

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire des

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité :

Présenté par

.....

Thème

Soutenu le 00/00/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
.....		Université de	Président
.....		Université de	Examineur
.....		Université de	Encadrant
.....		Université de	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nous tenons à remercier d'abord le tout puissant Dieu qui nous a donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous remercions également notre encadreur M^r Khelfaoui.y de nous avoir donné le maximum de leurs savoirs et d'effort à fin de réussir de ce travail.

Aux membres de jury d'avoir accepter d'évaluer notre travail.

A tout le corps professoral de département des génies des procédés.

A toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

Yasmina Badoud

Dédicace

Je dédie ce modeste travail avant tout à mes parents qui m'ont toujours soutenus.

À mes sœurs: Houa, nassima, Fatiha, souhila et mes frères : el bahi, ghilas, hanafi et hassen

À tout mes proches : mes tantes adouda et ounissa, ainsi mes cousines : Haoua, Katia, Zahoua. Et toute la famille.

Et tous ceux qui m'ont encouragé soit de loin où de près jusqu'à la réalisation de ce mémoire.

Sans oublier mon encadreur :

khelfaoui .y

Yasmina Badaud .

Remerciements

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas abouti.

Les travaux de ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire de génie des procédés de l'université de Bejaïa.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon promoteur Mr Khelfaoui Youcef pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour avoir bien voulu m'encourager et pour ses précieux conseils et orientation. Je le remercie pour avoir su partager son expérience et sa passion.

Je tiens aussi à remercier les membres de jury Dr Dj. AMARI, Dr H. RABOUHI, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire et qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté aides et conseils durant la réalisation de ce travail.

MOKHNACHE.S

Dédicaces

C'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

- ❖ A l'être le plus chère de ma vie, mon père, qui m'a entouré d'amour et qui a tout fait pour ma réussite, que dieu le garde.
 - ❖ A ma mère que dieu la garde.
 - ❖ Ma famille que le dieu les préserve.
- ❖ A mon très cher ami MOKRANI Lounis qui a toujours été là pour moi et a été d'un grand soutien de par ses compétences qui m'ont été d'une aide inestimable.
- ❖ A mon très cher ami BOUDJEMIL Lyes qui a toujours été là pour moi, de par sa grande sagesse et ses conseils de valeur inestimables.
- ❖ A tous mes amis (Djalal, Katia, Slimane, Yasmine, Sarah, Moussa, Malak, Hakim)

SOMMAIRE

Liste des tableaux et figures

Introduction Générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I :Généralités sur les biomatériaux

I.1 Généralités sur les biomatériaux	
I.1.1 Définition.....	2
I.1.2 Historique.....	2
I.2 les différents classes des biomatériaux.....	4
I.2.1 Les biomatériaux métalliques.....	4
I.2.2 Les biomatériaux céramiques.....	5
I.2.3 Les biomatériaux polymères.....	7
I.2.4 Les biomatériaux naturels.....	9
I.3 Les champ d'application des biomatériaux.....	10
I.4L'élaboration des biomatériaux.....	13
I.5 Les matériaux etl milieu vivant.....	14
I.6Les propriétés des biomatériaux.....	15
I.6.1 La biocompatibilité.....	15
I.6.2 La biodégradabilité.....	18
I.6.3la bioactivité.....	21

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

II.1 Le Frittage.....	23
II.1.1 Définitions du frittage.....	23
II.1.2 Historique.....	23
II.1.2.1 Du paléolithique récent au XVIIIème siècle.....	23
II.1.2.3 Entre XIXème et le XXème siècle.....	24
II.1.2.4 Entre le début du XXème siècle et 1939.....	24
II.1.2.5 Entre 1939 à aujourd'hui.....	25
II.1.3 Principaux types de frittage.....	26
II.1.3.1 Le frittage libre.....	27
II.1.3.1.1 Frittage en phase solide.....	27
II.1.3.1.1.1Stade initial.....	28
II.1.3.1.1.2 Stade intermédiaire.....	32

II.1.3.1.1.3 Stade final.....	32
II.1.3.1.2 Frittage en phase liquide.....	33
II.1.3.1.2.1 Stade initial: réarrangement.....	34
II.1.3.1.2.2 Stade intermédiaire: dissolution-précipitation.....	35
II.1.3.1.2.3 Stade final : frittage du squelette solide.....	37
II.2 La diffraction des rayons X.....	38
II.2.1 principe général de DRX.....	38
II.2.2 La diffraction sur poudre.....	40
II.2.3 Les poudres cristallines.....	41
II.2.4 Diffractogrammes, identification de phases et autres applications.....	43
II.2.4.1 Identification de phases.....	43
II.2.5 Conclusion.....	45
Chapitre III : Matériaux et technique expérimentale	
III.1 Matériaux étudiés.....	46
III.1.1 Propriétés des poudres céramiques.....	46
III.1.2 Hydroxyapatite.....	47
III.1.3 Morphologie de nos poudres.....	48
III.2 Elaborations des pastilles.....	50
III.3 Traitements Thermiques (frittage).....	52
III.4 Diffractions des rayons x.....	53
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1 : Caractérisation de la poudre de coquillage.....	54
IV.1.1 Caractérisations par spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR).....	54
IV.1.2 Caractérisations par diffraction aux rayons X (DRX).....	55
IV.2 : Caractérisation de l'Hydroxyapatite.....	57
IV.3 : Caractérisation des Pc à 5%HAP.....	59
IV.4 : Caractérisation des Pc à 10%HAP.....	60
IV.5 : Caractérisation des Pc à 20%HAP.....	61
IV.6 Superposition de spectres des différentes compositions.....	62
CONCLUSION.....	64

Liste des Tableaux et Figures

Chapitre I :

Figure I.1: Exemple d'applications des biomatériaux métalliques : alliage d'or en bouche âgé de 47 ans

Figure I.2 : Exemple d'un biomatériau céramique : bridge dentaire en zircone

Figure I.3 : Exemples d'applications des biomatériaux polymères

Figure I.4 : Exemple d'application d'un biomatériau naturel : greffe de moelle osseuse

Figure I.5 : Présentation schématique de l'ensemble des facteurs qui influencent la biocompatibilité

Figure I.6 : Conditions générales initiales d'une biodégradation

Figure I.7 : Dégradation de la surface

Tableau 8 : Quelques biomatériaux céramiques et leur usage

Tableau 9 : Quelques biomatériaux métalliques et leur usage.

Tableau 10 : Quelques biomatériaux naturels et leur usage

Tableau 11 : Quelques biomatériaux polymères et leur usage

Chapitre II :

Figure II.1 : Fragments des figurines (a) de la Vénus et (b) de la tête de lionne de Dolni Věstonice. La barre d'échelle correspond à 1cm

Figure II.2 : Histogramme du nombre de publications annuelles sur le frittage entre 1900 et novembre 2017

Figure II.3 : Principaux types et procédés de frittage. Traduction et réadaptation du schéma de German

Figure II.4 : Représentation graphique des différents stades du frittage en phase solide en partant d'une poudre compactée avec des particules sphériques de même taille

Figure II.5 : Trajectoires des mécanismes de transport de matière lors du frittage en phase solide

Figure II.6 : Surface d'un matériau cristallin de configuration (TLK- Terrace, Ledge, Kink) sur laquelle il y a des lacunes, des adatoms, des marches et des décrochements

Figure II.7 : Illustration du mécanisme de transport de matière lors de la diffusion en volume : Echange de position entre un atome et une lacune

Figure II.8 : Mécanisme de séparation des pores des joints de grains lors du stade final de frittage

Figure II.9 : Trois principaux stades du frittage en phase liquide

Figure II.10 : Graphique montrant l'impact du volume du liquide sur la densification du système et les stades qui y sont impliqués

Figure II.11 : Illustration du mécanisme de transport de matière lors de la diffusion en volume : Echange de position entre un atome et une lacune

Figure II.12 : Mécanisme de séparation des pores des joints de grains lors du stade final de frittage

Figure II.13 : Trois principaux stades du frittage en phase liquide : réarrangement, dissolution-précipitation et frittage de squelette solide. Adaptation d'une figure de German

Figure II.14 : Graphique montrant l'impact du volume du liquide sur la densification du système et les stades qui y sont impliqués

Figure II.15 : Influence de l'angle de contact θ et du volume de la phase liquide sur les forces de contact entre les particules

Figure II.16 : Trois modes de densification lors du stade intermédiaire du frittage

Figure II.17 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Figure II.18 : Échantillons de poudres sur différents supports

Figure II.19: Échantillons sous atmosphère inerte

Figure II.20 : Diffractomètre sur poudre

Figure II.21 : Diffractogramme sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange

Figure, II.22 : Diffractogramme sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange

Tableau II.23 : Changements géométriques observés lors des trois stades du frittage en phase solide

Chapitre III :

Figure III.1 : coquillage et poudre de cauri.

Figure III.2: poudre céramique naturelle (cauris)

Figure III.3 : forme coquillages de cauris (origine de la poudre céramique).

Figure III.4 : hydroxyapatite naturelle $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Figure III.5 : Forme d'apatite.

Figure III.6 : poudre de cauris utilisés

Figure III.7 : poudre hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

Figure III.8 : moules à pastilles utilisés

Figure III.9 : presse de laboratoire pour compression des poudres.

Figure III.10 : cycle de traitement thermique utilisé.

Figure III.11 : diffractomètre de type panalytical X'pert pro.

Tableau III.12 : les différents mélanges des poudres utilisés

Chapitre IV :

Figure IV.1 : Spectre IR de la poudre de coquillages [41].

Figure IV.2 : Diffractogramme RX de la poudre de coquillages (cauris) [41].

Figure IV.3 : Diffractogramme RX de la poudre de cauris avec identification des phases.

Figure IV.4 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite (HAP) avec identification de phases.

Figure IV.5 : Diagramme de diffraction des rayons-X, représentant la position des pics et d'intensités en fonction de l'angle 2θ .

Figure IV.6 : Diffractogramme de poudres de cauris combinées à l'hydroxyapatite Pc5%HAP.

Figure IV.7 : Diffractogramme des poudres de cauris combinées à l'hydroxyapatite Pc 10%HAP

Figure IV.8 : Diffractogramme des poudres de cauris combinées à l'hydroxyapatite Pc 20%HAP

Figure IV.9 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X des différentes compositions Pc-HAP.

Figure IV.10 : Représentation 3D de la superposition des différents diagrammes de diffraction obtenus.

Introduction Générale :

De nouveaux matériaux avec des propriétés significatives qui répondent aux besoins économiques et pratiques sont toujours recherchés par un secteur industriel en plein développement, Ils possèdent des propriétés optiques, chimiques, électriques, thermiques, magnétiques, etc. qui les rendent irremplaçables dans de nombreuses industries. La céramique est principalement fabriquée à partir d'un matériau la céramique est l'un de ces principaux matériaux. Lorsqu'il s'agit d'un produit pouvant supporter des températures très élevées, où la majorité des métaux perdent leur résistance, les produits céramiques jouent un rôle non négligeable et connaissent un succès croissant. Naturel facilement disponible.

Les céramiques oxydes, les céramiques non oxydes et les céramiques composites ne sont que quelques-uns des matériaux qui relèvent du mot générique «céramique». La fragilité est une propriété clé qui influence également les méthodes de préparation et l'utilisation de la céramique, elle implique :

- Une absence de ductilité et de plasticité
- Une faible ténacité
- Une médiocre résistance aux chocs mécaniques.

Leur développement extrêmement diversifié résulte des demandes de nouvelles céramiques à hautes performances de nombreux secteurs économiques (construction mécanique, aéronautique, nucléaire, etc.).

La plupart du temps, les céramiques sont frittées naturellement ; cependant, de nouvelles techniques sont constamment développées dans le but d'augmenter significativement la cinétique de frittage. Parmi ces techniques modernes, le frittage sous charge ou compactage à chaud (pressage à chaud) présente un avantage non négligeable du fait de sa capacité à densifier complètement et rapidement les matériaux.

Un matériau important pour l'industrie est le composite céramique $TiC-Al_2O_3$. En raison de sa grande dureté et de sa faible ténacité, il est fréquemment utilisé comme pièces résistantes à l'usure, notamment comme outil de coupe.

Déterminer les caractéristiques de la poudre de céramique naturelle pour une utilisation dans des applications biomédicales est l'objectif de ce mémoire.

Chapitre I : Généralités sur les biomatériaux

CONCLUSION :

Notre travail consiste en la caractérisation de poudres de cauris, combinées à de l'hydroxyapatite synthétisé (poudre céramiques naturelles). pour une utilisation dans le biomédical. Dans un premier temps, nous avons étudié les poudres de cauris sans le HAP (poudre de référence) et hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Après l'Analyse des résultats, nous avons sélectionné trois compositions différentes de poudres de cauris combinées à l'hydroxyapatite(Pc5%HAP, Pc10%HAP, Pc20%HAP). Avec ces différentes poudres à différentes composition nous avons élaboré des pastilles qui ont subies une compression à froid suivie d'un traitement thermique à haute température (1150C).

D'après les résultats de la diffraction des rayons-X et leur analyse nous pouvons tirer les conclusions suivantes.

* Les paramètres cristallographiques des poudres de cauris issues de coquillages naturels, combinés à l'hydroxyapatite synthétisé à différentes composition, gardent leur stabilité après le processus de compression à froid suivi d'un traitement thermique (frittage) à haute température.

* D'un autre coté la combinaison optimale qui nous donne une meilleure intensité de diffraction est la poudre de cauri à 10% d'hydroxyapatite. Cela peut trouver comme explication une meilleure densification pour cette combinaison.

Références bibliographique

- [1] DOLYE, Barbara Brodsky; BENDIT, E.G.; BLOUT, Elkan R. infrared spectroscopy of collagen and collagen-like polypeptides. *biopolymers: Original Research on biomolecules*, 1975, 14.5 : 937-957
- [2] 2. Anne Meddahi-Pellé, Isabelle Bataille, Pascale Subra et Didier Letourneur, *Biomatériaux vasculaires : du génie biologique et medical au génie tissulaire* », médecine sciences, volume 20, numéro 6-7, juin-juillet 2004, p. 679-684,
- [3] Anne SIMON, « Intérêt de la microscopie de force atomique sur la biofonctionnalisation de matériaux Caractérisation du greffage et de l'adhésion cellulaire », THESE DE DOCTORAT UNIVERSITE BORDEAUX I, DU 05 NOVEMBRE 2002.
- [4] PARIENTE, Jean-Louis; BORDENAVE, Laurence; CONORT, Pierre. *Biomatériaux, biomatériels et biocompatibilité*. Progrès en urologie (Paris), 2005, 15.5: 887-890.
- [5] Mansouri, 2009, Contribution à l'étude du comportement mécanique des prothèses Dentaires totales. Mémoire du master. Université de Batna (Algérie), 122 p
- [6] JACOTA POPESCU, Simona Andreia. Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD: microstructure et biocompatibilité. 2008. PhD Thesis
- [7] Arioua, 2007, Elaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactif. Thèse du doctorat. Université de Valenciennes. Lyon, 115 p
- [8] CHAPPARD, Daniel, et al Microarchitecture tridimensionnelle des granules de biomatériaux
- [9] Cf Principes de cicatrisation p. 193.
- [10] BUCHOLZ, Robert W.; CARLTON, Ann, HOLMES, Ralph E. Hydroxyapatite and tricalcium phosphate bone graft substitutes. *Orthopedic Clinics of North America*, 1987, 18.2: 323-334.
- [11] Wilson-Hench J (1987) Osteoinduction. In: Williams DF (ed) *Progress in biomedical engineering*, vol 4 Definitions in biomaterials. Elsevier, Amsterdam. p 29.
- [12] ENSCI, SFC, and IFC, "Définition du frittage"; in Conférence sur les céramiques à Sèvres. Institut de Céramique Française, Sèvres, 1968.
- [13] P.B. Vandiver, O. Soffer, B. Klima, and J. Svoboda, "The origins of ceramic technology at Dolni Věstonice, Czechoslovakia", *Science*, 246 1002–1008 (1989).
- [14] R.K. Dube, "Further literary and documentary evidence for powder technology in ancient and medieval India", *Powder Metall.*, 36 113–131 (1993). Proc. Int. Conf. Archaeometall. Eur. Edited by Associazione Italiana di Metallurgia. Milan, 2013.
- [15] M. Noguez, R. García, G. Salas, T. Robert, and J. Ramírez, "About the pre-hispanic Au-Pt 'sintering' technique for making alloys", *Int. J. Powder Metall.* (Princeton, New Jersey), 43 [1] 27–33 (2007).
- [16] R.M. German, "Chapter Two - History of Sintering"; pp. 13–40 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- [17] W.D. Kingery, "Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory", *J. Appl. Phys.*, 30 [3] 301–306 (1959).

- [18] S.H. Hillman and R.M. German, "Constant heating rate analysis of simultaneous sintering mechanisms in alumina", *J. Mater. Sci.*, 27 [10] 2641–2648 (1992).
- [19] T. Macfarlane, Improved process of preparing chlorine, bleaching-powder, carbonate of soda; US49597 A, 1865.
- [20] R.M. German, "Chapter Eleven - Mixed Powders and Composites"; pp. 355–385 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* 2014.
- [21] C.E.G. Bennett, N.A. McKinnon, and L.S. Williams, "Sintering in Gas Discharges", *Nature*, 217 [5135] 1968 (1968).
- [22] R.M. German and Z.A. Munir, "Morphology relations during surface-transport controlled sintering", *Metall. Trans. B*, 6289–294 (1975).
- [23] R.L. Coble, "Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models", *J. Appl. Phys.*, 32 [5] 787–792 (1961).
- [24] R.L. Coble, "Sintering crystalline solids. II. experimental test of diffusion models in powder compacts", *J. Appl. Phys.*, 32 [5] 793–799 (1961).
- [25] R.M. German, "Chapter One - Introduction"; pp. 1–12 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- [26] R.M. German, "Chapter Six - Geometric Trajectories during Sintering"; pp. 141–181 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- [27] E.Y. Gutmanas, "High-Pressure Compaction and Cold Sintering of Stainless-Steel Powders", *Powder Metall. Int.*, 12 [4] 178–182 (1980).
- [28] R.M. German, "Chapter Seven - Thermodynamic and Kinetic Treatments"; pp. 183–226 in *Sinter.*
- [29] K.J. Klabunde and R.M. Richards, *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley, 2009.
- [30] G.C. Kuczynski, "Self-diffusion in Sintering of Metallic Particles", *J. Met.*, 1 [2] 160–178 (1949).
- [31] J. Pan, A.C.F. Cocks, S. Kucherenko, and P.R.S.L. A, "Finite element formulation of coupled grain-boundary and surface diffusion with grain-boundary migration Finite element formulation of coupled grain-boundary migration", *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 453 [1965] 2161–2184 (1997).
- [32] R.M. German, *Sintering theory and practice*. Wiley, New York, 1996. *Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014.
- [33] F. V Lenel, "Sintering in the Presence of a Liquid Phase", *Aime Trans*, 15 [4] 1–19 (1948).
- [34] R.M. German, *Liquid phase sintering*. Plenum Press, New York, 1985.
- [35] R. May, "Some observations on the mechanism of pitting corrosion"; pp. 65–74 in *J. Inst. Met. Metallwerk Plansee, Reutte, Austria*, 1953.
- [36] R.M. German, "Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase"; pp. 247–303 in *Sinter. from Empir. Obs. to Sci. Princ.* Edited by R.M. German. Butterworth-Heinemann, Boston, 2014
- [37] F.A. Nichols and W.W. Mullins, "Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity-induced surface diffusion", *J. Appl. Phys.*, 36 [6] 1826–1835 (1965).
- [38] Z. Ren, L. Dong, Y. Yang, Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized Poly (lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1583-1590, 2006.

[39] M. Miyajima, A. Koshika, J. Okada, M. Ikeda, K. Nishimura, Effect of polymer crystallinity on papaverine release from poly (L-lactic acid) matrix, *Journal of Controlled Release*, 42, 207-215, 1997.

[40] C. Li, L. Cheng, Y. Zhang, S. Guo, W. Wu, Effects of implant diameter, drug loading and end-capping on praziquantel release from PCL implants, *International Journal of Pharmaceutics*, 386, 23-29, 2010.

[41] N. Akilal^{a,*}, F. Lemaire^b, N.B. Bercu^c, S. Sayen^d, S.C. Gangloff^{b,c}, Y. Khelfaoui^a, H. Rammal^{b,f,1}, H. Kerdjoudj^{b,f,1}

a : Laboratoire de Mécanique, Matériaux & Energétique (L2ME), Faculté de Technologie, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algeria

b : EA 4691, Biomatériaux et Inflammation en Site Osseux (BIOS), SFR-CAP Santé (FED 4231), Université de Reims Champagne-Ardenne, 51100 Reims, France

c : EA 4682, Laboratoire de Recherche en Nanoscience (LRN), Université de Reims Champagne-Ardenne, 51100 Reims, France

d : UMR CNRS 7312, Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR), Université de Reims Champagne-Ardenne, 51100 Reims, France

e : UFR de Pharmacie, Université de Reims Champagne-Ardenne, 51100 Reims, France

f : UFR d'Odontologie, Université de Reims Champagne-Ardenne, 51100 Reims, France

Chapitre I Généralités sur les biomatériaux

I.1.1 Définition [1]

Les biomatériaux sont des matériaux qui remplacent une fonction ou un organe. La Société Européenne des Biomateriaux a défini lors de la conférence de Chester en 1991 un biomatériau comme « un matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, en participant à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle». En d'autres termes, ce sont des matériaux compatibles avec l'organisme utilisés pour :

- Pallier la déficience d'un organe (les implants),
- Être employés en chirurgie réparatrice (les prothèses),
- Être utilisés dans la fabrication des outils d'investigation du corps humain (appareils et articles médico- chirurgicaux).

Ils ne se définissent donc pas par une nature particulière mais par l'usage auquel on les destine (orthopédie, odontologie, cardio-vasculaire, ophtalmologie, ...). Les biomatériaux peuvent être soit inertes c'est-à-dire qu'aucune réaction n'a lieu entre le matériau et les tissus vivants (alumine, zircone, titane, polymères), soit actifs, c'est-à-dire qu'il y a création d'une liaison entre le matériau et les tissus vivants (céramiques polycristallines en hydroxyapatite HAP, bêta-TCP, vitrocéramiques, composites polyéthylène/HAP...), soit résorbables c'est-à-dire que le matériau réagit avec le milieu et disparaît complètement à plus ou moins long terme, (bêta-TCP , bioverres...). Cependant, ces matériaux doivent répondre à un cahier des charges précis afin de permettre une réponse biologique optimale.

I.1.2 Historique [2]

Les biomatériaux représentent une des grandes avancées thérapeutiques de ces quarante dernières années. Définis comme des matériaux travaillant sous contrainte biologique, voués au remplacement d'une fonction ou d'un organe, ils sont présents dans de très nombreuses stratégies thérapeutiques. Selon la définition de Chester (1981), il s'agit de tout matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical et visant à remplacer ou traiter un tissu, organe ou une fonction avec une durée de contact supérieure à trois semaines. On estime à environ 3,2 millions les personnes qui en France sont porteuses d'un biomatériau. Ces derniers posent des problèmes scientifiques, mais posent aussi des problèmes

économiques, éthiques, réglementaires et industriels qui ne sauraient être passés sous silence sans avoir une approche pas trop réductrice.

Les Egyptiens essayaient déjà de remplacer tout ou partie d'organes défaillants par des substituts : fer, cuivre, plomb, bois, plâtre, amalgames,... Jusqu'au milieu du XXe siècle les biomatériaux étaient plutôt constitués d'or, d'argent et de cuivre. Ils servaient en chirurgie dentaire et orthopédique.

Le développement des biomatériaux en médecine doit beaucoup à la recherche dans les industries chimiques, métallurgiques, nucléaires, aéronautiques qui ont été des viviers féconds et le sont toujours. Leurs connaissances ont été sources de progrès considérables pour la santé. Les progrès de la chirurgie reconstructive, orthopédique et vasculaire sont traduits par une demande de plus en plus pressante de matériaux pour implantation. Ainsi l'acier inoxydable, premier matériau utilisé avec succès dans la conception de prothèses de hanche dans les années 50, résulte de décennies d'industrie chimique. Les polyesters ont été utilisés après les années 50, comme prothèses vasculaires. Puis vinrent les plastiques, mais ils soulevèrent un sérieux problème : leur contact avec les fluides du corps favorisait la libération de substances qui pouvaient se révéler toxiques pour l'organisme. Le titane découvert en médecine à la fin des années 60 par BRANEMARK et coll. (1969) était déjà utilisé dans l'aéronautique. Le polyméthylméthacrylate (PMMA), pour les lentilles intraoculaires, a suivi un cheminement analogue trouvant son origine dans les cockpits d'avions anglais pendant la guerre. Il en est de même pour de nombreux matériaux utilisés depuis longtemps. Dans les années 70, les chercheurs sélectionnèrent donc plastiques et métaux en fonction de leur toxicité. Les alliages à base de titane sortirent parmi les grands gagnants. Mais, malgré tous leurs avantages, ces biomatériaux ne s'intégraient toujours pas parfaitement au corps humain.

La complexité des réactions entre tissus vivants et biomatériaux a montré qu'il était utile de s'inspirer de la nature afin de guider le design, la sélection, la synthèse et la fabrication des biomatériaux.

En conclusion, les Biomatériaux sont des matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques.

I.2 les différentes classes des biomatériaux [2, 9,10]

On peut dire que quatre grandes catégories de biomatériaux peuvent être envisagées :

- les métaux et alliages métalliques,
- les céramiques au sens large,
- les polymères et la matière "molle",
- les matériaux d'origine naturelle.

I.2.1 Les biomatériaux métalliques [2]

Ce sont en quelque sorte les "ancêtres" des biomatériaux puisque ce sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants. Le plus important par les volumes est sans doute l'acier inoxydable, encore largement utilisé en chirurgie orthopédique. L'intérêt de l'acier inoxydable dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques.

Il faut également mentionner particulièrement le titane, qui est utilisé principalement en chirurgie orthopédique et pour réaliser des implants dentaires. On le trouve également dans les stimulateurs cardiaques et les pompes implantables. L'un des avantages principaux du titane est sa bonne biocompatibilité : l'os adhère spontanément au titane. Les alliages à mémoire déforme sont une variante intéressante de cette catégorie. On utilise également des alliages cobalt, chrome, molybdène, du tantale, etc.

Les principaux problèmes mal résolus avec les métaux et alliages métalliques sont les suivants:

- Corrosion électrochimique et durabilité,
- Mécanismes de dégradation non électrochimiques incluant les interactions protéines q/métal,
- Réactions immunitaires et d'hypersensibilité,
- Adaptation des propriétés mécaniques,
- Propriétés de frottements.



Figure I. 1: Exemple d'applications des biomatériaux métalliques : alliage d'or en bouche âgé de 47 ans [2]

I.2.2 Les biomatériaux céramiques [9,10]

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application. Elles incluent des oxydes, des sulfures, des borures, des nitrures, des carbures, des composés intermétalliques.

Dans le domaine des biomatériaux, on rencontre principalement l'alumine et la zircone utilisées dans les têtes de prothèses de hanche, ainsi qu'en odontologie pour les implants dentaires. Il faut signaler tout particulièrement, les utilisations et les développements de deux céramiques à base de phosphate de calcium : l'hydroxyapatite (HAP) et le phosphate tricalcique b (TCP). En effet, ces matériaux présentent l'avantage d'être ostéo-conducteurs, c'est-à-dire défavoriser la repousse osseuse au contact et la colonisation par l'os ; 65 % de la matière constituant le tissu osseux est d'ailleurs une forme de phosphate tricalcique encore assez mal connue dont la formule chimique s'apparente à l'hydroxyapatite, mais dont l'agencement spatial en diffère notablement puisque des cristaux d'hydroxyapatite y sont accolés à des fibres de collagène. En outre, l'HAP poreuse et les céramiques à base de TCP sont bio-résorbables. Le principal problème avec l'HAP est d'arriver à synthétiser une HAP ayant juste la bonne taille de pores pour que la colonisation se fasse bien.

On trouve donc des utilisations de l'HAP dans les implants et matériaux de comblement dentaires et dans la chirurgie orthopédique. Des vaisseaux artificiels à base d'HAP frittées ont même été élaborés. On peut ajouter à cette catégorie de matériaux, bien

qu'ils s'en distinguent par maints aspects, les verres au phosphate, ou bioverres de Hench, qui assurent un accrochage de type quasi-chimique avec le tissu osseux.

Les principaux problèmes mal résolus avec les céramiques sont :

- Les mécanismes de dégradation,
- La durabilité,
- La résistance à la fracture
- L'activité de surface,
- L'adhésion des protéines ou des cellules en surface.

Avec les céramiques bio-résorbables, les problèmes sont :

- La mesure et le contrôle de la bio-résorption et l'effet sur le tissu local,
- La calcification,
- La connaissance des effets des enzymes sur la dégradation,
- Les effets de la stérilisation sur la bio-résorbable,
- Les effets sur la cicatrisation et la formation de l'os.



Figure I. 2: Exemple d'un biomatériau céramique : bridge dentaire en zircone.

I.2.3 Les biomatériaux polymères [9]

Les utilisations des polymères dans le domaine des biomatériaux sont extrêmement nombreuses. Le tableau 1 en fournit un résumé probablement pas exhaustif. Les deux grandes tendances de l'usage des polymères concernent :

1. La recherche de polymères fonctionnels, c'est-à-dire susceptibles d'avoir une fonction particulière à l'interface matériau-tissu vivant, à savoir par exemple la capacité d'interaction avec les ostéoblastes (et/ou les fibroblastes) qui favorise la repousse osseuse ou ligamentaire. Ceci est envisagé par la fixation sur le polymère de groupements ionisés tels qu'ortho phosphate, carbonate, carboxylate, etc. La "fonctionnalité" peut

notamment être obtenue par la modification de l'état de surface du polymère par implantation ionique ou par greffage de substances fonctionnelles.

2. La recherche de polymères résorbables tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique, ou les poly anhydrides et/ou poly aminoacides qui sont utilisés dans les formes retard de médicaments. Les principaux problèmes mal résolus avec les polymères actuellement mis en œuvre ne concernent pas que la biocompatibilité à l'interface matériau- tissu. Pour les polymères non résorbables on peut citer :

- Instabilité au rayonnement gamma,
- Réactivité à certains types de médicaments,
- Variabilité de chaque "lot",
- Stabilité hydrolytique,
- Calcification,
- Risques liés aux additifs, aux composants de bas poids moléculaire, aux produits de
- Dégradation in vivo, aux produits résiduels de stérilisation,
- Manque de base de données pour évaluer les propriétés de surface, les réactions de Biocompatibilité, la mutagénicité /carcinogène-cité, etc.,
- Manque de standards.

Pour les polymères biorésorbables on a de même :

- Manque de mesures de dégradation et de bio résorption,

- Effets biologiques des produits de dégradation,
- effets des enzymes sur la dérivabilité,
- Érosion de surface ou érosion de la masse,
- Effets de la stérilisation sur la biodégradabilité,
- Effets de la stérilisation sur les agents pharmacologiques incorporés au polymère,
- Effets sur la cicatrisation,
- Remplacement des tissus naturels.

Pour les polymères biostables, également :

- Stabilisation biologique,
- Vieillissements physique et chimique,
- Effet de la stérilisation.

Ou encore pour les systèmes macromoléculaires actifs :

- Interactions avec les éléments vivants (macromolécules, cellules, organes, etc...),
- Devenir en cas d'utilisation limitée dans le temps, effets biologiques positifs ou négatifs.

Et enfin, pour les matériaux de libération contrôlée de principes actifs :

- Matrices polymères ou minérales ou mixtes,
- Devenir des parties matériaux,
- Altérations réciproques des propriétés des parties artificielles et des parties vivantes,
- Mise en évidence des propriétés biologiques spécifiques.

Les polymères, par la nature de leur construction moléculaire à base d'éléments de répétition, sont des candidats du futur pour l'élaboration de prothèses permanentes ou temporaires sophistiquées, ou encore pour remplacer des matériaux actuellement d'origine naturelle, commende programmation nécessite alors une recherche en consortium pluridisciplinaire partant des impératifs imposés par l'objectif spécifique et les gardant à l'esprit en permanence, la fertilisation croisée interdisciplinaire devant être la règle.

Monomère	Code	Polymère	Exemples d'application
Éthène $H_2C=CH_2$	 LDPE HDPE	polyéthylène $\left(\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ -C & -C- \\ & \\ H & H \end{array} \right)_n$	Film d'emballage 
Styryène 	 PS	Polystyrène 	
Chlorure de vinyle 	 PVC	Polychlorure de vinyle	
Propène 	 PP	Polypropylène	

Figure I. 3 : Exemples d'applications des biomatériaux polymères [7].

I.2.4 Les biomatériaux naturels [8]

Le souci de biocompatibilité des implants a orienté les chercheurs vers des matériaux logiquement biocompatibles puisque d'origine naturelle.

Outre les tissus biologiques retraités (valves porcines, carotide de bœuf, veine ombilicale, ...), le sulfate de chondroïtine et l'acide hyaluronique, on trouve parmi ceux-ci :

- les greffes en général (autogreffes, allogreffes, hétérogreffes) ;
- la chitine, polysaccharide extrait des coquilles de crabe, qui est susceptible d'application pour les fils de suture, la chirurgie reconstructive et la peau artificielle ;
- les fucanes, polysaccharides extraits des algues marines (anticoagulants - anti complémentaires, etc...) ;
- les dextrans et autres polysaccharides fonctionnalisés (le dextrane est préparé par transformation de saccharose par des bactéries) ;
- la cellulose, traditionnellement utilisée pour les membranes de dialyse, mais dont applications sont à l'étude, notamment comme ciment de prothèse de hanche ;
- le corail, qui pourrait être utilisé en chirurgie orthopédique et/ou maxillo-faciale, grâce à la possibilité de recolonisation de ce matériau par les cellules osseuses ;

Le collagène, d'origine animale (extrait de la peau) ou humaine (extrait du placenta humain) et dont les applications existantes ou envisageables sont très nombreuses :

- cosmétologie et chirurgie esthétique,

- pansements et éponges hémostatiques,
- implants oculaires et pansements ophtalmologiques,
- econstitution de tissus mous et durs à l'aide de mélanges collagène-facteurs de croissance-hydroxyapatite,
- peau artificielle (derme).

L'avantage du collagène réside dans le fait que :

- c'est un produit hémostatique,
- il a certaines propriétés mécaniques qui permettent de le manipuler,
- il est indispensable au développement cellulaire,
- il est biodégradable.

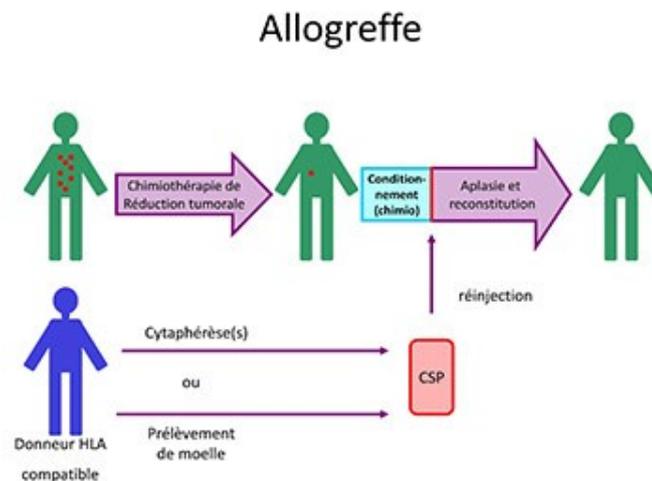


Figure I. 4 : Exemple d'application d'un biomatériau naturel : greffe de moelle osseuse [9]

I.3 Les champs d'application des biomatériaux [2,3]

La chirurgie réparatrice et celle de la suppléance fonctionnelle constituent le domaine d'application le plus important des biomatériaux. D'autres spécialités médicales recourent également à des outils d'investigation ou d'intervention endoscopique impliquant l'emploi de matériaux appelés aussi à être confrontés au milieu biologique.

- **Ophtalmologie** : Lentilles, Implants, Coussinets de récupération, Produits visqueux de chambre postérieure
- **Odontologie - Stomatologie** : Matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux, Traitements prophylactiques, Orthodontie, Traitement du parodonte et de la pulpe, Implants, Reconstruction maxillo-faciale.

- **Chirurgie orthopédique** : Prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet, ...), Orthèses, Ligaments et tendons artificiels, Cartilage, Remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme, Chirurgie du rachis, Réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches), Matériaux de comblement osseux injectable
- **Cardiovasculaire** : Valves cardiaques, Matériel pour circulation extracorporelle (oxygénateurs, tubulures, pompes, ...), Cœur artificiel, Assistance ventriculaire, Stimulateurs cardiaques, Prothèses vasculaires, Matériels pour angioplastie luminale coronarienne et stents, Cathéters endoveineux
- **Urologie/ Néphrologie** : Dialyseurs, Poches, cathéters et tubulures pour dialyse péritonéale, Rein artificiel portable, Prothèses de pénis, Matériaux pour traitement de l'incontinence.
- **Endocrinologie-Chronothérapie** : Pancréas artificiel, Pompes portables et implantables, Systèmes de libération contrôlée de médicaments, Biocapteurs.
- **Chirurgie esthétique** : Matériaux et implants pour chirurgie esthétique.
- **Chirurgie générale et divers** : Drains de chirurgie, Colles tissulaires, Peau artificielle, Produits de contraste, Produits pour embolisation, Produits pour radiologie interventionnelle.

Voici quelques tableaux représentant les applications des biomatériaux selon leurs classes :

Tableau 8 : Quelques biomatériaux céramiques et leur usage.

Biomatériaux « Céramiques »	Utilisations
Oxydes d'aluminium	Implants de la hanche, les implants dentaires, remplacement cochléaire
Zircone	Implants de la hanche
Le phosphate de calcium	Substituts osseux, des revêtements de surface sur remplacement total de l'articulation, échafaudages cellulaires
Le sulfate de calcium	Des substituts de greffe osseuse
Carbone	Revêtements de valve cardiaque, des implants orthopédiques
Verre	Des substituts de greffe osseuse, des charges pour matériaux dentaires

Tableau 9 : Quelques biomatériaux métalliques et leur usage.

Biomatériaux « Métaux »	Utilisations
Acier inoxydable	Remplacement mixte, fracture osseuse fixation, valves cardiaques, des électrodes
Titane et alliages de titane	Joint de Remplacement, revêtements de surface sur le total des remplacements articulaires, échafaudages cellulaires
Alliages cobalt-chrome	Joint de remplacement, fracture osseuse fixation
Or	obturations et les couronnes, les électrodes dentaires
Argent	Fils de pacemakers, matériel de suture, les amalgames dentaires
Platine	Électrodes, de neurones périphériques stimulations

Tableau 10 : Quelques biomatériaux naturels et leur usage

Biomatériaux « Naturels »	Utilisations
Le collagène et la gélatine	La chirurgie esthétique, pansements, ingénierie tissulaire, échafaudage cellulaire
La chitine	Plaies pansements, échafaudage cellulaire
Céramique ou céramique déminéralisée	Greffon osseux substitut
Alginate	cellule encapsulation
L'acide <u>hyaluronique</u>	La prévention des adhérences post-opératoires, lubrifiant ophtalmique et orthopédique, échafaudage cellulaire

Tableau 11 : Quelques biomatériaux polymères et leur usage

Biomatériaux « Polymères »	Utilisations
Nylon	Sutures chirurgicales, segments gastro-intestinaux, <u>rubes trachéales</u>
Silicone caoutchouc	Articulations des doigts, la peau artificielle, implants mammaires, lentilles intraoculaires, les cathéters
Polyester	Sutures résorbables, la fixation des fractures, des échafaudages cellulaires, les pansements de la peau, des dispositifs d'administration de médicaments
Polyéthylène (PE)	Hanche et du genou implants, les tendons et les ligaments artificiels, greffons vasculaires synthétiques, les prothèses dentaires, les implants faciaux
<u>Polyméthacrylate (PMMA)</u>	lentilles intraoculaires
chlorure de polyvinyle	Tubes, prothèses faciales

I.4L'élaboration des biomatériaux [11]

Les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux biologiques sont très divers en raison de la multitude des produits proposés. Comme pour tous les domaines récemment explorés, les modes de mise en forme des biomatériaux sont inspirés de ceux propres à d'autres domaines (frittage, coulée, forgeage, usinage, injection, projection plasma, etc.). Une attention particulière est portée à la présence d'impuretés ou à toutes formes de contamination ou de pollution qui peuvent avoir, même à de faibles concentrations, une grande influence sur le comportement biologique. La stérilisation, étape obligatoire, est généralement effectuée par rayons gamma sur le matériau préemballé. Toutefois, les matériaux bruts sont de plus en plus rarement utilisés et de nombreuses utilisations nécessitent un traitement complémentaire notamment lorsqu'on associe des molécules biologiques actives au matériau. Divers procédés ont par ailleurs été développés spécifiquement pour l'élaboration de matériaux à applications biologiques. Ces procédés se déroulent en général à basse température et nécessitent parfois un environnement stérile. Un exemple de tels procédés est le recouvrement de prothèses métalliques par des revêtements bioactifs de phosphates de calcium par électrolyse de solutions sursaturées. De nouveaux procédés d'élaboration ont été recherchés afin de maîtriser la structure poreuse des biomatériaux et ainsi d'optimiser l'efficacité biologique de ces produits.

I.5 Les matériaux et le milieu vivant [10]

Les réactions de l'organisme à un système implanté dépendent étroitement du milieu d'implantation et dépendent de la nature du matériau. Le corps étranger implanté va provoquer au sein de l'organisme des modifications chimiques et physiques (électriques, mécaniques, rhéologiques,etc.) qui entraînent des réactions biologiques. Dans tous les cas ces réactions conduisent à une modification de l'interface matériau-milieu vivant qui se traduit par l'interposition d'une couche de protéines, voire de minéraux à la surface du matériau et une adaptation des tissus environnants.

La plupart des matériaux vont provoquer une réaction inflammatoire locale qui suit le traumatisme chirurgical. Des cellules vont se fixer sur le matériau ou à sa proximité et sécréter localement des acides et des oxydants puissants (péroxydes, superoxydes, hydroperoxydes) afin de tenter d'éliminer l'intrus. Les pH locaux peuvent atteindre des valeurs très basses (pH 3-4) et ce milieu de révèle particulièrement éprouvant pour les matériaux. La plupart des métaux, certains polymères et céramiques sont attaqués au moins

superficiellement et les résidus d'attaque (ions métalliques, particules, oligomères) sont libérés dans le milieu biologique.

Les débris d'usure (surfaces en frottement dans les prothèses articulaires) ou de dégradation posent un problème particulier. Lorsqu'ils sont de petite taille (inférieurs à quelques dizaines de microns) ces débris ne sont pas encapsulés, ils sont intégrés par les macrophages qui essaient de les dégrader à l'intérieur même de la cellule ; Lorsque ces débris ne sont pas facilement dégradables par le système enzymatique ou lorsque les produits sont toxiques pour la cellule, il en résulte une inflammation chronique difficile à traiter.

Afin de mieux intégrer les matériaux au milieu vivant, on a souvent essayé de les associer avec des protéines adhésives comme la fibronectine, le collagène, la vitronectine, la laminine, ... etc, ou même des cellules. Ces voies de recherche sont actuellement en plein développement. Pour certaines applications (matériaux de comblement osseux par exemple), les matériaux doivent pouvoir être réhabités par les cellules (matériaux réhabitable). Ces caractéristiques nécessitent la présence de macropores (de diamètre compris entre 200 et 500 microns) permettant la migration cellulaire et l'apport de fluides nourriciers. Souvent ces biomatériaux sont associés à des molécules biologiques actives susceptibles de favoriser la colonisation et/ou la différenciation cellulaire.

I.6 Les propriétés des biomatériaux [11]

Les caractéristiques des biomatériaux, relevant de la science des matériaux, sont qu'ils doivent avoir des propriétés mécaniques et physico-chimiques aussi proches que possibles des propriétés de l'organe ou de la partie de l'organe. Ces caractéristiques peuvent être regroupées selon trois grands thèmes :

- **Propriétés mécaniques** : Les propriétés mécaniques (module d'élasticité, dureté, résistance à la compression, ... etc.) doivent être aussi proches que possible des propriétés de l'organe remplacé. Elles doivent être garanties après implantation.
- **Propriétés physico-chimiques**: Les propriétés physico-chimiques (forme, taille, température de traitement, composition chimique, ...etc.) ont également une importance au niveau de la stérilisation. La stérilité des matériaux implantables doit pouvoir être garantie et implique que ces matériaux puissent être stérilisés de façon à ne pas être vecteurs de germes. Le choix du procédé de stérilisation (par la chaleur,

par agent chimique, ...) est alors fait en fonction des propriétés physico- chimique des matériaux considérés. Le matériau ne doit pas introduire de toxicité, ni par lui-même ni par ses produits de dégradation ou de relargage ou provoquer de réaction néfaste de la part de l'organisme hôte (réaction immunitaire ou de rejet, thrombose).

- **Propriétés biologiques** : Les caractéristiques biologiques se définissent par la réaction du vivant au contact des matériaux. Les matériaux implantables ne doivent pas favoriser le développement in vivo d'une flore microbienne endogène. Certains matériaux sont propices à l'expression des propriétés adhésives des bactéries, ce qui peut favoriser leur prolifération et leur dissémination.

I.6.1 La biocompatibilité [4, 5,6]

La biocompatibilité est la capacité d'un matériau à être accepté par un être vivant. Différentes normes françaises ou européennes décrivent les tests biologiques auxquels un matériau doit satisfaire, selon son utilisation, pour être déclaré biocompatible (aucun phénomène de rejet ni de toxicité n'est observé). Elle se définit aujourd'hui, comme le contrôle permanent des influences réciproques entre l'organisme et l'implant de façon que l'un n'ait pas d'effets défavorables sur l'autre. La biocompatibilité d'un matériau est régie par deux mécanismes : les effets du matériau sur le milieu et les effets du milieu sur le matériau. Il faut suivre l'évolution de l'un et l'autre, sans oublier leur interface.

La Société Européenne des Biomatériaux a défini lors de la conférence de Chester en 1986 la biocompatibilité comme « la capacité d'un matériau à être utilisé avec une réponse appropriée de l'hôte pour une application spécifique ». EXBRAYAT propose en 1998 une définition plus détaillée : « la biocompatibilité d'un matériau est l'ensemble des interrelations entre ce matériau et le milieu environnant, et leurs conséquences biologiques locales ou générales, immédiates ou différées, réversibles ou définitives ».

La biocompatibilité est évaluée par les tests suivants :

1. Tests in vitro (tests initiaux) : La culture des tissus permet d'obtenir en laboratoire des organes animaux ou végétaux et d'étudier la mise en place de leur architecture, leur croissance, leurs pathologies, etc. Les tests de cytotoxicité in vitro constituent une première approche rapide et efficace réduisant l'expérimentation animale. Les méthodes de cultures de cellules in vitro permettent d'évaluer la cytotoxicité et les interactions des matériaux ou des dispositifs par contact direct d'explants et/ou en présence d'extraits

Préparés à partir de ceux-ci, avec des cellules de lignée et/ou différenciées, sur lesquelles on observe et quantifie les effets provoqués.

2. Tests in vivo (tests secondaires) : De façon à compléter les informations in vitro, il convient de réaliser des tests in vivo sur une espèce animale conformément à la réglementation sur les expérimentations animales (normes ISO 10993 et NF S90-701).
3. Tests précliniques : Les tests précliniques précèdent la mise sur le marché des biomatériaux et leur utilisation clinique exhaustive.
4. Les principaux facteurs qui influencent la biocompatibilité sont :
5. La composition chimique du matériau : Les constituants d'un matériau influencent sa biocompatibilité, soit directement s'ils sont présents en surface, soit indirectement s'ils sont relargués. Les conditions de fabrication, de stockage et de stérilisation influencent la composition superficielle capitale pour la biocompatibilité.

6. Les propriétés physiques du matériau : La biocompatibilité est influencée par de nombreuses caractéristiques physiques telles que la topographie de surface, la géométrie, l'énergie de surface ou le comportement dimensionnel du matériau. En générale, on s'intéresse à l'étude de :

- L'Influence de la topographie : La caractérisation topographique précise des surfaces implantaires a permis de montrer que la rugosité peut affecter seule de nombreuses fonctions cellulaires (morphologie, adhésion, migration, orientation des cellules). Les matériaux sont rarement utilisés dans leur état brut, c'est-à-dire dans leur état de filetage à la sortie d'usinage. Ils subissent :
 - soit des traitements additifs de surface : recouvrement par hydroxyapatite (HAP) ou traitement de surface au spray de plasma (TPS),
 - soit des traitements soustractifs de surface : attaquent par sablage à l'oxyde d'alumine, par mordantage acide (HF-NO₃ ou HCl-H₂SO₄) ou polissage mécanique avec des disques abrasifs).
- Ces différences de traitements et de rugosité de surface jouent un rôle très important dans la réponse cellulaire. Il a été démontré que pour un état de surface donné d'un même matériau, la réponse engendrée in vitro diffère selon le type cellulaire :
 - les fibroblastes adhèrent mieux sur des surfaces lisses ;
 - les cellules épithéliales adhèrent et prolifèrent mieux sur des surfaces lisses ou modifiées par acide que sur des surfaces préparées par sablage ;
 - les ostéoblastes préfèrent les surfaces un peu plus rugueuses.

La rugosité a été largement utilisée comme argument commercial pour divers systèmes d'implants oraux. En effet, la rugosité de surface sert de point d'ancrage aux ostéoblastes et permet d'augmenter la surface de contact entre l'os et l'implant.

- L'Influence de l'énergie de surface : Il existe une « dimension électrique » dans toute activité cellulaire. Le comportement cellulaire n'est pas déterminé uniquement par des instructions transmises par des systèmes ligand-récepteur, mais aussi par un réseau de signaux électriques.

La densité de charge et la polarité des charges de surface, conditionnent l'énergie de surface d'un biomatériau. Ainsi, si la somme des charges positives et négatives est différente

de zéro, la surface adopte, le plus souvent, un caractère hydrophile. Si au contraire, la somme des charges positives et négatives est nulle, la surface adopte, le plus souvent, un caractère hydrophobe. Le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un biomatériau varie aussi en fonction de sa rugosité. L'énergie de surface d'un matériau influence notamment l'adsorption et la structure tridimensionnelle des protéines sur un biomatériau.

La notion de biocompatibilité repose donc sur les critères suivants :

- Propriétés chimiques : oxydation, corrosion, dégradation.
- Propriétés biologiques : bioadhésion (intégration osseuse), réactions immunitaires (allergiques, toxiques, mutagènes, cancérigènes, encapsulation).

Dans le cahier des charges la résistance à la corrosion et la réponse biologique favorable vont donc être réunies sous le terme de biocompatibilité.

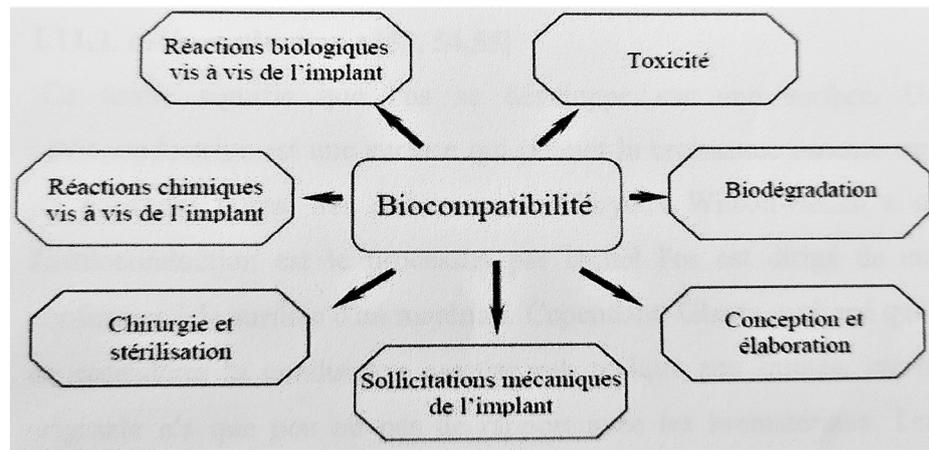


Figure I.5 : Présentation schématique de l'ensemble des facteurs qui influencent la biocompatibilité [6]

I.6.2 La biodégradabilité [5,7]

C'est la capacité d'un matériau à être décomposé par des micro-organismes vivants (bactéries, enzymes, champignons, ...). La mesure de la biodégradabilité d'un matériau permet d'évaluer son impact sur l'environnement. Elle dépend des caractéristiques du matériau, de son procédé de fabrication, et des paramètres physico-chimique et microbiologiques du milieu de dégradation (sol, eau, etc....). La biodégradation correspond à la perte des propriétés physiques. La détermination du taux de biodégradabilité nécessite des mesures en laboratoire ou en milieu naturel selon trois catégories de test :

- Test de Sturm : test de laboratoire en milieu liquide. Conditions bien maîtrisées ;

- Test de simulation en laboratoire, en milieu liquide ou solide. Conditions moins bien maîtrisées ;
- Test in situ sur sol et compost. Conditions non maîtrisées.

Pour les matériaux biorésorbables, on distingue deux types de dégradation :

- Une dégradation purement chimique déterminée par le milieu uniquement, réaction d'hydrolyse (coupure de liaisons par l'eau) ; les acides polylactiques, par exemple, se dégradent naturellement en milieu aqueux et ne nécessitent aucune activité proprement biologique.
- Une dégradation déterminé par les cellules, parfois des cellules spécifiques ; c'est le cas, par exemple, du phosphate tricalcique, un substitut osseux biodégradable qui est dissous par des cellules analogues aux ostéoclastes (les cellules qui dissolvent l'os ancien).

Quel que soit le mode de résorption, les métabolites doivent pouvoir être facilement gérés par l'organisme.

C'est souvent le cas si les produits de dégradation sont déjà des composés générés par l'organisme.

Ainsi la dégradation de l'acide polylactique libère de l'acide lactique produit par diverses cellules, la dégradation des phosphates de calcium produit, elle, des ions phosphate et calcium parfaitement contrôlés par les mécanismes de régulation en place chez les sujets sains. Parfois des enzymes polyvalentes peuvent résorber des matériaux étrangers au corps humain et les éliminer sans danger, c'est le cas pour le chitosane, un biomatériau extrait de la carapace des crustacés qui favorise la cicatrisation des tissus.

Dès son insertion dans son environnement biologique, le biomatériau offre une surface prête pour la colonisation. Les couches atomiques superficielles interagissent instantanément avec l'environnement biologique. Macromolécules bactériennes et cellules tissulaires se disputent des domaines de surface à l'interface réactive (Figure I.6.A).

Les dégradations de surface par usure, corrosion, trauma ou mécanismes bactériens libèrent des métabolites ou des ions, qui sont alors disponibles pour les bactéries (B) dans un microenvironnement de biofilm (Figure I.6. B).

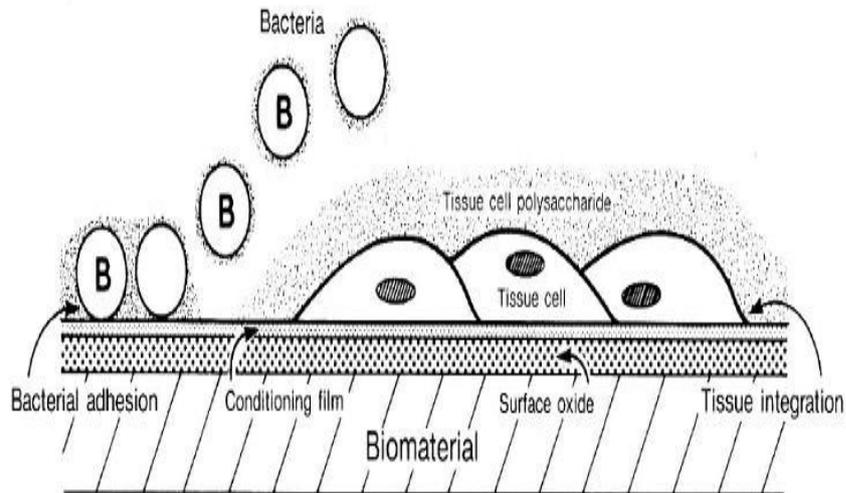


Figure I.6. A) Conditions générales initiales d'une biodégradation [5]

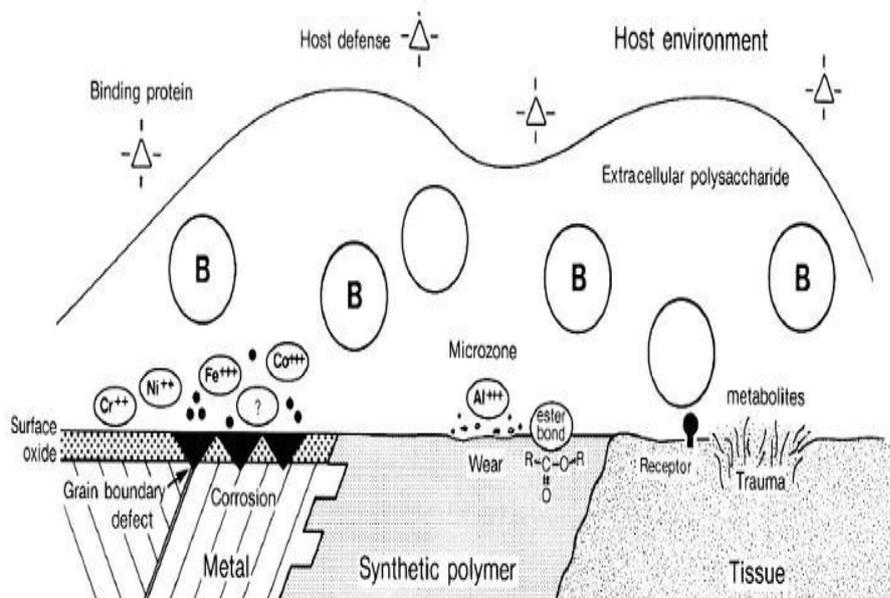


Figure I.6.B) Dégradation de la surface [5]

I.6.3 la bioactivité :

Les effets des bioactifs sont très divers et dépendent de la molécule considérée. On répertorie notamment des propriétés antivirales, antifongiques, antimicrobiennes, anti-tumorales, antioxydants, anxiolytiques, cicatrisantes...

Contrairement aux biomolécules et aux nutriments, les composés bioactifs ne sont pas essentiels au fonctionnement de l'organisme. On réserve généralement le terme "bioactif" pour les composés dont l'effet sur la santé est globalement positif, mais certains composés peuvent présenter des effets secondaires, notamment en cas de surdosage ou lorsqu'ils ne sont pas ingérés purs. Par exemple, la catéchine du thé présente une activité anti-inflammatoire, mais les poly phénols également présents se lient au fer et peuvent contribuer à une anémie.

Les matériaux bio-actifs qui réagissent « positivement » à leur environnement biologique en permettant des réactions spécifiques à l'interface implant-tissu receveur. A leur contact, il se forme un os néo-formé, avec l'établissement par des processus physico-chimiques, d'une continuité entre le matériau et la matrice osseuse.

Ces matériaux sont tous biocompatibles ; ils ne libèrent pas de substances toxiques et n'endommagent pas non plus les tissus environnants.

Les réactions qui se produisent à l'interface entre le biomatériau et les tissus environnant l'implant se déroulent durant les premières secondes ou minutes de contact. Elles

peuvent durer aussi sur plusieurs mois ou même sur plusieurs années et engendrer des dommages cellulaires de grande étendue comme la lyse de tissu par des contraintes. Les réactions qui se produisent à l'interface entre le biomatériau et les tissus environnant l'implant se déroulent durant les premières secondes ou minutes de contact. Elles peuvent durer aussi sur plusieurs mois ou même sur plusieurs années et engendrer des dommages cellulaires de grande étendue comme la lyse de tissu par des contraintes.

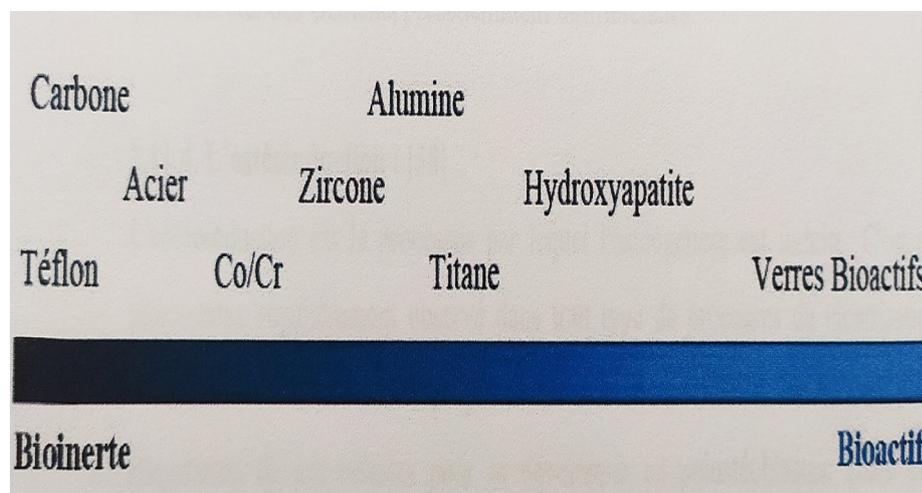


Figure I.7 : Biomateriaux répertoriés en fonction de leurs bioactivité [7]

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

II.1 Le Frittage :

II.1.1 Définitions du frittage

Le frittage (sintering en anglais) est une étape essentielle dans l'élaboration des matériaux céramiques ou métalliques qui permet de passer d'un matériau pulvérulent à un solide massif.

Toutefois, le terme "frittage" nécessite d'être précisé car il ne recouvre pas toujours la même réalité suivant l'usage et les points de vue. Celui-ci répond donc à un bon nombre de définitions, dont une liste non exhaustive est proposée :

- « Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants » [12].
- G. Fantozzi² définit le frittage comme étant la conversion de la poudre vers un état solide de compacité plus ou moins aboutie. La conversion de la poudre en un solide dense ayant lieu par changement de la forme des grains de poudre, par le remplacement des interfaces solide-gaz par des interfaces solide - solide et par la disparition de la porosité.

Olevsky propose quelques définitions, 3 notamment :

- d'un point de vue thermodynamique, « Le frittage est un phénomène thermiquement activé qui permet la transition de poudres ou de systèmes poreux vers un état d'équilibre thermodynamique via une réduction d'énergie libre de surface ».
- d'un point de vue physique, « Le frittage est un traitement thermique permettant de lier des particules pour former une structure cohérente et solide, à l'aide de mécanismes de transport de matière qui se déroulent souvent à l'échelle atomique. La liaison conduit à une amélioration des propriétés mécaniques de la structure et à une diminution de l'énergie du système ».

Cette dernière définition est la plus complète car elle prend en compte l'usage traditionnel et moderne de la technologie de frittage.

II.1.2 Historique

II.1.2.1 Du paléolithique récent au XVIIIème siècle

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

Les céramiques frittées les plus anciennes, découvertes à Dolni Věstonice (actuellement en République Tchèque), datent du paléolithique récent (~26.000 ans avant J.C.) (Figure I-1). [13].



Figure II.1 Fragments des figurines (a) de la Vénus et (b) de la tête de lionne de Dolni Věstonice. La barre d'échelle correspond à 1cm [13].

Vers 10.000 ans avant J.C., des cuves en argile cuite (silicates ou aluminosilicates hydratés) étaient utilisées pour le stockage de l'eau. Ceci a permis aux archéologues de confirmer qu'elles avaient une faible porosité induite par l'action d'un traitement thermique.

C'est vers 3000 ans avant J.C. que les premiers métaux furent frittés. Le fer était obtenu par une approche de frittage-forgeage (sinter-forged iron). Ce procédé, mis en œuvre sous différentes variantes en Bulgarie, Chine, Inde et Grèce, consistait à utiliser le charbon comme réducteur pendant le forgeage de l'oxyde de fer. Après une étape de recuit, le carbone était "absorbé" par les agglomérats de fer fritté pour former de l'acier. Celui-ci était utilisé pour fabriquer des épées et des boucliers. Le frittage d'autres métaux comme le cuivre, l'or, l'argent et le platine fut mis en œuvre entre 300 avant J.C et l'an 400 [14], [15].

II.1.2.2 Entre le XVIIIème et le XIXème siècle

Entre 1700 et 1800, les écrits sur les expériences de frittage répertorient quelques détails sur les procédés commencent à émerger pour des matériaux comme la porcelaine, le platine et les minerais de fer. C'est également à cette période, vers 1780, que les géologues anglais utilisent le terme « sintering » pour décrire le phénomène naturel où des silicates forment des pierres croûteuses dures autour de geysers en Islande [16].

II.1.2.3 Entre XIXème et le XXème siècle

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

Entre 1800 et 1900, la documentation sur le frittage s'enrichit avec les ouvrages de Percy entre autres, [17], [18] dans lesquels sont discutées les expériences faites pour l'élaboration d'objets avec des matériaux comme le charbon, l'or, les minerais de fer et autres minéraux.

Le premier brevet où le terme « sintering » est utilisé apparaît en 1865. Dans celui-ci, MacFarlane met en place des cycles thermiques de calcination de plusieurs minéraux [19].

II.1.2.4 Entre le début du XXème siècle et 1939

La période entre 1900 et 1939 signe l'apparition des premières règles empiriques, des découvertes et de nombreuses publications sur le frittage de matériaux comme le cuivre, le tungstène, les carbures cémentés, les oxydes et le bronze.

II.1.2.5 Entre 1939 à aujourd'hui

A partir de 1939, au début de la 2^{de} guerre mondiale, les technologies de frittage sont de plus en plus utilisées en industrie en raison de leur importance dans le domaine militaire et aussi dans le secteur automobile. A cette époque, le frittage est également mis en œuvre pour la fabrication de céramiques techniques pour l'électronique et le domaine médical [20].

Durant les années 60, des avancées fondamentales voient le jour, notamment sur les mécanismes de transport de matière en surface [21], [22] et sur les modèles de la phase intermédiaire et finale du frittage proposés par Coble [23],[24].

Le début des années 90 voit se développer le frittage sélectif par laser. Cette technique de prototypage rapide permet d'élaborer des matériaux tridimensionnels avec une maîtrise parfaite des côtes.

Depuis les années 2000, plus de 300 articles sur le frittage sont publiés annuellement (Figure II.2.5), la majorité d'entre eux concernent des études sur l'optimisation des procédés et/ou des variables de frittage, les corrélations structure-propriétés qui en découlent et le développement/amélioration des différentes techniques.

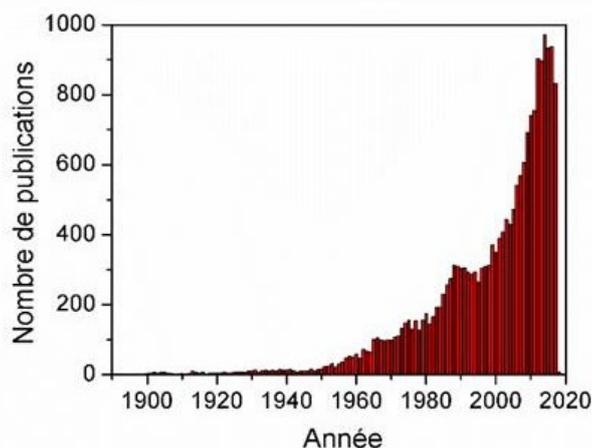


Figure II.2 : Histogramme du nombre de publications annuelles sur le frittage entre 1900 et novembre 2017 (Source : SCI Finder – mot clé : Sintering).

II.1.3 Principaux types de frittage

Le frittage peut être simplement décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau ayant une certaine tenue mécanique sous l'action de la chaleur et/ou d'une contrainte. Cette consolidation du compact s'effectue par la formation de liaisons entre les grains (ou les particules) permettant de réduire l'énergie de Surface du matériau. D'un point de vue technique, on distingue (Figure II.1.3) :

- le frittage libre réalisé sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée)
- le frittage sous contraintes réalisé dans la grande majorité des cas en présence simultanée d'une contrainte mécanique et de chaleur.

Ce dernier est particulièrement utilisé pour des matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités relatives proches de 100 %. D'un point de vue physico-chimique, on distingue trois principaux types de frittage (Figure I-11) :

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

- le frittage en phase solide
- le frittage en phase liquide
- le frittage par flux visqueux

Dans les parties suivantes, une introduction des principes de base de chaque type de frittage sera donnée.

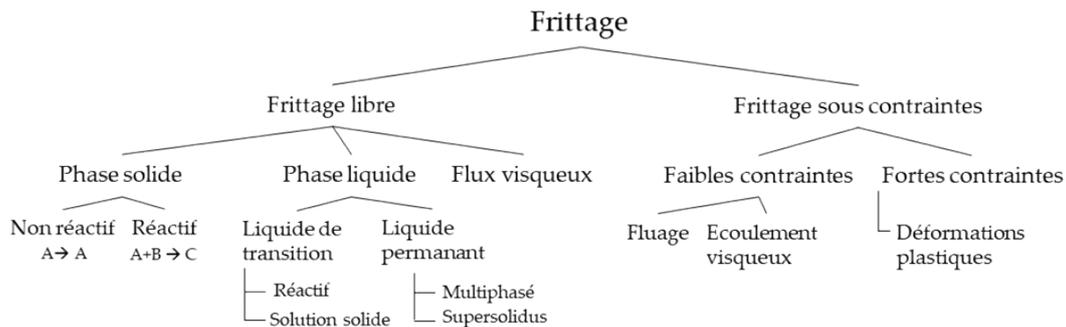


Figure II.3 : Principaux types et procédés de frittage. Traduction et réadaptation du schéma de German [25].

II.1.3.1 Le frittage libre

II.1.3.1.1 Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide est un type de frittage au cours duquel tous les constituants restent solides. L'évolution microstructurale menant à la densification du matériau est assurée par un déplacement d'atomes via des mécanismes de transports de masse tels que la diffusion ou l'évaporation-condensation. Le frittage en phase solide se déroule en trois différents stades: [23] le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final (Figure I-12). La description de ces différents stades est basée sur un modèle de deux particules sphériques de même diamètre et de même nature. Les changements géométriques observés, eux, sont présentés dans le Tableau I-2. Ceux-ci regroupent les paramètres importants dans le suivi du frittage comme la taille relative des cous de frittage X/D (neck size ratio), la densité relative, le retrait linéaire et la réduction de la surface spécifique S/S_0 .

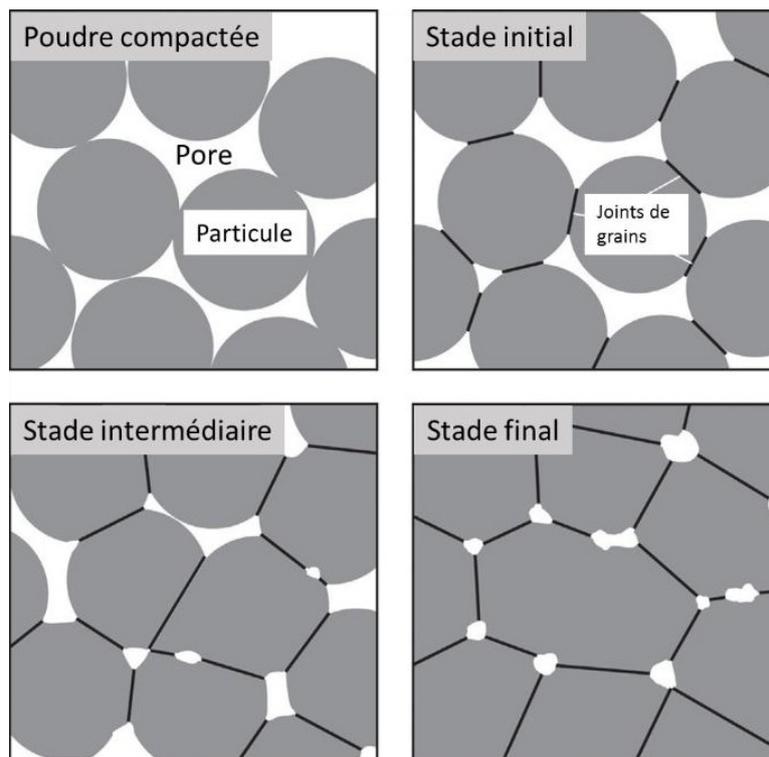


Figure II.4: Représentation graphique des différents stades du frittage en phase solide en partant d'une poudre compactée avec des particules sphériques de même taille [26].

Tableau II.5 : Changements géométriques observés lors des trois stades du frittage en phase solide. X = taille du cou, D = diamètre des particules, ΔL = variation de longueur, L_0 = longueur initiale, S = surface spécifique, S_0 = surface spécifique initiale.

	Stade initial	Stade intermédiaire	Stade final
	I	re	I
Taille relative des cous, X/D	<0,33	0,33 à 0,5	>0,5

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

Densité relative, %	60 à 66	66 à 92	>92
Retrait linéaire, $\Delta L/L_0$ %	<3	3 à 13	>13
Surface spécifique, S/S_0 %	100 à 50	50 à 10	<10

II.1.3.1.1.1 Stade initial

Formation et élargissement des contacts

Cette étape est initiée aux points de contact des particules par des forces cohésives faibles de type Van der Waals. La pression de contact est souvent estimée à 1 MPa [26]. Lorsque le matériau cru de départ a une forte densité relative, cette étape n'est pas considérée comme faisant partie du stade initial de frittage [27]. L'élargissement initial des contacts formés débute lorsqu'un certain niveau de mobilité atomique est atteint pendant la montée en température. A la fin du stade initial, l'énergie de surface initiale est réduite de près de 50 %, le ratio X/D est inférieur à 0,33, la densité relative du matériau varie entre 60 et 66 % et la réduction de la surface spécifique inférieure à 50 %.

Mécanismes de transport de matière et cinétiques de croissance de cous

Lors du frittage de matériaux cristallins, l'activation du transport de matière correspond au déplacement de matière via différents chemins de diffusion en surface et en volume (Figure II.7.a). Les deux mécanismes de transport de matière contribuent à l'adhésion et à la croissance des cous entre les particules, mais seuls les mécanismes de transport en volume induisent la densification.

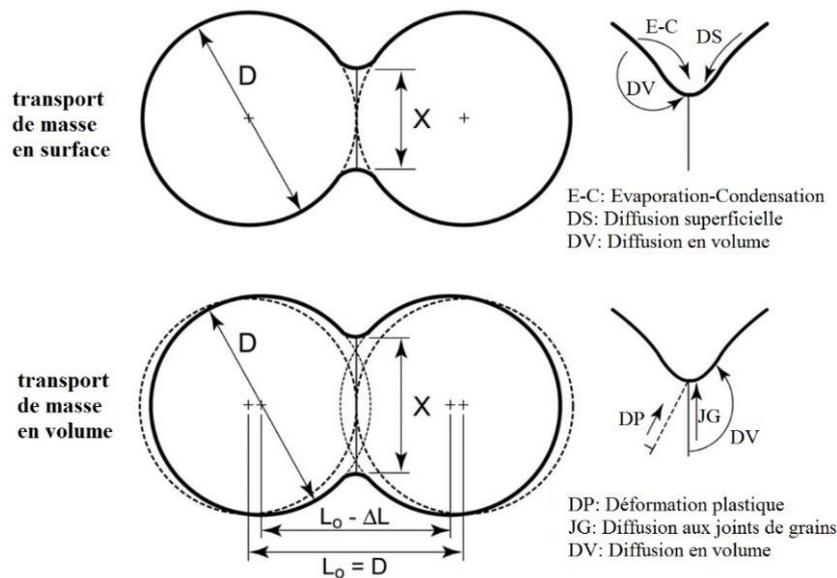


Figure II.6 : Trajectoires des mécanismes de transport de matière lors du frittage en phase solide [28].

Les diagrammes de frittage d’Ashby permettent pour une taille de particule donnée, de déterminer les domaines de prédominance des différents mécanismes (diffusion superficielle, diffusion aux joints de grains ou diffusion en volume) et la taille du cou au cours du frittage. Ces diagrammes mettent également en évidence les cinétiques de densification résultant de l’ensemble de ces mécanismes [29].

Transport de matière en surface

Les transports de matière en surface sont des mécanismes non densifiants. Ils s’effectuent sans réduire la distance entre les centres des particules (Figure II.8). Parmi eux, il y a les mécanismes de diffusion superficielle, l’évaporation-condensation ainsi que la diffusion en volume pour laquelle des atomes de surface sont transportés vers le cou de frittage en passant par l’intérieur de la particule (Figure II.9).

Diffusion superficielle

La diffusion superficielle est le mécanisme de frittage prédominant à basse température [30]. Elle a l’énergie d’activation la plus faible par rapport aux autres mécanismes de transport de matière. Celle-ci s’opère via un mouvement aléatoire d’atomes de surface, facilité par une configuration de surface comportant de défauts tels que les adatoms, lacunes, terrasses, marches et décrochements (modèle TLK – terrace, ledge, kink) illustrés à la Figure I-14. L’apport d’énergie thermique amplifie le mouvement des atomes, ions ou clusters à travers les

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

lacunes. Bien qu'aléatoire à l'échelle de quelques atomes, le mouvement d'ensemble est ordonné et se fait des zones convexes (surface des particules) vers les zones concaves (cou de frittage) suivant un gradient de concentration en défauts.

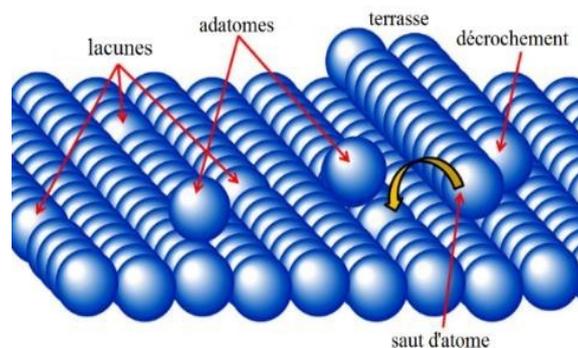


Figure II.7 : Surface d'un matériau cristallin de configuration (TLK- Terrace, Ledge, Kink) sur laquelle il y a des lacunes, des adatoms, des marches et des décrochements [28].

L'évaporation-condensation

L'évaporation-condensation est observée lorsque les atomes provenant de la surface d'une particule se déplacent dans le gaz avant de se condenser à la surface des cous. Ce mécanisme n'est pas très fréquent, il est observé lorsque le matériau a une très grande pression de vapeur. La contribution de ce mécanisme est souvent négligeable.

Transport de matière en volume

Les transports de matière en volume sont des mécanismes densifiants. Ils s'effectuent avec un retrait $\Delta L/L_0$ (Figure I-13). Ils mettent en œuvre des mécanismes de diffusion en volume, aux joints de grains et les déformations plastiques liées au mouvement des dislocations.

Diffusion aux joints de grains

La diffusion aux joints de grains est un mécanisme important et souvent prédominant lors de la densification des matériaux cristallins [31]. Son énergie d'activation est inférieure à celle de la diffusion en volume.

Le coefficient de diffusion aux joints de grains est élevé car la concentration en défauts y est importante. Ceci en fait un chemin privilégié pour un transport de matière vers le cou. Pendant le frittage, la disparition des défauts dépend des mouvements coopératifs de dislocation et de rotation des joints de grains.

Diffusion en volume

Le transport de matière par diffusion en volume est activé à de hautes températures. Celui-ci se fait à cause de gradients de concentration en lacunes entre le volume de la particule et la zone au voisinage du cou. De façon élémentaire, il s'effectue par diffusion des lacunes, à savoir un échange de position entre un atome et une lacune (Figure II.9).

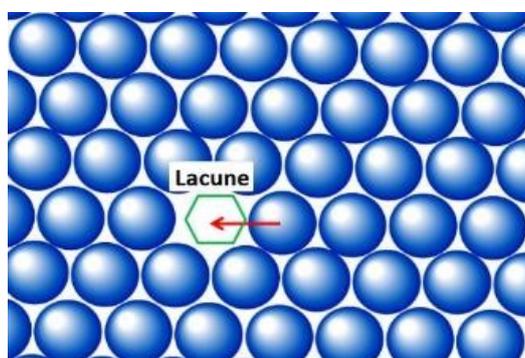


Figure II.8 Illustration du mécanisme de transport de matière lors de la diffusion en volume : Echange de position entre un atome et une lacune [28].

Notons qu'il existe un autre mécanisme de diffusion en volume non densifiant, pour lequel il y a de la diffusion atomique de la surface des particules vers les cous en passant par les lacunes présentes à l'intérieur des particules.

Déformation plastique

Ce mécanisme de transport de matière est important pendant la montée en température surtout pour des poudres compactées dont la densité de dislocations au sein des grains est élevée. Le frittage provoque une diminution de la densité des dislocations. La contribution de ce mécanisme (aussi assimilé à de la diffusion en volume) perd en importance avec l'avancement du frittage.

II.3.1.1.2 Stade intermédiaire

C'est au cours du stade intermédiaire que s'opère une grande partie de la densification, du début du grossissement des grains et de l'accommodation de la forme des pores (Figure II.1.3.1.1.3). La densification se poursuit essentiellement par du transport de matière en volume. Le grossissement, souvent observé vers la fin du stade intermédiaire, est dû à la mobilité des joints de grains dans le matériau déjà densifié et constitué d'une aire importante d'interfaces solide-solide. A la fin de ce stade, le système est décrit comme un empilement de grains polyédriques liés par leurs faces, [23] dans lequel passe un réseau de pores assimilés à des canaux cylindriques situés le long des arêtes des grains. La porosité du matériau est d'environ 8-12%, la taille relative du cou X/D proche de 0,5 et la réduction de la surface spécifique d'environ 90% par rapport aux particules de départ.

II.1.3.1.1.3 Stade final

A ce stade, le grossissement des grains prend le pas sur la densification. Celui-ci rend géométriquement instable le réseau poreux laissé au stade précédent suite à une diminution du rayon de courbure des canaux poreux cylindriques et une augmentation de la longueur des pores. Cette instabilité géométrique a pour conséquence la séparation des pores et des joints de grains suivant une séquence proposée à la Figure I-16 où un joint de grain se courbe et se sépare d'un pore, situé à son extrémité, qui ralentit son déplacement.

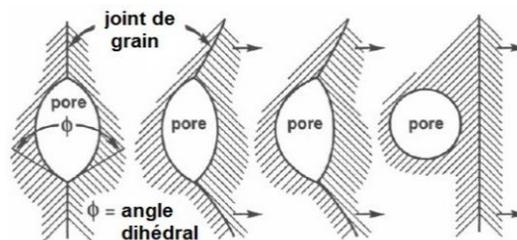


Figure II.9 : Mécanisme de séparation des pores des joints de grains lors du stade final de frittage [32].

L'élimination des pores par les mécanismes de diffusion précédemment cités est souvent compliquée. D'un point de vue expérimental, l'utilisation d'atmosphères comme l'hydrogène ou le vide permettent de baisser de manière significative la porosité résiduelle lors du stade final de frittage.

II.1.3.1.2 Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide est un type de frittage qui nécessite au moins deux constituants et la présence d'une phase liquide qui assure la densification du matériau.

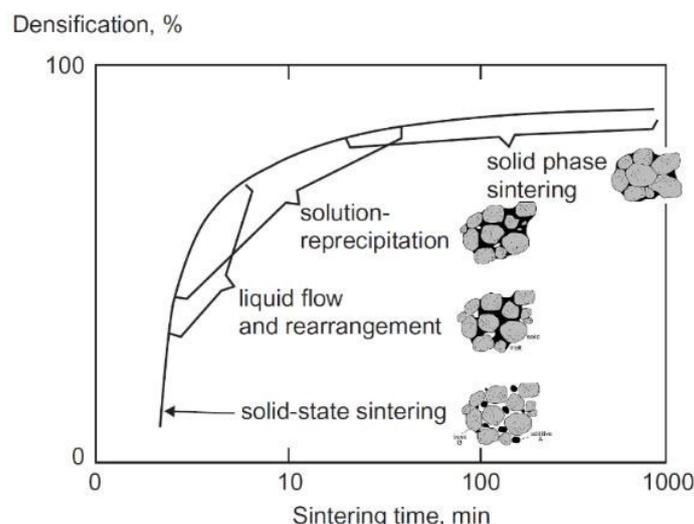
La force motrice de ce type de frittage est la réduction de l'énergie d'interface et le transport de matière s'effectue via la phase liquide à des cinétiques plus élevées que celles observées en voie solide. Le frittage en phase liquide se déroule en trois principaux stades : [33], [34].

- le stade initial : réarrangement des particules
- le stade intermédiaire : dissolution-précipitation
- le stade final : frittage du squelette solide

German émet l'hypothèse selon laquelle il y a une étape de formation de contacts entre les particules par voie solide pendant la montée en température et avant le stade initial du frittage en phase liquide (Figure II.1.3.1.2.a, Figure II.1.3.1.2.b) [35].

Dans certaines références,[94] le stade final est souvent attribué à la coalescence, mais le frittage du squelette solide n'engage pas que ce mécanisme.

Comme le montre la Figure (II.11), il y a un chevauchement de ces différents stades de frittage ; l'importance relative de chacun de ces stades dépend du volume du liquide (Figure II.12).



Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

Figure II.10 : Trois principaux stades du frittage en phase liquide : réarrangement, dissolution-précipitation et frittage de squelette solide. Adaptation d'une figure de German [36].

Lorsque le volume du liquide est quasi-nul, le système s'engage vers un frittage en phase solide ; tandis que lorsqu'il y a un volume de liquide très important, la densification du système se fait essentiellement par réarrangement de particules. A des volumes de liquide intermédiaires, la contribution à la densification de chaque stade varie en fonction de la teneur relative en liquide. Pour qu'un frittage en phase liquide se déroule suivant les trois étapes, le volume de liquide optimal est compris entre 1 et 30 % volume.

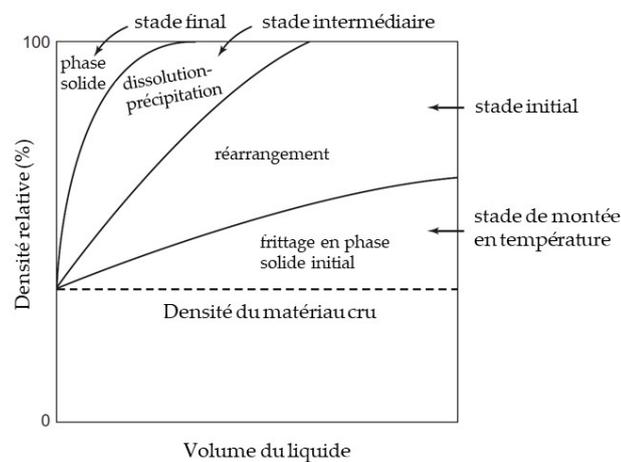


Figure II.11: Graphique montrant l'impact du volume du liquide sur la densification du système et les stades qui y sont impliqués [36].

II.1.3.1.2 Stade initial: réarrangement

Le réarrangement des particules est caractérisé par une augmentation rapide de la densité apparente du matériau. Le liquide joue un rôle de lubrifiant permettant aux particules de glisser les unes sur les autres et de se réarranger sous l'effet de forces capillaires, qui se traduisent par une force de contact entre les particules (F_c) dont la valeur dépend de l'énergie superficielle de l'interface liquide-gaz (γ_{lg}) et du diamètre (D) des particules selon l'Équation I-12, dérivée de la loi de Young-Dupré. L'augmentation de la cinétique de réarrangement dépend de la viscosité du liquide et de sa mouillabilité par rapport à la phase solide. Cette dernière est estimée suivant la valeur de l'angle de contact θ (ou angle de raccordement), calculée avec l'Équation I-12, dérivée de la loi de Young-Dupré. Où γ_{sg} est l'énergie superficielle de l'interface solide-gaz et γ_{sl} est

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

l'énergie superficielle de l'interface solide-liquide. Si $\theta > 90^\circ$, le liquide ne mouille pas le solide et si $\theta < 90^\circ$, le liquide mouille le solide.

Randall et al. [29] signalent que cette étape de réarrangement peut s'accompagner d'une accommodation de la forme des particules, contribuant aussi au réarrangement, le facteur de forme de celles-ci ayant aussi une influence.

La Figure I-19 montre que la densification par réarrangement dépend de l'angle de contact θ . Dans le cas (a), l'angle de contact θ est faible et les forces capillaires attirent fortement les particules les unes vers les autres, ce qui les met en compression. Ceci entraîne un retrait important et un aplatissement des contacts [93]. Dans le cas (b), l'angle de contact θ a une valeur intermédiaire et aucun changement dimensionnel n'est observé car le mouillage est partiel. Dans le cas (c), l'angle de contact θ est élevé, il ne peut pas y avoir de contact entre les particules.

Nous voyons également sur la Figure II.13 que l'augmentation de la quantité de la phase liquide a également tendance à gêner la densification.

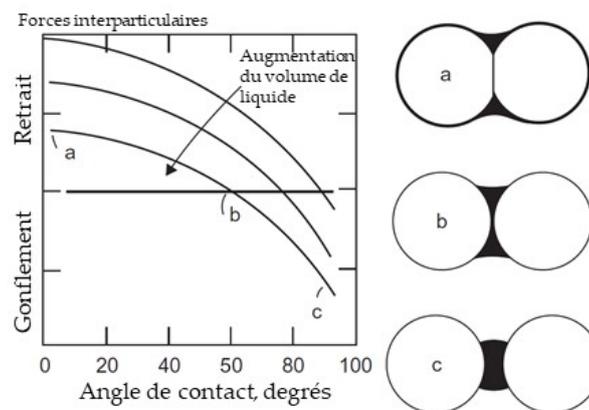


Figure II.12: Influence de l'angle de contact θ et du volume de la phase liquide sur les forces de contact entre les particules. Les cas présentés sont de systèmes où il y a (a) une mouillabilité totale, (b) une mouillabilité partielle, (c) pas de mouillabilité entre le solide et le liquide [36].

II.1.3.1.2.2 Stade intermédiaire: dissolution-précipitation

Lorsque l'empilement des particules ne peut plus évoluer par simple réarrangement, les effets de la solubilité et de la diffusion via le liquide deviennent dominants. Les équilibres thermodynamiques locaux régissent le transport de matière via un mécanisme de dissolution-précipitation. Ces phénomènes de dissolution et de précipitation permettent la poursuite de la densification.

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

La dissolution-précipitation se déroule en trois étapes : la dissolution à l'interface solide/liquide, le transfert des espèces chimiques dissoutes via le liquide (diffusion) et précipitation.

Dissolution à l'interface solide/liquide

Lorsqu'un solide a une certaine solubilité dans le liquide, la dissolution du solide vers la phase liquide s'accompagne d'une accommodation de la forme et se fait préférentiellement au niveau des aspérités des particules, zones convexes à fort potentiel chimique ou zones en compression [36]. La solubilité du solide dans le liquide est plus élevée aux points de contact, les forces capillaires mettant le solide en compression.

La taille des particules a un effet sur la solubilité (Équation I-13) :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{4\gamma_{SL}\Omega}{DkT} \quad \text{Équation I-13}$$

Où C est la solubilité des particules, C_0 est la solubilité du solide présentant une surface plane, γ_{SL} est la tension interfaciale solide-liquide, Ω est le volume atomique ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), D est le diamètre des particules, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. La solubilité des particules est inversement proportionnelle à leur taille.

Transport des espèces chimiques dissoutes

Le transport de matière via la phase liquide se déroule à des cinétiques plus élevées que celles observées en voie solide [35]. Pour le frittage en phase liquide classique, la présence de gradients de concentration d'espèces chimiques dans le liquide favorise leur transport par diffusion.

Précipitation

Les espèces dissoutes précipitent soit dans des zones en tension à faible potentiel chimique ou sur des particules plus grosses, ce qui équivaut alors à du mûrissement d'Ostwald.

Trois modes de densification sont possibles au cours de la dissolution-précipitation (Figure II.1.3.1.2.2) :

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

- (a) L'aplatissement des contacts : Le modèle de densification par dissolution-précipitation proposé par Kingery [37] suggère que (i) la densification passe par une dissolution préférentielle du solide aux points de contact qui provoque l'aplatissement des contacts, et que (ii) la matière transportée par la phase liquide précipite au niveau des cous. La croissance du cou s'accompagne donc d'un retrait.
- (b) Le mûrissement d'Ostwald : Ce mode implique la dissolution de petites particules suivie d'une précipitation sur les plus grosses. Ces dernières grossissent avec une accommodation de forme. Le mécanisme de transport prédominant est la diffusion d'espèces dans le liquide. Ce mode permet de combler efficacement la porosité, mais ne conduit pas forcément à un rapprochement des centres de particules.
- (c) Croissance du cou entre deux particules par diffusion à l'état solide le long d'un film liquide très fin: [35], Ce mode est très important dans le cas où le frittage de particules solides est accéléré grâce la présence d'une phase liquide en très faible quantité uniformément répartie. La densification s'effectue avec un rapprochement des centres, donc avec un retrait. Le processus d'allongement du cou s'arrête lorsqu'un équilibre entre la taille des grains et l'angle dièdre est atteint. Ce mécanisme est souvent négligé car il engage en partie une diffusion aux joints de grains dont la cinétique est inférieure à la diffusion via un liquide, mais ne peut pas être négligé lorsque le solide est très peu soluble dans la phase liquide.

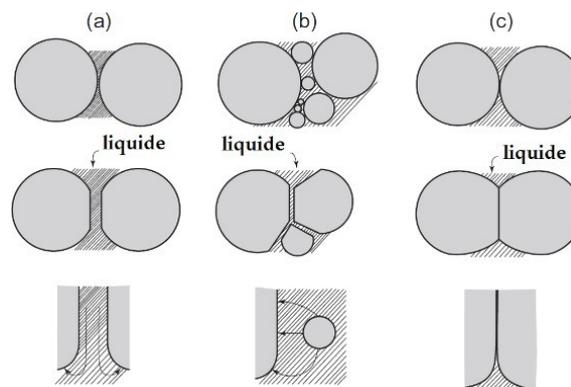


Figure II.13 : Trois modes de densification lors du stade intermédiaire du frittage ; (a) aplatissement des contacts, (b) dissolution des petites particules,(c) liaisons à l'état solide [36].

II.1.3.1.2.3 Stade final : frittage du squelette solide

A la fin de la dissolution-précipitation, le squelette solide du matériau est formé et dispose d'une densité relative d'environ 92 %. Les processus dominants au stade final du frittage en

phase liquide ont des cinétiques plus lentes étant donné qu'ils mettent en jeu des mécanismes de transport de matière observés pour le frittage en phase solide. Notons parmi eux la poursuite du grossissement des grains même après que le système ait atteint sa densité maximale et la coalescence des pores lorsque ceux-ci contiennent des gaz occlus, entraînant quelques fois une expansion volumique de l'échantillon [36].

II.2 La diffraction des rayons X :

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

Nous présentons la théorie de base de l'interaction des rayons X avec des structures solides ainsi que la mise en oeuvre d'exemples d'applications : la résolution de structure cristalline sur monocristaux et la reconnaissance de phases dans des solides cristallisés.

II.2.1 principe général de DRX [38],[39] :

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques....

Le principe est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg (1)

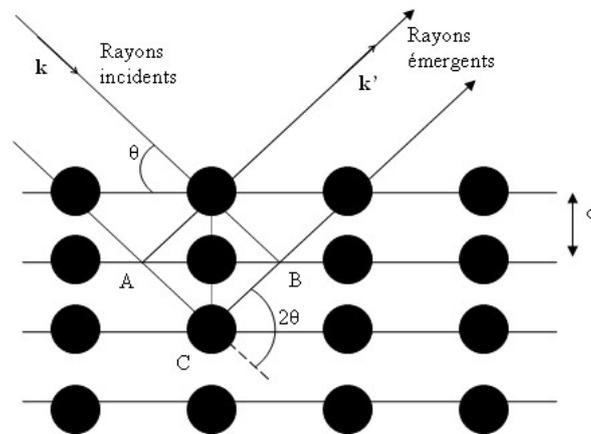


Figure II.14 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure 3. Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2 d \sin \theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

(2)

La diffraction des rayons X permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais dont les arrangements atomiques diffèrent. Par exemple, les carbonates de calcium comme la calcite et l'aragonite, de même formule chimique (CaCO_3), ont des diagrammes de diffraction différents. En revanche, les phases de nature chimique différente

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

mais dont les atomes sont organisés selon le même arrangement présentent de grandes similitudes, à savoir des pics de diffraction localisés aux mêmes positions angulaires.

Dans un mélange, il est possible de déterminer la nature de chacune des phases cristallines en présence, sous réserve de connaître préalablement la signature de chacune de ces phases. La procédure d'identification se fait en deux étapes, la première (search) consiste à comparer les pics obtenus avec ceux contenus dans une base de données qui comprend plusieurs centaines de milliers de fiches. Cette étape est suivie par une étape de validation (match) au vu de la composition chimique. La validation est effectuée par l'utilisateur qui doit avoir une bonne connaissance de l'échantillon, afin de lever les ambiguïtés et les confusions.

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle

➤ Domaines d'application :

Les objets et matériaux étudiés au laboratoire par diffraction des rayons X sont principalement des matériaux environnementaux (sols, sédiments, roches, matières en suspension). Les applications concernent:

- La minéralogie déterminative : identification des phases cristallisées
- L'identification des argiles (phyllosilicates)
- Le suivi des transformations cristallographiques lors de réactions (par exemple séchage ou hydratation).

➤ Autres applications :

Parmi les autres techniques utilisant la diffraction des rayons X on peut citer la réflectométrie pour l'étude des épaisseurs de couches, les mesures de texture pour mesurer l'orientation

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

préférentielle d'un échantillon ou encore la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) qui permet des études sur les nano et micro-composés.

II.2.2 la diffraction sur poudre [39],[40] :

Si l'échantillon n'est pas monocristallin, on utilise une autre technique qui est la diffraction sur poudre. On observe des cercles concentriques au lieu des taches de diffractions.

Cette technique permet une analyse rapide et non destructive d'un mélange de phases cristallines. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie, ...

II.2.3 poudres cristallines :

Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase. Un diffractogramme (exemples fig. 16) peut donc être considéré comme une empreinte digitale d'une phase cristalline.

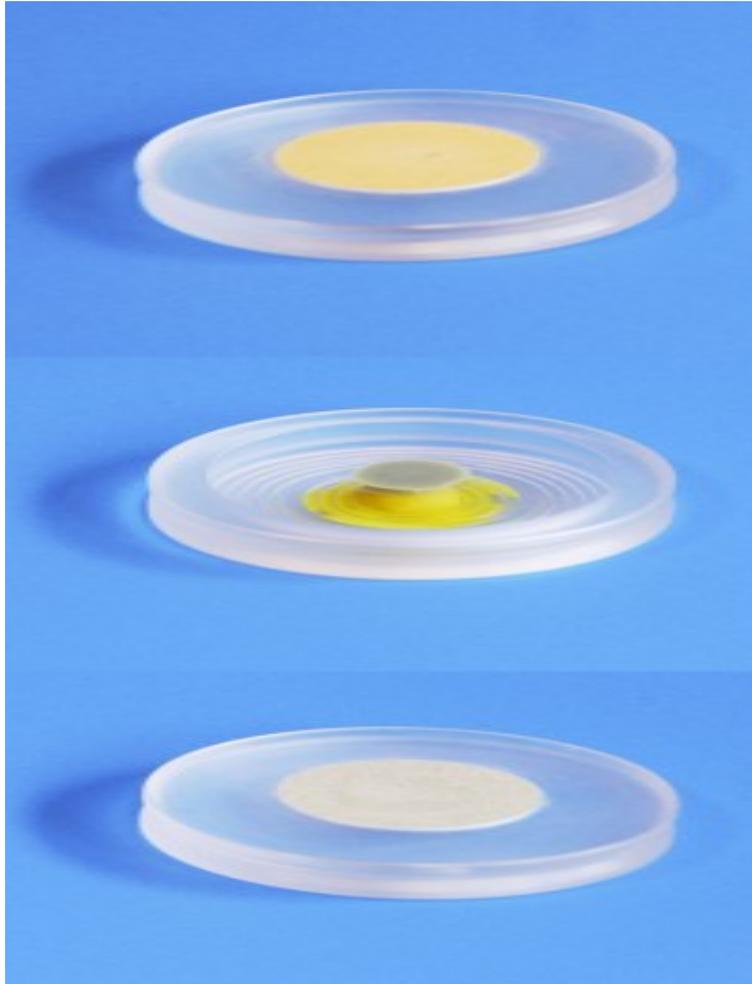


Figure II.15 : Échantillons de poudres sur différents supports

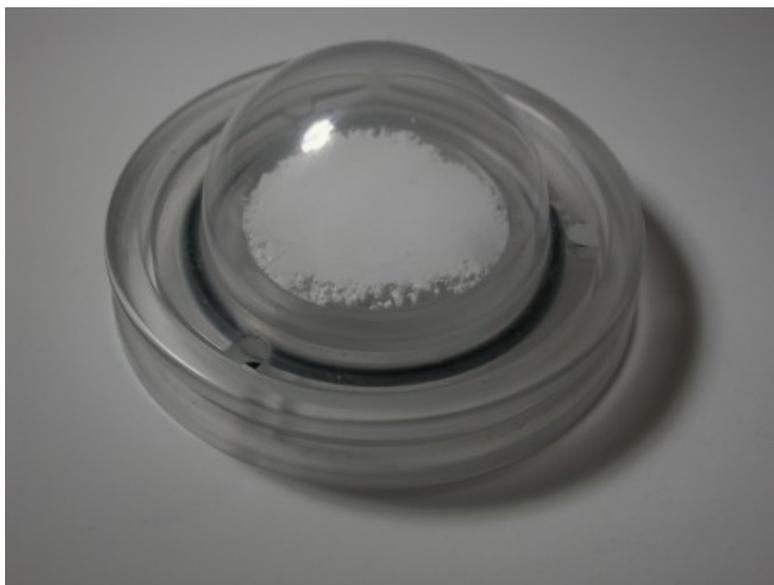


Figure II.16 : Échantillons sous atmosphère inerte

➤ Diffractomètre sur poudre



Figure II.17 : Diffractomètre sur poudre

Dans ce cas, l'échantillon reste fixe et le balayage en angle 2θ est effectué grâce aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon.

II.2.4 Diffractogrammes, identification de phases et autres applications [38],[39],[40] :

II.2.4.1 Identification de phases :

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé

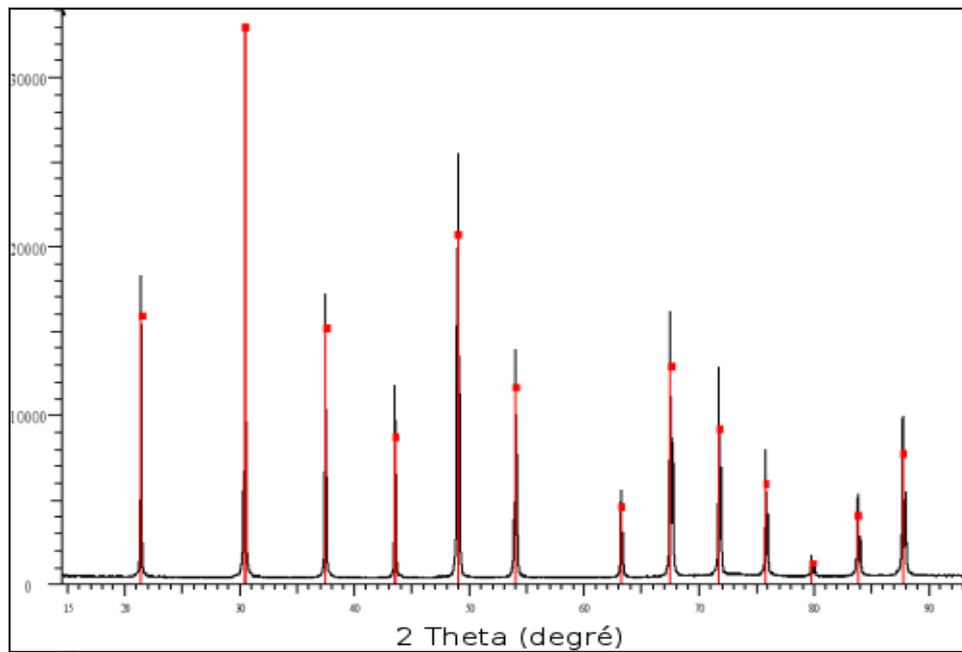
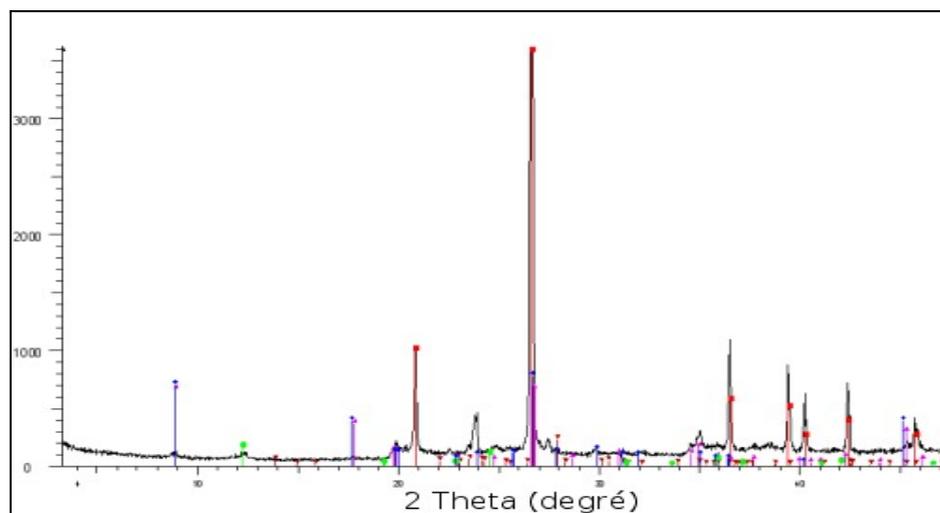


Figure II.18 : Diffractogramme sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange (a) En noir la mesure et en rouge l'indexation par le composé de référence LaB6 qui permet d'identifier tous les pics.



Figure, II.19 : Diffractogrammes sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

(b) En noir la mesure et en couleur l'association de plusieurs diagrammes de référence (rouge : quartz SiO_2 ; violet: Muscovite (K, Na)
 $(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})_{10}(\text{OH})_2$; bleu: Illite $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$; marron : albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; vert : lizardite $(\text{Al}, \text{Mg})_3((\text{Si}, \text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$.

- **Taux de cristallinité**

Les matériaux polymères sont en général des matériaux semi-cristallins, c'est-à-dire qu'ils présentent sur leur diagramme des pics ainsi qu'un signal large correspondant au matériau amorphe. Le rapport d'intensité entre ces deux signaux permet de remonter au taux de cristallinité du polymère.

- **Étude des paramètres de maille**

La position des pics observés est uniquement reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Il est alors possible de suivre l'évolution de la phase en fonction de divers paramètres tels que la pression ou la température ou encore de caractériser une transition de phase.

- **Taille des cristallites et microdéformations**

La largeur d'une raie de diffraction provient de facteurs instrumentaux et de caractéristiques physiques de la poudre. On peut ainsi remonter à la taille moyenne des cristallites et à leurs micro-contraintes.

- **Résolution et affinement de structure**

La résolution et l'affinement structural ab initiaux est également possible à partir d'une poudre mais beaucoup plus délicate et limitée que pour un monocristal à cause du recouvrement des pics de diffraction.

II.2.5 Conclusion

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. À l'heure actuelle, la technique Rietveld se développe pour résoudre des structures à partir de poudres

Chapitre II : Procédé de frittage et technique de caractérisation

crystallines. Elle n'est pas encore utilisable pour la résolution de grosses structures (plus de dix atomes). Toutefois, tout cela ne s'applique qu'aux composés cristallins. Aussi, des techniques de résolution à partir de poudre amorphe par résonance magnétique nucléaire (RMN) sont l'objet de recherches mais nécessitent encore l'utilisation des paramètres mesurés par diffraction des rayons X.

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

III. 1 Matériaux étudiés :

III.1.1 Propriétés des poudres céramiques (cauri ou coquillage) :

Le cauri est un coquillage univalve originaire de l'indopacifique. On le retrouve principalement sur les plages des Maldives, du Sri Lanka ou de Madagascar. Il fait partie d'une grande famille de gastéropodes, les Cypréidés, regroupant les coquillages enroulés en spirale. Le cauri a une couleur pâle, entre le beige et le blanc, et peut comporter des rayures ou motifs marrons ou vert. Il est assez petit (de 1 à 3 cm), bombé et possède une ouverture avec des « dents ».

Le cauri est très apprécié dans la confection de bijoux divers et variés, comme les colliers en coquillages, qu'ils soient ras du cou ou pendentif. Il en va de même avec les bracelets ou les bagues. Également très utilisés en art et décoration, on le retrouve un peu partout : sur les macramés, les tableaux, les miroirs, etc.

Les grains de café étaient également utilisés comme **monnaie d'échange**, notamment en Chine et Polynésie. Véritable symbole de richesse et de pouvoir, ce superbe coquillage blanc était en effet simple à transporter et identifier. Au 17^{ème} siècle, leur utilisation a gagné l'Europe et l'Afrique, où certains commerçants utilisaient parfois plus de 5000 cauris pour payer !

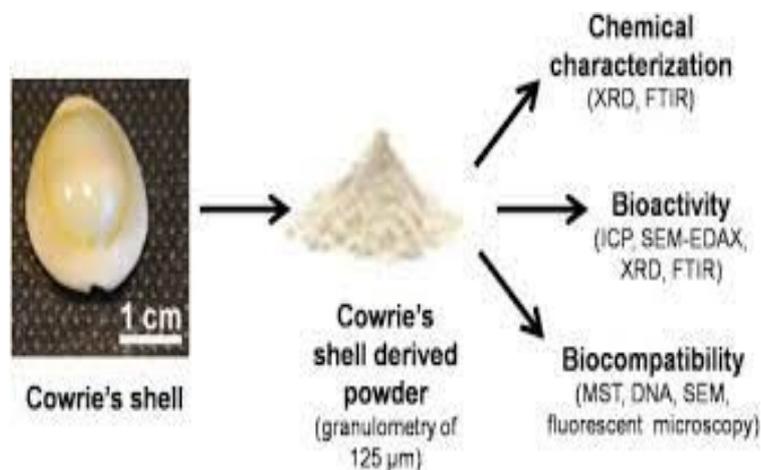


Figure III.1 :coquillage et poudre de cauri.[41]

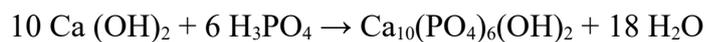
III.1.2 Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite ou hydroxylapatite (HA) est une espèce minérale de la famille des phosphates, de formule chimique $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, usuellement écrite

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ pour souligner le fait que la maille de la structure cristalline comprend deux motifs. L'hydroxyapatite est le membre hydroxylé du groupe apatite. L'ion OH^- peut être remplacé par le fluor, le chlore ou le carbonate.

L'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal. La poudre d'hydroxyapatite pure est blanche. Celles que l'on trouve dans la nature peuvent cependant être de couleur marron, jaune ou verte. On peut rapprocher ceci de la décoloration observée dans la fluorose dentaire.

L'hydroxyapatite est la principale composante minérale de l'émail dentaire, la dentine et l'os. Cette dernière peut être synthétisée par différentes méthodes, comme la co-précipitation chimique, par voie hydrothermale, par irradiation micro-onde, par voie sol-gel (**chimie douce**) ou encore par voie solide. Tagai et Aoki proposent qu'une suspension d'hydroxyapatite nanocristalline puisse être préparée par une réaction de précipitation en chimie douce suivant l'équation ci-dessous.



Elle contribue au maintien de la densité osseuse des sujets en bonne santé et aide à ralentir la perte osseuse chez celles montrant des signes d'ostéoporose. Une complémentation en hydroxyapatite favoriserait ainsi de manière générale une bonne croissance osseuse et une bonne santé des os. C'est également un atout dans l'accompagnement des déficiences ou des besoins accrus en calcium.

III. 1.3 Morphologie de nos poudres :



Figure III. 2 : poudre céramique naturelle (cauris)



Figure III. 3 : forme coquillages de cauris (origine de la poudre céramique).



Figure III.4 :hydroxyapatite naturelle $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$



Figure III.5 : Forme d'apatite.

III.2 Elaborations des pastilles :

Pour l'élaboration de nos pastilles nous avons procédé de la forme suivante :

- En plus de la poudre de cauris à 100% pure,nous avons sélectionné trois compositions différentes de poudres de cauris renforcées par l'hydroxyapatite comme indique dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.6 : les différents mélanges des poudres utilisés

Echantillon	Pourcentage poudre de cauris	Pourcentage hydroxyapatite
1	100% (1,5g)	0%

2	0% (1,5g)	100% (1,5g)
3	95% (1,425g)	5% (0,075g)
4	90% (1,35g)	10% (0,15g)
5	80% (1,2g)	20% (0,3g)

Les pastilles ont été élaborées par le biais d'une presse à froid (voir figure III.6) avec une pression de 6 tonnes tout en utilisant un liant KBr pour améliorer la consolidation

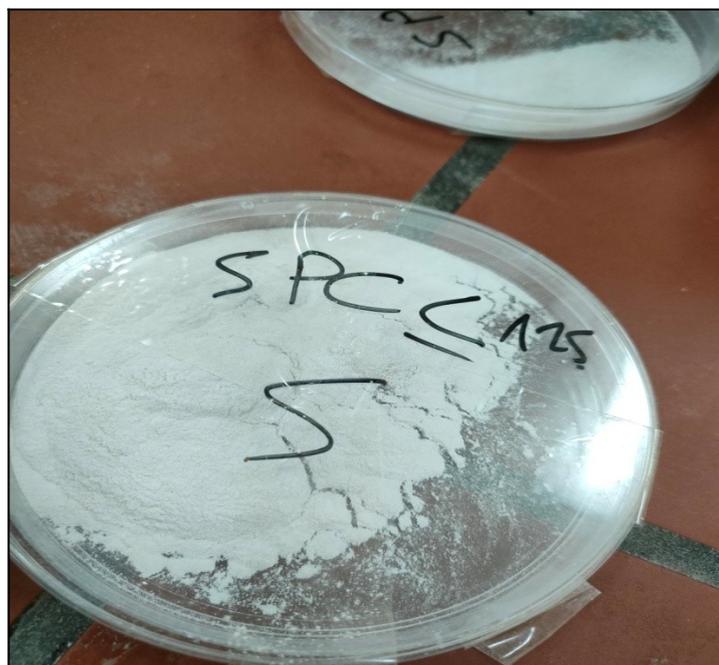


Figure III.7 : poudre de caurisutilisés

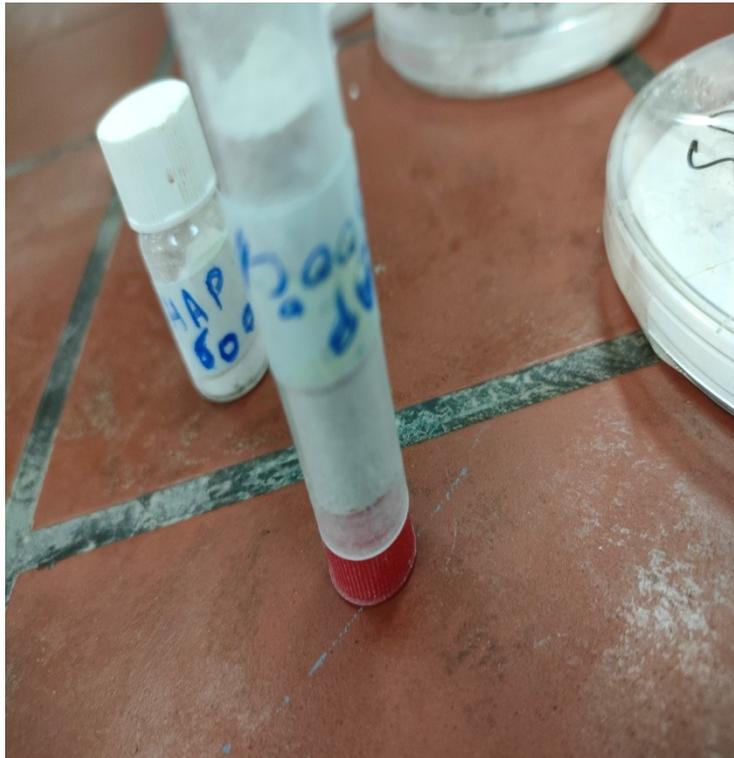


Figure III.8 : poudre hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.



Figure III.9 : moules à pastilles utilisés **Figure III.10 :** presse de laboratoire pour Compression des poudres.

III.3 Traitements Thermiques (frittage) :

Après l'élaboration, les pastilles on subit un traitement thermique dans un four électrique à moufle à une température de 1150°C pendant 3 heures de maintien isotherme suivi d'un refroidissement lent dans le four.

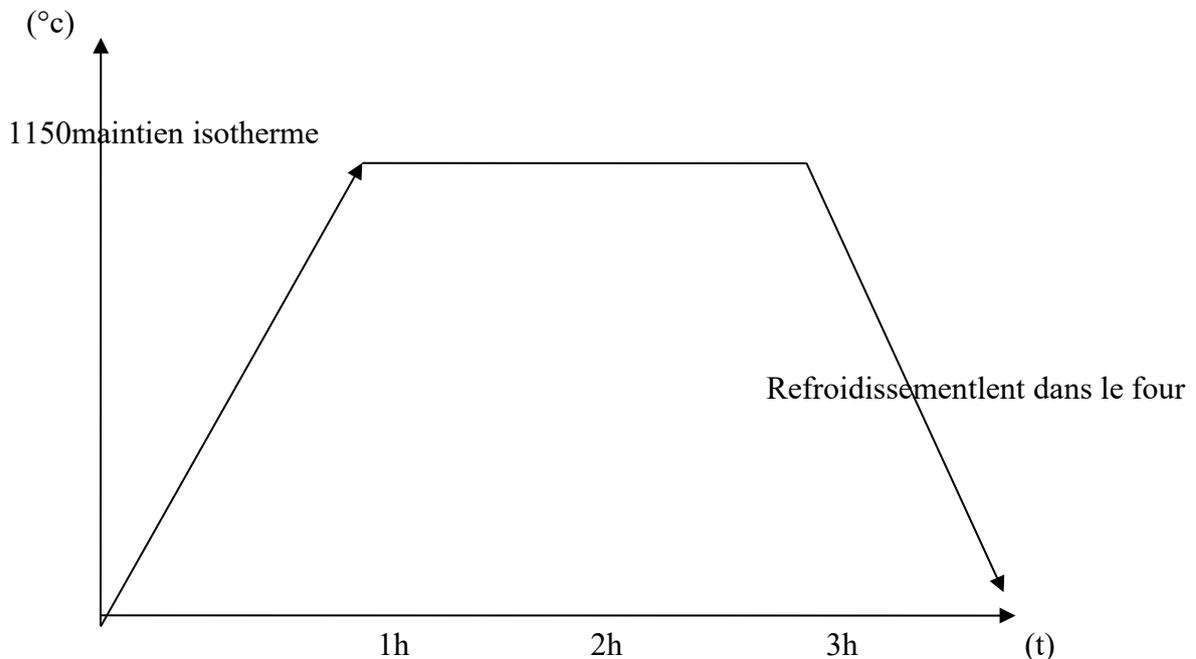


Figure III.11: cycle de traitement thermique utilisé.

III.4 Diffractions des rayons x :

Pour la caractérisation de nos pastilles à différentes compositions par la diffraction des rayons X nous avons utilisé un diffractomètre de type panalytical X pert pro (figure III.4). Selon les conditions suivantes :

- ❖ Une source de rayons X est produite par une anticathode cuivre Cu et avec une longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$, qui est séparée à l'aide d'un monochromateur alimentée par génératrice de tension 45 KV et un courant 40mA.
- ❖ L'échantillon est placé sur porte échantillon de massif
- ❖ Les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour 2θ compris entre 07° à 120° avec un pas $0,01^\circ$.



Figure III.12 : diffractomètre de type panalytical X'pert pro.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

Introduction

Le domaine des biomatériaux, pluridisciplinaire, couvre une grande variété d'applications biomédicales. En effet, ils peuvent consister en des matériaux temporaires résorbables de réparation tissulaire, des matériaux implantables permanents ou des matériaux constitutifs de systèmes d'assistance extracorporelle. Idéalement, les biomatériaux développés pour la régénération osseuse doivent provenir de l'association d'une matrice minérale et d'une matrice organique. Utilisées dans les années 70 comme substitut osseux, le corail a montré une excellente ostéo-intégration. Les considérations écologiques qu'engendrent l'utilisation des coraux (Wu et coll., 2009) nous ont conduit à chercher d'autres sources.

Dans notre travail nous avons exploité l'éventuelle possibilité d'utiliser la poudre de coquillages combinées à différents pourcentages de l'hydroxyapatite HAP synthétisé comme biomatériau de substitution osseuse par une caractérisation à la diffraction des rayons-x pour voir l'évolution de la microstructure en matière de type et paramètres de maille et intensité de diffraction des différents plans réticulaire. Notre état de référence et la poudre de cauris utilisée comme témoin.

IV.1 : Caractérisation de la poudre de coquillage

IV.1.1 Caractérisations par spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR) [41]

Après broyage et tamisage des coquillages, une caractérisation FTIR et DRX de la poudre a été réalisée. La spectroscopie IR nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels en présence (figure IV.1).

L'analyse du spectre révèle la présence de groupement CO_3^{2-} , caractéristique du CaCO_3 , qui correspond aux nombres d'onde : 713, 856, 1086, 1490 et 1795 cm^{-1} . Les larges bandes IR aux alentours de 2522, 2925, 3430 cm^{-1} sont dues à la présence des liaisons C-H, OH et / ou NH, OH respectivement.

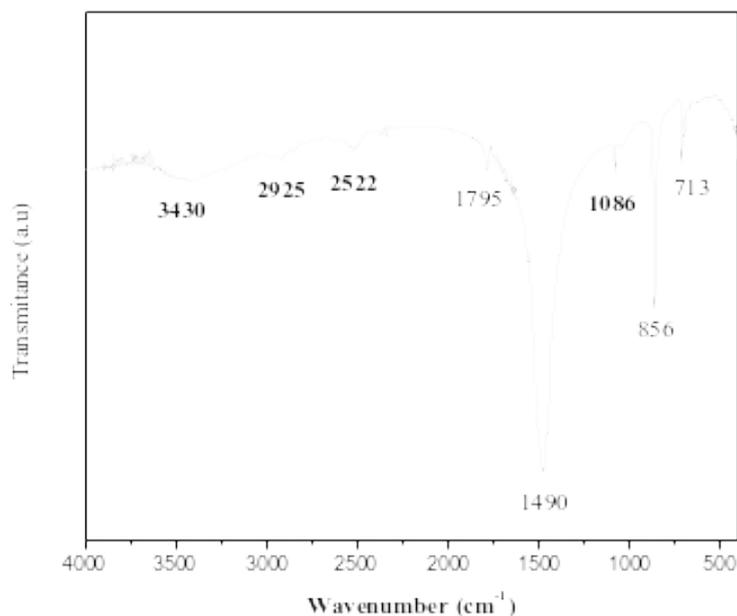


Figure IV.1 : Spectre IR de la poudre de coquillages [41].

IV.1.2 Caractérisations par diffraction aux rayons X (DRX) :

Afin d'identifier les phases en présence dans la poudre de coquillages, une analyse de cette dernière par diffraction aux rayons X a été réalisée. Le spectre obtenu est représenté par la figure IV.1.2.a.

Le traitement du spectre DRX de la poudre de coquillages à l'aide du logiciel X'PertHighscore a révélé la présence exclusive d'aragonite qui est une forme cristalline du carbonate de calcium.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Formule Chimique: CaCO_3

Paramètres Cristallographiques :

Système cristallin: Orthorhombique

Groupe d'espaces: Pmcn

Nombre des groupes d'espace: 62

a: 4,9623

b: 7,9680

c: 5,7439

Alpha ($^\circ$): 90,0000

Beta ($^\circ$): 90,0000

Gamma ($^\circ$): 90,0000

Densité calculée (g/cm^3): 2,93

Densité mesurée (g/cm^3): 2,95

Volume de cellule (10^6 pm^3): 227,11

D'après les résultats obtenus par le biais de la caractérisation par diffraction des rayons-X, on retrouve l'aragonite (carbonate de calcium comme phase principale des poudres de cauris), avec une structure cristalline de maille orthorombique avec les paramètres de maille $a < c < b$ et les angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, ainsi qu'une densité de $2,05 \text{ g/cm}^3$.

Les indices de millers des plans réticulaires (hkl), sont donnés en fonction de l'angle 2θ , ainsi que la distance interréticulaire d.

IV.2 : Caractérisation de l'Hydroxyapatite :

Chapitre IV : Résultats et discussions

Formule empirique :	$\text{Ca}_{10}\text{H}_2\text{O}_{26}\text{P}_6$
Formule chimique:	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Paramètres cristallographiques

Système cristallin:	Hexagonal
Groupe d'espaces:	P63/m
Nombre des groupes d'espaces:	176
a:	9,4189
b:	9,4189
c:	6,8827
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume de cellule : (10^6 pm^3):	528,80

Pour les poudres de l'hydroxyapatite synthétisé, on retrouve comme phase en présence, le phosphate de calcium hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_{10}\text{H}_2\text{O}_{26}\text{P}_6$. Une maille cristalline hexagonal avec les parametres de maille $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$.

On remarque que les parametres de maille, les distances interreticulaires d ainsi que le volume de la maille son plus développés pour l'hydroxyapatite par rapport à la maille orthorhombique des poudres de cauris.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.3 : Caractérisation des Pc à 5%HAP :

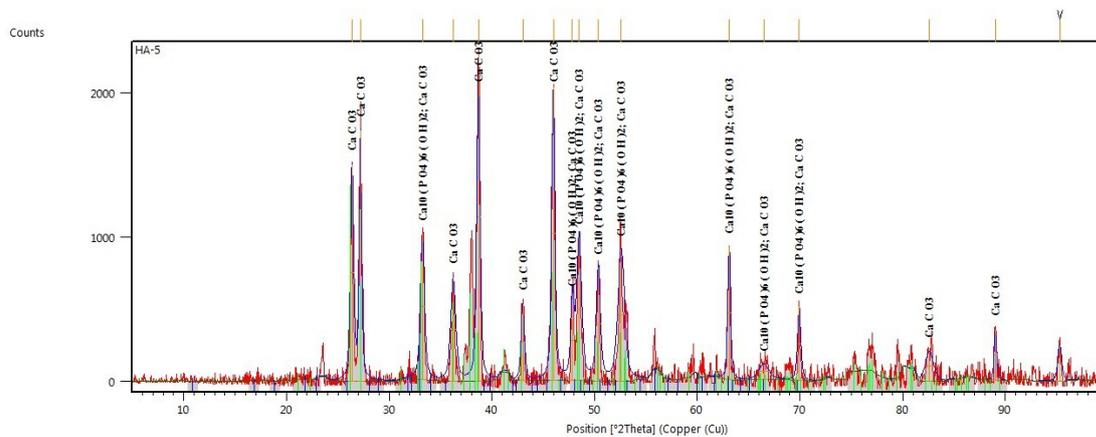


Figure IV.3: diffractogramme de poudres de cauris combinées à l'hydroxyapatite Pc5%HAP.

- Paramètres de la caractérisation DRX des Pc à 5%HAP :

Nom et formule

Code de référence:	00-041-1475
Nom du minéral:	Aragonite
Nom du composé:	Carbonates de Calcium
Formule empirique:	CCaO ₃
Formule chimique:	CaCO ₃

Paramètres cristallographiques

Système cristallin:	Orthorhombic
Groupe d'espaces:	Pmcn
Nombre des groupes d'espace:	62
a:	4,9623
b :	7,9680
c :	5,7439
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Densité calculée (g/cm ³):	2,93
Densité mesurée (g/cm ³):	2,95
Volume de cellule (10 ⁶ pm ³):	227,11
Z:	4,00

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.4 : Caractérisation des Pc à 10%HAP :

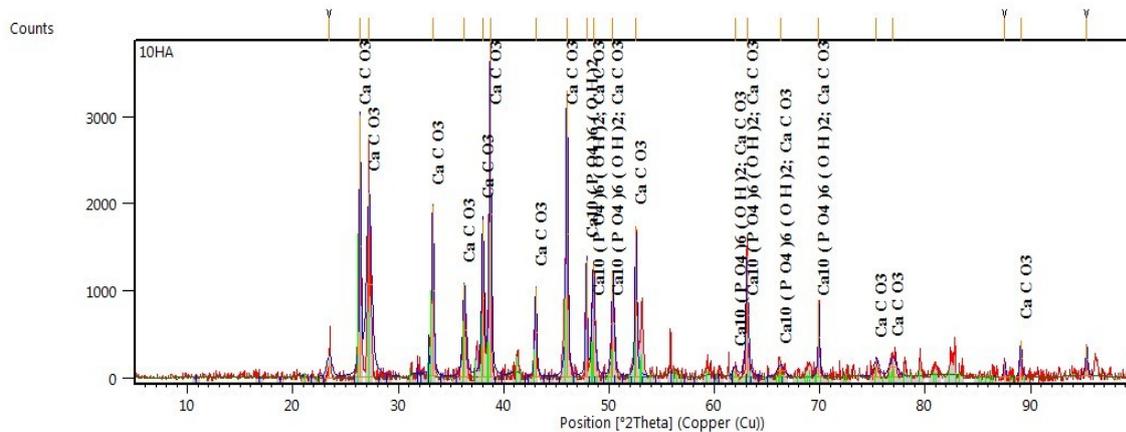


Figure IV.4 : diffractogramme des poudres de cauris combinées à l'hydroxyapatite Pc 10%HAP

- Paramètres de la caractérisation DRX des Pc à 10%HAP :

Nom et formule

Code de référence:	00-054-0022
Nom du composé:	Calcium Phosphate Hydroxide
Formule empirique:	$\text{Ca}_{10}\text{H}_2\text{O}_{26}\text{P}_6$
Formule Chimique:	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Paramètres cristallographiques

Système cristallin:	Hexagonal
Groupe d'espaces:	P63/m
Nombre des groupes d'espaces:	176
a:	9,4189
b :	9,4189
c :	6,8827
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume de cellule (10^6 pm^3):	528,80

D'après l'analyse des pics du diffractogramme de la figure IV.7, on remarque que l'intensité de diffraction est plus importante dans la combinaison PC/10%HAP que dans Pc/5%HAP.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.5 : Caractérisation des Pc à 20%HAP :

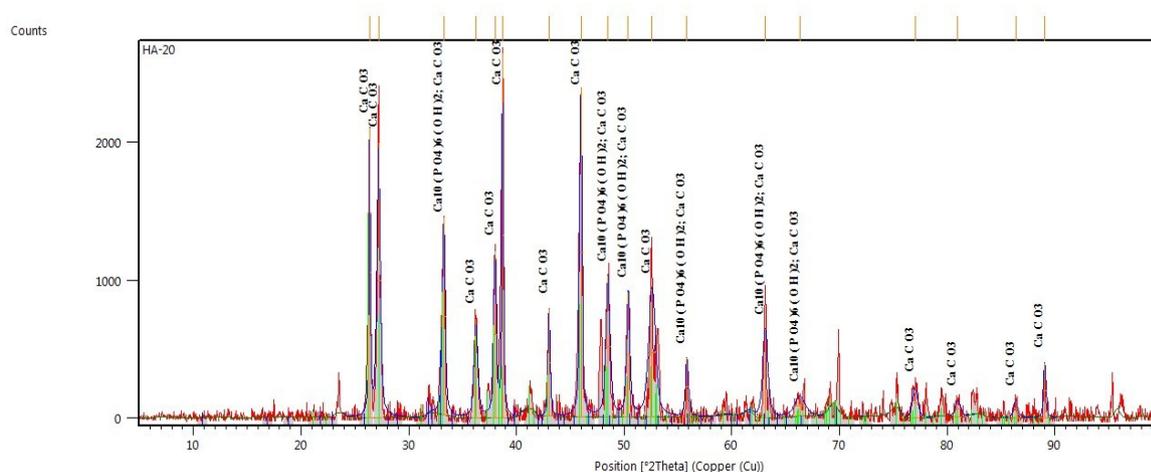


Figure IV.5 : diffractogramme des poudres de cauris combinées à l'hydroxyapatite Pc 20%HAP

- Paramètres de la caractérisation DRX des Pc à 20%HAP :

- Poudre de cauris :

Nom et formule

Code de référence: 00-041-1475
Nom du minéral: Aragonite
Nom du composé: Calcium Carbonate
Formule empirique: CCaO_3
Formule chimique: CaCO_3

Paramètres cristallographiques

Système cristallin : Orthorhombic
Groupe d'espaces: Pmcn
Nombre des groupes d'espaces: 62
a: 4,9623
b: 7,9680
c: 5,7439
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Densité calculée (g/cm^3): 2,93
Densité mesurée (g/cm^3): 2,95
Volume de cellule (10^6 pm^3): 227,11

- Hydroxyapatite :

Nom et formule

Code de référence: 00-054-0022

Chapitre IV : Résultats et discussions

Nom du composé: Hydroxyde de Phosphate de Calcium
Formule empirique: $\text{Ca}_{10}\text{H}_2\text{O}_{26}\text{P}_6$
Formule chimique: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Paramètres cristallographiques :

Système cristallin: Hexagonal

Groupe d'espaces: P63/m

Nombre de groupes d'espaces: 176

a: 9,4189

b : 9,4189

c : 6,8827

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Volume de cellule (10^6 pm^3): 528,80

IV.6 Superposition de spectres des différentes compositions :

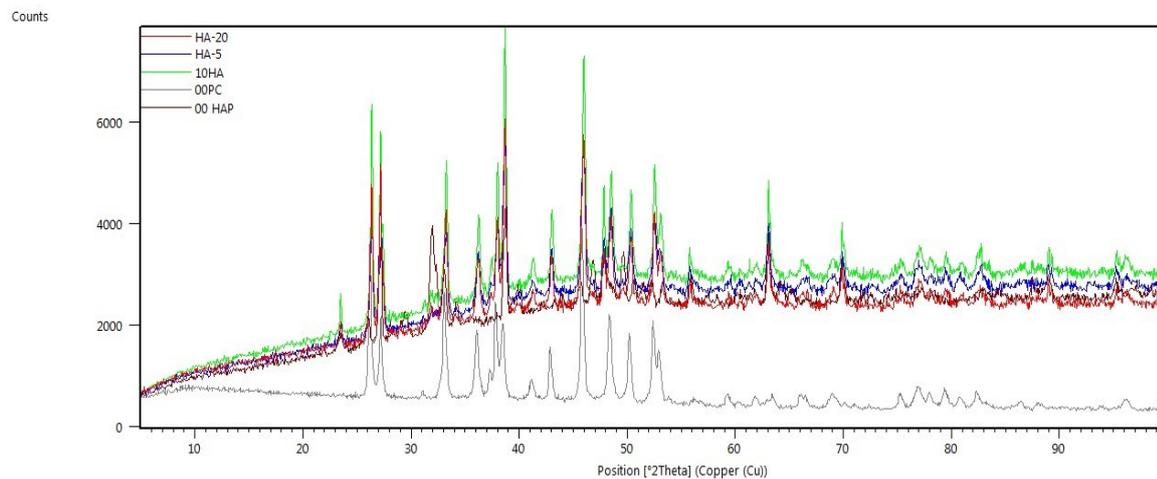


Figure IV.6: Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X des différentes compositions Pc-HAP.

Chapitre IV : Résultats et discussions

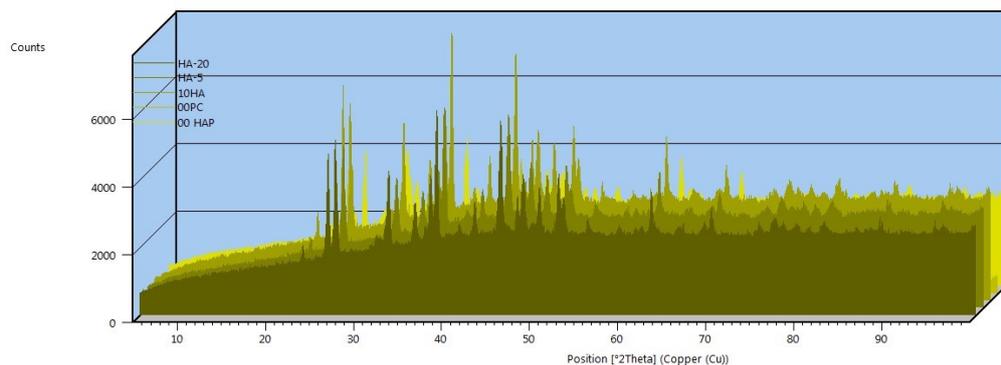


Figure IV.7 : Représentation 3D de la superposition des différents diagrammes de diffraction obtenus.

D'après l'analyse des différents diagrammes de diffraction aux rayons X et les différents paramètres cristallographiques obtenus, on constate que les poudres de cauris issues de coquillages naturels, combinés à l'hydroxyapatite à différentes composition, gardent leur stabilité après le processus de compression à froid suivi d'un traitement thermique (frittage) à haute température.

D'un autre coté la combinaison optimale qui nous donne une meilleure intensité de diffraction est la poudre de cauri à 10% d'hydroxyapatite. Cela peut trouver comme explication une meilleure densification pour cette combinaison [41].