises en compression en bleu. Ce phénomène a été déjà observé expérimentalement par Lutz [130-136].

Conclusion

L'étude de distribution des contraintes au voisinage d'une fissure elliptique, montre que les contraintes sont toujours très intenses au front de la fissure. Malgré la fragilité de l'alumine, les résultats obtenus montrent qu'il peut être utilisé dans plusieurs domaines.

Nous avons aussi calculé la pression interne, en se basant sur le modèle de Lutz et col. les résultats obtenus montrent que cette pression augmente en fonction de la teneur en zirconium dans l'inclusion pour $\frac{R_B}{R_A}$ constant, et diminue au fur et à mesure que le rapport $\frac{R_B}{R_A}$ augmente pour une quantité constante de zirconium dans la zone de renfort. D'autre part, à partir de la valeur de la pression interne, on peut éviter facilement la rupture catastrophique qui est induite par des pressions internes qui dépassent 1000 MPa (résistance à la rupture de l'alumine). Nous avons utilisé la méthode des éléments finis pour étudier la distribution

des champs de contraintes principales dans une plaque cylindrique qui contient une inclusion et une autre qui contient plusieurs inclusions. Ceci nous a permis de montrer que le renforcement dans les duplex à base d'alumine et alumine/zirconium est assuré par transformation de phase de la zirconium dans les zones de renfort. Ces derniers sont très influencés par le champ de contraintes résiduelles autour des inclusions qui est très élevé à l'interface inclusion matrice. Par ailleurs nous avons montré que lorsque nous augmentons la teneur en zirconium dans la zone de renfort ceci entraîne une augmentation du champ des contraintes principales, d'autre part une augmentation du rayon de l'inclusion conduit à une diminution du champ de contraintes principales [137]. L'étude par éléments finis du champ des contraintes aux voisinages de plusieurs permet d'optimiser la distance inter-inclusion qui permet la déviation d'une fissure qui se propage dans une matrice en alumine. Ces résultats ont été justifiés par les résultats expérimentaux de Lutz [130-136].

Conclusion générale

La forte implication des biomatériaux à base des phosphates de calcium dans le domaine de l'implantation osseuse et l'interdépendance entre réponse biologique et propriétés des biomatériaux implantés nécessitent en amont un haut niveau de maîtrise et de contrôle de la préparation de ces matériaux céramiques. La forte dispersion des données de la littérature concernant ces biomatériaux a rendu nécessaire de porter une grande attention particulière à ces composés.

Nous avons choisies pour la synthèse de nos poudres la méthode de neutralisation pour l'HAP et la méthode de double décomposition pour le β -TCP. Le cycle de broyage utilisé au cours de la synthèse nous a permis, d'une part, d'avoir des poudres très fins avec une taille moyenne des grains de l'ordre de 0,3 μm . D'autre part, le broyage permet d'augmenter les valeurs de la surface spécifique de nos produits respectivement 90 m^2/g pour l'HAP et 86 m^2/g pour le β -TCP. Les essais de frittage réalisés, dans le domaine de température 1000–1400°C, ont montré que l'HAP présente une bonne aptitude au frittage dans l'intervalle de température entre 1100–1250 °C et que le β -TCP présente une bonne densification au alentours de la température de frittage 1160°C. Le procédé d'élaboration utilisé dans cette étude mène à des biocéramique très denses 98% par rapport à la densité théorique pour les deux produits.

Les propriétés mécaniques des céramiques d'HAP et de β -TCP ont été étudiées le long de ce travail. Les valeurs optimales du module de Young, de la résistance à la rupture, de la dureté Vickers et de la ténacité sont atteintes pour des éprouvettes d'HAP obtenues par frittage à 1200°C et pour celles de β -TCP obtenues à 1160°C pendant 3 heures.

L'influence de température de frittage et de l'environnement sur les propriétés mécaniques a aussi été étudiée. Les valeurs des propriétés mécaniques ont été réduites d'un taux de 70% dans le milieu humide.

La seconde partie de ce travail a été consacré à l'étude du comportement mécanique des matériaux à structure duplex par éléments finis. La détermination de la distribution des contraintes au voisinage d'une fissure elliptique, montre que les contraintes sont toujours très intenses au front de la fissure. Les champs de contrainte aux voisinages d'une inclusion sphérique ont été étudiés. Nous avons calculé la pression

interne en se basant sur le module de Lutz et col. les résultats obtenus montrent que cette pression augmente en fonction de la teneur en zircon dans l'inclusion pour $\frac{R_B}{R_A}$ constant, et diminue au fur et à mesure que le rapport $\frac{R_B}{R_A}$ augmente pour une quantité constante de zircon dans la zone de renfort. D'autre part, à partir de la valeur de la pression interne, on peut éviter facilement la rupture catastrophique qui est induite par des pressions internes qui dépassent 1000 MPa (résistance à la rupture de l'alumine). La méthode des éléments finis a été utilisée pour déterminer la distribution des champs de contraintes principales dans une plaque qui contient une inclusion et une autre qui contient plusieurs inclusions. Ceci nous a permis de montrer que le renforcement dans les biocéramiques à base d'alumine et alumine/zircon est assuré par transformation de phase de la zircon dans les zones de renfort. Ces derniers sont très influencés par le champ de contraintes résiduelles autour des inclusions qui est très élevé à l'interface inclusion matrice. Par ailleurs nous avons montré que lorsque nous augmentons la teneur en zircon dans la zone de renfort ceci entraîne une augmentation du champ des contraintes principales, d'autre part une augmentation du rayon de l'inclusion conduit à une diminution du champ de contraintes principales. L'étude par éléments finis du champ des contraintes aux voisinages de plusieurs inclusions permet d'optimiser la distance inter-inclusions qui sert à la déviation d'une fissure qui se propage dans une matrice en alumine. Ces résultats ont été justifiés par les résultats expérimentaux de Lutz [130-136]. En perspective de cette étude nous visons à étudier expérimentalement l'interaction des champs des contraintes aux voisinages de plusieurs inclusions sphériques d'une part. La modélisation de l'interaction d'une fissure et des inclusions par éléments finis sera la suite de ce travail. Ainsi nous souhaitons étudier les propriétés mécaniques des biomatériaux à base de phosphate de calcium/ alumine/zircon d'autre part.

Bibliographie

- [1] **S. Ciucă, I. Antoniac, C. Molagic, O. Trante**, « Biomatériaux – București », Editura Printech, (2001).
- [2] **J.F. Osborn, H. Newsly**, « Dynamic aspect of the implant/bone interface », Dental Implants, (Ed. G. Heinke, Carl Hanser Verlag, Munich), Pages 111-123, (1980).
- [3] **X. Ranz**, « Développement et caractérisation de dépôts d'apatite obtenus par projection plasma sur prothèses orthopédiques », Thèse soutenue à l'I.N.P de Toulouse, Nombre de pages 200p, (1996).
- [4] **C. Damia**, « Elaboration de poudres et de dépôts d'hydroxyapatite à haute et basse température pour applications biomédicales », Thèse soutenue à l'université Paul Sabatier-Toulouse III, Nombre de pages 183p, (2005).
- [5] **L. L. Hench**, « Bioceramics: From Concept to Clinic », J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, Issue 7, Pages 1487-510, (1991).
- [6] **J.A. Maxwell, W.J. Teesdale, J.L. Campbell**, « The Guelph PIXE software package II », Nucl. Instr. and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 95, Issue 3-2, Pages 407–421, (1995).
- [7] **J. L. Campbell, Th. L. Hopman, J. A. Maxwell, Z. Nejedly**, « The Guelph PIXE software package III: Alternative proton database » Nucl. Instr. and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 170, issue 1-2, Pages 193-204, (2000).
- [8] **A. Lucas, J. Gaudé, C. Carel, J.F. Michel, G. Cathelineau**, « A synthetic aragonite-based ceramic as a bone graft substitute and substrate for antibiotics» Inter. J. Inorg. Mater. Vol. 3, Issue1, Pages 87-94, (2001).

-
-
- [9] **J. C HEUGHEBAERT, G. BONEL**, « Composition, structure and properties of calcium phosphates of biological interest », Biological and biomechanical performances of biomaterials, Ed. P. Christel, A. Meunier, A. Lee, Elsevier Science Publisher, Vol. B, Pages 9-14, (1986).
- [10] **E.R. KREIDLER, F. A. HUMMEL**, « Phase relations in the system SrO-P₂O₅ and the influence of water vapor on the formation of Sr₄P₂O₉ » Inorganic Chemistry, vol. 6, Issue 5, Pages 884-891, (1967).
- [11] **A. L. Mackay**, « A preliminary examination of the structure of α -Ca₃(PO₄)₂ », Acta crystal. Issue 6, Pages 743-744, (1953).
- [12] **S. Raynaud, E. P. Champion, D. Bernache-Assollant**, « Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and stability of powders », Biomaterials, Vol. 23, Issue 4, Pages 1065-1072, (2002).
- [13] **A. Gallur**, « Etude comparative de deux procédés d'élaboration de biocéramiques phosphocalciques macroporeuses », Thèse soutenue à l'université de Valenciennes, Nombre de pages 183p, (1998).
- [14] **F. H. Lin, C. J. Liao, K. S. Chen, J. S. Sun**, « Preparation of high-temperature stabilized β -tricalcium phosphate by heating deficient hydroxyapatite with Na₄P₂O₇ · 10H₂O », addition Biomaterials, Vol. 19, Issue 11-12, Pages 1101-1107, (1998).
- [15] **L. Yubao, Z. Xingdong, K. De Groot**, « Hydrolysis and phase transition of alfa-tricalcium phosphate », Biomaterials, Vol. 18, Issue 10, Pages 737-741, (1997).
- [16] **Z. Zyman, J. Weng, X. Liu, X. Li, X. Zhang**, « Phase and structural changes in hydroxyapatite coatings under heat treatment », Biomaterials, Vol. 15, Issue 2, Pages 151-155, (1994).
- [17] **A. Ababou**, « Etude expérimentale et théorique du préfrittage et du frittage de l'hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ », Thèse soutenue à l'Université de Limoges, Nombre de pages 142p, (1994),

-
-
- [18] **A. Bignon**, « Optimisation de la structure poreuse d'implants en phosphate de calcium pour application de comblement osseux et relargage in situ d'un principe actif », Thèse soutenue à l'I.N.S.A. de Lyon, Nombre de pages 182p, (2002).
- [19] **M. Mathew, L. W. Schoroeder, B. Dickens, W. E. Brown**, « The crystal structure of α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ », *Acta crystallographia*, Vol. B33, Pages 325-1333, (1977).
- [20] **S. ROLLIN-MARTINET** « Développement de nouvelles biocéramiques par consolidation à basse température d'apatites nanocristalline biometriques », thèse soutenue à l'université de Limoges, Nombre de pages 248p, (2011),
- [21] **A. Royer, J.C. Viguie, M. Heughebaert, J.C. Heufgebaert**, « Stoichiometry of hydroxyapatite: influence on the flexural strength », *J. Mater. Sci.: Materials in medicine*, Vol. 4, Issue 1, Pages 76-82, (1993).
- [22] **A. Tampieri, G. Celotti, F. Szontagh, E. Landi**, « Sintering and characterization of HA and TCP bioceramics with control of their strength and phase purity », *J. Mater. Sci.: Materials in medicine*, Vol. 8, Issue 1, Pages 29-37, (1997).
- [23] **Li. Yubao, C. P. A. T. Klein, Z. Xingdong, K. de Groot**, « Relationship between the colour change of hydroxyapatite and the trace element manganese », *Biomaterials*, Vol. 14, Issue13, Pages 969-972, (1993).
- [24] **L. Ruan, X. Wang, L. Li**, « Structural analysis of new crystal phase for calcium phosphate in α_L - α " phase transition », *Mater. Res. Bul.* Vol.31, Issue10, Pages 1207-1212, (1996).
- [25] **F-H. Lin, C-J. Liao, K-S. Chen, J-S. Sun, C-P. Lin**, « Petal-like apatite formed on the surface of tricalcium phosphate ceramic after soaking in distilled water », *Biomaterials*, Vol. 22, Issue 22, Pages 2981-2992, (2001).
- [26] **M. P. Martynovtch**, « Composites organiques-inorganiques poreux pour la substitution osseuse », thèse soutenue à l'INSA de Lyon, Nombre de pages 168p, (2008).

-
-
- [27] **Dr. G. Daculsi, R.Z. LeGeros, D. Mitre**, « Crystal dissolution of biological and ceramic apatites », *Calcified Tissue International*, Vol. 45, Issue 2, Pages 95-103, (1989).
- [28] **H. Aoki, K. Hisashi, A. Masaru**, « Tissue reactions to calcined graft », *Biomaterials*, Vol. 7, Issue 2, Pages 132-136, (1986).
- [29] **L. Hench**, « Bioceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, Issue 7, Pages 1705-1728, (1998).
- [30] **M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner**, « Crystal structure of hydroxyapatite », *nature*, vol. 204, Pages 1050-1052, (1964).
- [31] **R. A. Young**, « Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites », *Coll. Intern. CNRS, Paris*, 230, Pages 21-39, (1975).
- [32] **M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa** « Crystal structure of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction », *J. Solid State Chem.*, Vol. 175, Issue 2, Pages 272-277, (2003).
- [33] **M. Schmitt**, « Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphates de calcium », Thèse de Doctorat soutenue à l'université de Nantes
Nombre de pages 200p, (2000).
- [34] **M. Hamad** « Contribution à l'Etude Physico-chimique de la Whitlockite », Thèse soutenue à l'I.N.P de Toulouse, Nombre de page 280p, (1987).
- [35] **M. Hamad, J. C. Heughebaert**, « The Growth of Whitlockite », *Journal of Crystal Growth*, Vol. 79, Issue 1-3, Pages 192-197, (1986).
- [36] **H. El Attaoui**, « Influence du renforcement sur le comportement en fatigue statique et cyclique des céramiques monolithiques de type alumine et zircone », Thèse soutenue à l'I.N.S.A de Lyon, Nombre de pages 142p, (2003).
- [37] **J. S. Reed**, « Introduction to the principles of ceramic processing », 2nd Edition, John Wiley, New York, (1995).

-
-
- [38] **N. J. Shaw**, «Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models », Powder Metallurgy International, vol. 21, Issue 3, Pages 16-29, (1989).
- [39] **R.M. German**, « Sintering, theory and practice », Edition John Wiley and Sons, NewYork, (1996).
- [40] **J. Cihlar, M. Trunec**, «Sintering and thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics», Bioceramics, Vol. 10, Edition L. Sedel, C. Rey, Pages 183-186, (1997).
- [41] **E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio**, «Densification behavior and mechanisms of synthetic hydroxyapatites », J. Euro. Ceram. Soc, Vol. 20, Issue 14-15, Pages 2377-2387, (2000).
- [42] **E. Wang, T. K. Chaki**, « Sintering behavior and mechanical properties of an dicalcium phosphate », J. Mater. Sci.: Materials in medicine, Vol. 4, Issue 2, Pages 150-158, (1993).
- [43] **G. Muralithran, S. Ramesh**, « The effect of sintering on the properties of hydroxyapatite », Ceramics international, Vol. 26, Issue 2, Pages 221–230, (2000).
- [44] **P. Van Landuyt, F. Li, J. P. Keustermans, J. M. Streydio, F. Delannay, E. Munting**, « The influence of high sintering temperatures on the mechanical properties of hydroxyapatite », J. Mater. Sci.: Materials in medicine, Vol. 6, Issue 1, Pages 8-13, (1995).
- [45] **MONMA H, GOTO M.** “Behavior of the α - β phase transformation in tricalcium phosphate”, *YogyoKyokaiski* [91] n°10, p. 473-475 (1983).
- [46] **M. Avrami**, « Kinetics of Phase Change. I General Theory », J. Chem. Ph. Vol. 7, Issue 12, Pages 1103–1112, (1939).
- [47] **M. Akao, N. Miura, H. Aoki**, « Fracture toughness of sintered hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate », *Yogyo-KyokaiShi*, Vol. 11, Issue 92, Pages 672-674 (1984).

-
-
- [48] **R. Halouani, D. Bernach-assollant, E. Champion, A. Ababou**, « Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics », *J. Mater. Sci.: Materials in medicine*, Vol. 5, Issue 8, Pages 563-568, (1994).
- [49] **C. Benaqqa**, « Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique », thèse soutenue à l'I.N.S.A de lyon, Nombre de pages 120p, (2003).
- [50] **M. Milosevski, J. Bossert, D. Milosevski, N. Gruevska**, « Preparation and properties of dense and porous calcium phosphate », *Ceramics International*, Vol. 25, Issue 8, Pages 693-696, (1999).
- [51] **D. S. Metsger, M. R. Rieger, D. W. Foreman**, "Mechanical properties of sintered hydroxyapatite and tricalcium phosphate ceramic", *J. Mater. Sci.: Materials in medicine*, Vol. 10, Issue 1, Pages 9–17, (1999).
- [52] **M. Akao, H. Aoki, K. Kato**, « Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications », *J. Mater. Sci.*, Vol. 16, Issue 3, Pages 809–812, (1981).
- [53] **Dj. Veljovic, B. Jokic, I. Jankovic-Castvan, I. Smiciklas, R. Petrovic, Dj. Janackovic**, « Sintering Behaviour of Nanosized HAP Powder » *Key Engineering Materials*, Vols. 330-332, Pages 259-262, (2007),
- [54] **G. De With, H. J. A. Van Dijk, N. Hattu, K. Prijs**, « Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyapatite », *J. Mater. Sci.* Vol. 16, Issue 6, Pages 1592-1598, (1981).
- [55] **T. Hussain, A. Gholinia, C. Leach**, « Biaxial fatigue of sintered hydroxyapatite », *Key Engineering Materials*, Vols. 132-136, Pages 544–547, (1997).
- [56] **A. Salosarczyk, E. Stobierska, Z. Paszkiewicz, M. Gawlicki**, « Calcium phosphate materials prepared from precipitates with various calcium: phosphorus molar ratios », *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 79, Issue 10, Pages 2539-2544, (1996).

-
-
- [57] **A. Tampieri, G. Celotti, F. Szontagh, E. Landi**, « Sintering and characterization of HA and TCP bioceramics with control of their strength and phase purity », *J. Mater. Sci.: Materials in medicine*, Vol. 8, Issue 1, Pages 29–37 (1997).
- [58] **M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay, R. H. Doremus**, « Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form », *J. Mater. Sci.* Vol. 1, Issue 11, Pages 2027-2035, (1976).
- [59] **H. Y. Yasuda, S. Mahara, Y. Umakoshi, S. Imazato, S. Ebisu**, « Microstructure and mechanical property of synthesized hydroxyapatite prepared by colloidal process », *Biomaterials*, Vol. 21, Issue 20, Pages 2045–2049, (2000).
- [60] **W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura**, « Processing and mechanical properties of hydroxyapatite reinforced with hydroxyapatite whiskers », *Biomaterials*, Vol. 17, Issue 17, Pages 1715-1723, (1996).
- [61] **A. Ravaglioli, A. Krajewski**, « *Biomaterials: Materials, properties, applications* », Ed. Chapman et Hall, Pages 422, (1992).
- [62] **J. C. Elliot**, « *Structure and chemistry of apatites and other calcium orthophosphate* », Amsterdam, Ed. Elsevier, (1994).
- [64] **R. A. Young, D. W. Holcomb**, « Variability of hydroxyapatite preparations », *Calcified Tissue International*, Vol. 34, Pages 17-32, (1982).
- [65] **J. Arends, J. Christoffersen, M.R. Christoffersen, H. Eckert, B.O. Fowler, J.C. Heughebaert, G.H. Nancollas, J.P. Yesinowski, S.J. Zawacki**, « Calcium Hydroxyapatite precipitated from aqueous solution: An international multimethod analysis », *J. of Crystal Growth*, Vol. 84, Issue 3, Pages 515-532, (1987).
- [66] **J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wan, H. Yan**, « The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method ». *Ceram. Int.* Vol. 29, Issue 29, Pages 629–633, (2003).

-
-
- [67] **E. Hayek, H. Newesely**, « Pentacalcium monohydroxyorthophosphate hydroxylapatite », *Journal of Inorganic Synthesis*, Vol 7, Pages 63-65, (1963).
- [68] **N. Kivrak, A. Cuneyt Tas**, « Synthesis of Calcium Hydroxyapatite–Tricalcium Phosphate (HA–TCP) Composite Bioceramic Powders and Their Sintering behavior », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, Issue 9, Pages 2245–52, (1998),
- [69] **S. EL ASRI**, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse soutenue à l’université Mohammed V Rabat, Nombre de pages 157p, (2009).
- [70] **C. Liu, Y. Huang, W. Shen, J. Cui**, "Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH =10 to11", *Biomaterials*, Vol. 22, Issue 4 , Pages 301–306, (2001).
- [71] **H. Tagai, H. Aoki**, « Preparation of synthetic hydroxyapatite and sintering of apatite ceramics », (chapter 39), *Mechanical properties of biomaterials*, Ed. G. W. Hastings, D. F. Williams, (1980).
- [72] **A. Osaka, Y. Miura, K. Takeuchi, M. Asada, K. Takahshi**, « Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid », *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*, vol. 2, Issue 1, Pages 51-55, (1991).
- [73] **Z. Hatim, A. Michrafy, M. Ellassfour, F. Abida**, « Stoichiometry and particle morphology effects on the aptitude to compaction of apatitic structure powders » *Powder Technology*, Vol. 190, Issue 1-2, Pages 210–214, (2009).
- [74] **J. C. Heughebaert, P. Roux, G. Bonel**, « Biocéramiques à base de phosphate de calcium », *Présentation au congrès SFC84*, , Pages 528-531, (1984),
- [75] **M. TAHA**, « Elaboration et caractérisation de poudres de zircons », Thèse de doctorat soutenue soutenue à l’INSA de lyon, nombre de pages 223p, (1993).
- [76] **M. P. Harmer, M. P. Chan, G. A. Miller.**, « Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and laminar Ceramic Composites », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, Issue 7, Pages 1715-1728, (1992).

-
-
- [77] **N. Claussen, G. Petzow**, « Whisker-reinforced oxide ceramics », *J. Phys. Colloques*, Vol. 47, Numéro C1, Pages 693-702, (1986).
- [78] **Y. Jorand**, « Matériaux à base d'alumine pour application thermomécanique », Rapport Interne, INSA de Lyon, (1990).
- [79] **A. H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi**, « Slow Crack growth behavior of zirconia toughened alumina ceramics processed by different methods », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 86, Issue 1, Pages 115-120, (2003).
- [80] **P. F. Becher**, « Slow crack growth behavior in transformation toughening $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol 66, Issue 1, Pages 485-488, (1983).
- [81] **D. J. Green**, « Critical microstructure for micro-cracking in $\text{AL}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composites », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 65, Issue12, Pages 610-614, (1982).
- [82] **G. J. Liu, H. B. Qiu, R. Todd, R. J. Brook, J. K. Guo**, « Processing and mechanical behavior of $\text{AL}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposites », *Mat. Res. Bulletin*, Vol. 33, Issue 2, Pages 281-288, (1998).
- [83] **R. Guo, D. Guo, D. Zhao, Z. Yang, Y. Chen**, « Low temperature ageing in water vapor and mechanical properties of ZTA ceramics », *Mat Letters*, Vol. 56, Issue 6, Pages 1014-1018, (2002).
- [84] **D. Basu, A. Das gupta, M. K. Basu, B. K. SAKAR**, « Ageing of zirconia-toughened alumina ceramics under different hydrothermal conditions », *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 16, Issue 6, Pages 613-617, (1996).
- [85] **N. Claussen, M. Ruhle, A. H. Heuer**, « In Science and Technology of Zirconia II », the American Ceramic Society, Columbus, Pages 64-77, (1984).
- [86] **N. Claussen, J. Steeb, R.F. Pabst**, « Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 56, Issue 6, Pages 559-562, (1977).

-
-
- [87] **N. Claussen**, « Fracture toughness of Al_2O_3 with unstablized ZrO_2 dispersed phase », *J. Am Ceram. Soc*, Vol. 59, Issue 1-2, Pages 49-51, (1976).
- [88] **D. Gutknecht**, « laboration et caractérisation de micro- et nano-composite alumine-zircone pour application orthopédique », Thèse soutenue à l'I.N.S.A de Lyon, nombre de pages 133p, (2006).
- [89] **M. Ruhle, N. Claussen, A. Claussen, A. H. Heuer**, « Transformation toughness, part 4 : fabrication, fracture toughness and strenght of AL_2O_3 - ZrO_2 composites », *J. Mater. Sci.*, Vol. 17, Issue 1, Pages 247-254, (1982).
- [90] **R.C. Garvie, R. H. Hanninck, R.T. Pascoe**, « Ceramic Steel? », *Nature* 258, Pages 703-704, (1975).
- [91] **R. Stevens**, « Zirconia and zirconia ceramics », Ed. magnesium Elektron Ltd, Pages 51, (1986).
- [92] **F. F. Lange**, « Transformation toughening part 4: fabrication, fracture toughness and strength of AL_2O_3 - ZrO_2 composite », *Mater. Sc.*, Vol. 17, Issue 36, Pages 247-254, (1982).
- [93] **P.F. Becher**, « Transient thermal stress behavior in ZTA », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 4, Issue 1, Pages 37-39 (1981).
- [94] **F. Thevenot**, « 'Céramiques composites à particules : cas du frittage réaction », Ed. Septima, Pages 39-57, (1992).
- [96] **G. GUSKI**. « Intervention sur les produits chimiques, les additifs, le pressage isostatique, le déliantage » dans: L'élimination des liants dans les produits céramiques, Carrefour International de la Céramique et du Verre à Limoges, Pages. 3-13, (1992).
- [97] **S. Laasri, M. Taha E.K. Hlil, A. Laghzizil, A. Hajjaji** « Manufacturing and Mechanical Properties of Calcium Phosphate Biomaterials », *C. R. Mécanique* vol. 340, Issue 10, Pages 715–720, (2012).

-
- [98] **M. Schmitt**, « Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphate de calcium », Thèse soutenue à l'université de Nantes, Nombre de pages : 224p , (2000).
- [99] **F. Ben Ayed, K. Chaari, J. Bouaziz, K. Bouzouita**, « Frittage du phosphate tricalcique », C. R. Physique, Vol. 7, Issue 7, Pages 825–835, (2006).
- [100] **A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assolant, E. Laborde**, « Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate », J. Matter. Chem. Phys. Vol. 80, Issue 1, Pages 269–277, (2003).
- [101] **S. Laasri, M. Taha, A. Laghzizil, E-K. Hlil, J. Chevalier**, « The affect of densification and dehydroxylation on the mechanical properties of stoichiometric hydroxyapatite bioceramics », J. Mat. Rese. Bul. Vol. 45, Issue 10, Pages 1433–1437, (2010).
- [102] **K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman**, « Evaluation of K_{IC} of brittle solids by indentation method with low crack-to-indent ratios », J. Mater. Scie. Lett., Vol. 1, Issue 1, Pages 13-16, (1982).
- [103] **C.B. Ponton, R. D. Rawlings**, « Vickers indentation fracture toughness test: Part1, Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations », J. Mat. Sci. Tech. Vol. 5, Issue 1, Pages 865-872, (1989).
- [104] **B. R. Lawn, A. G. Evan, D. B. Marshall**, « Elastic/plastic indentation damage in ceramics: Medium/radial crack system », J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63, Issue 9-10, Pages 574-580, (1980).
- [105] **M. Milosevski, J. Bossert, D. Milosevski, N. Gruevska**, « Preparation and properties of dense and porous calcium phosphate' Ceramics International », Vol. 25, Issue 8, Pages 693-696, (1999).
- [106] **D. Pitout**, « Biomécanique orthopédique », Ed. Paris Masson, Pages 203, (1987).
- [107] **S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant**, « Mechanical fatigue of hot pressed hydroxyapatite », Bioceramics, Vol. 10, Pages 75–78, (1997).

- [108] **S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant, D. Tetard**, « Dynamic fatigue and degradation in solution of hydroxyapatite ceramics », *J. Mater. Sci.: Materials in medicine*, Vol. 9, Issue 4, Pages 221–227, (1998).
- [109] **N. Wakamatsu, T. Goto, M. Adachi, S. Imura, K. Hayashi, H. Kamemizu, M. Iijima, T. Gytoku, S. Shibata, T. Horiguchi** « Estimation of fatigue parameter and life-time prediction using SPT diagram for hydroxyapatite coating layer in 37 degrees C distilled Water », *J. Jap. Soc.* Vol. 9, Issue 2, Pages 178-188, (1990).
- [110] **P. Boutin**, « Arthroplastie de la hanche par prothèse en alumine frittée. Etude expérimentale et premières applications cliniques », *Revue de Chirurgie Orthopédique*, Vol. 58, Pages 229-246, (1972).
- [111] **D. KOVAR, M. J. READEY**, « Role of Grain Size in Strength Variability of Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, Issue 7, Pages 1928-1938 (1994).
- [112] **M. SAADAOU**, « Contribution à l'Etude du Comportement Thermomécanique des Matériaux Céramiques à Effet de Courbe R : Choc et Fatigue Thermiques », Thèse de Doctorat d'Etat de l'Ecole Mohammadia d'Ingénieurs du Maroc et Institut National des Sciences Appliquées de Lyon- France, Nombre de pages 177p, (1996).
- [113] **Y. JORAND**, « Elaboration et Caractérisation de Composites Dispersoïdes Ternaires Base Alumine-Zircone à Vocation Thermomécanique », Thèse Doctoratsoutenue à l'I.N.S.A de Lyon, Pages 334p (1991).
- [114] **C. Bernard**, « Zirconia as a Sliding Material: Histologic, Laboratory, and Clinical Data », *Clinical Orthopaedics and Related Research*, Vol. 379, – Issue 1, - Pages 94-112, (2000).
- [115] **K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki**, «Phase change and mechanical properties of $ZrO_2 - Y_2O_3$ solid electrolyte after ageing”, *solid state Ionics* », Vols. 3-4, Pages 489-493, (1981).
- [116] **J. Chevalier, S. Deville, G. Fantozzi, J. F. Bartolome, C. Pecharroman, J. S. Moya, L. A. Diaz, R. Torrecillas**, Nanostructured ceramic oxides with a slow

-
-
- crack growth resistance close to covalent materials”, Nano Letters Vol. 5, Issue 7, Pages 1297-1301, (2005).
- [117] **A. A. Griffith**, « The Phenomena of Rupture and Flow in Solids », Phil. Trans. Roy. Soc. A, vol. 221, Pages 163-193, (1920).
- [118] **Inglis C.E.**, « Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners », Trans. Inst. Naval Archit., vol. 55, Pages 219-230, (1913).
- [119] **G. R Irwin**, « Fracture », Encyclopedia of Physics, vol. 6, Springer-Verlag, Berlin, Pages 565, (1958).
- [120] **S. Levy**, « Computation of influence coefficients for aircraft structures with discontinuities and sweepback », J. Aero. Sci., Vol. 14, Issue 10, Pages 547-560, (1947).
- [121] **S. Levy**, « Structural analysis and influence coefficients for delta wings », J. Aero. Sci. Vol. 20, Issue 7, Pages 677-684, (1953).
- [122] **J. H. Argyris, S. Kelsey**, « Energy theorems and structural analysis », Aircraft Engineering, Vols. 26-27, Pages 26-27, (Oct. 1954- May 1955).
- [123] **R. W. Clough**, « The finite Element method in plane stress analysis », Proceeding, American Society of Civil Engineers, 2nd ASCE conference on Electronic Computation, Pittsburgh, PA, Pages 345-378, (1960).
- [124] **J.C Newman, I. S. Raju**, « Analyses of surface cracks in finites plates under tension or bending loads », NASA TP-1578, National Aeronautic and Space Administration, Washington DC, (1979).
- [125] **S. N. Atluri**, « Alternate Stress and Conjugate Strain Measures, and Mixed Variational formulations involving rigid rotations, for computational analyses of finitely deformed plates and shells: Part-I », Thoery computers et structures, Vol. 18, Pages 93-116, (1983).

-
-
- [126] **S. N. Atluri**, « On rate principles for finite strain analysis of elastic and inelastic nonlinear solid recent research on mechanical behavior», University of Tokyo Press, Pages 79-107, (1979).
- [127] **H. C. Rhee, S. N. Atluri**, « Polygon-circle paradox in the Bending of simply supported circular Plates », computers and structures, Vol. 22, Pages 553-558, (1986).
- [128] **Grebner H., Strathmeier U.**, "Stress intensity factors for circumferential semi-elliptical surface cracks in a pipe under thermal loading", engineering fracture mechanics, Vol. 22, Issue 1, Pages 1-7, (1985).
- [129] **N. Claussen, and P. C.**, German Patent DE3233019, 1982, US Patent 4, 506024, 1983 et (1984), Japanese Patent 64567.
- [130] **H. E. Lutz, N. Claussen**, « Duplex ceramics : I. Stress Calculation, fabrication and microstructure » J. Euro. Ceram. Soc. Vol. 7, Issue 4, Pages 209-218, (1991).
- [131] **H. E. Lutz, N. Claussen**, « Duplex ceramics: II. Strength and Toughness », J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 7, Issue 4, Pages 219-226, (1991).
- [132] **H. E. Lutz, M. V. Swain**, « Mechanical and thermal shock properties of duplex ceramics A review » Mater Forum Vol. 15, Issue 4, Pages 307-323, (1991).
- [133] **H. E. Lutz, N. Claussen**, « K_R -curve behavior of duplex ceramics », J. Am. Ceram. Soc. Vol. 74, Issue 1, Pages 11-18, (1991).
- [134] **H. E. Lutz, M. V. Swain**, « Intrerelation between flaw resistance R-curve behavior and thermal shock strength degradation in ceramics », J. Am. Ceram. Soc. Vol. 74, Issue 11, Pages 2859-2868, (1991).
- [135] **H. E. Lutz, M. V. SWAIN, N. CLAUSSEN**, « Thermal shock behavior of duplex ceramics », J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 74, Issue 1, Pages 19-24, (1991).
- [136] **H. E. Lutz, M. V. Swain**, « Stress-strain behavior of duplex Ceramics : I observations », J. Amer. Ceram.soc. Vol 75, Issue 7, Pages 1729-1736, (1992).

[137] S. LAASRI, M. Taha, E.K. Hlil, A. Hajjaji , « Study of the mechanical properties of a duplex structured material using the finite element method », Vol. 339, Issue 1, Pages 35-41, (2011).

Résumé

Titre : Etude comparative des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des biomatériaux à base de phosphate de calcium, d'alumine et de zircon : caractérisation et modélisation

PRENOM et NOM : SAID LAASRI

SPECIALITE : GENIE DES MATERIAUX

La forte implication des biomatériaux à base des phosphates de calcium d'alumine et de zircon dans le domaine de l'implantation osseuse et l'interdépendance entre réponse biologique et propriétés de ces biomatériaux implantés nécessitent en amont un haut niveau de maîtrise et de contrôle de la préparation de ces biocéramiques. La forte dispersion des données de la littérature concernant ces biomatériaux a rendu nécessaire de porter une grande attention particulière à cette famille de céramiques.

Le protocole choisi pour la préparation des poudres d'hydroxyapatite (HAP) et β tricalcique (β -TCP) permet d'avoir des poudres très fines avec une taille moyenne des grains d'environ de 0,2 μm , et des valeurs élevées de surface spécifique (90 m^2/g pour l'HAP et 86 m^2/g pour le β -TCP). Les essais de frittage réalisés, dans le domaine de température 1000–1400°C, ont montré que l'HAP présente une bonne aptitude au frittage dans l'intervalle de température entre 1100–1250 °C et que le β -TCP présente une bonne densification aux alentours de la température optimale de frittage 1160°C. Le procédé d'élaboration utilisé dans cette étude mène à des biocéramiques très denses (98% par rapport à la densité théorique pour les deux produits).

Les propriétés mécaniques des céramiques d'HAP et de β -TCP ont été étudiées. Les valeurs optimales du module de Young, de la résistance à la rupture, de la dureté Vickers et de la ténacité sont atteintes pour des éprouvettes d'HAP obtenues par frittage à 1200°C et pour celles de β -TCP obtenues à 1160°C pendant 3 heures. L'influence de température de frittage et de l'environnement sur les propriétés mécaniques est aussi étudiée. Une dégradation des propriétés mécaniques de l'ordre de 70% a été observée en milieu humide proche du milieu biologique.

Le deuxième volet de ce travail est consacré à l'étude du comportement mécanique des matériaux à base d'alumine et de zircon par la méthode des éléments finis. Cette partie a pour objectif de construire des matériaux modèles optimisés sans passer par les étapes de synthèse et d'élaboration. La détermination de la distribution des contraintes au voisinage d'une inclusion sphérique est étudiée. L'effet de l'inclusion sphérique sur la matrice est assimilé à une pression interne qui a été calculée en se basant sur le module de Lutz et col. Les résultats que nous avons obtenus permettent d'éviter la rupture catastrophique de la matrice lors de renforcement

La méthode des éléments finis utilisée pour la détermination des champs de contraintes aux voisinages de plusieurs inclusions permet d'une part, de montrer que le renforcement dans les biocéramiques à base d'alumine et alumine/zircon est assuré par la transformation de phase de la zircon dans les zones de renfort. D'autre part, d'optimiser la distance inter-inclusions qui provoque la déviation et la bifurcation des fissures qui peuvent se propager sous l'effet des contraintes de service.

Mot clés : Biomatériaux, Phosphate de calcium, Matériaux à structure duplex, Frittage, Propriétés physico-chimiques et mécaniques, Méthode des éléments finis.