

50376
1992
39

62 207

50376
1992
39

N°d'ordre 857

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

Spécialité : SPECTROCHIMIE

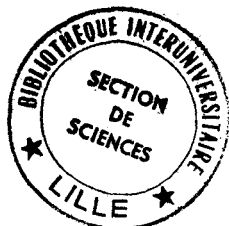
par

Bruno DEFFONTAINES

ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DE LA FAISABILITÉ POUR LA RÉALISATION DE REVETEMENTS CÉRAMIQUES PHOSPHATÉS MULTICOMPOSANTS SUR ALLIAGE DE TITANE UTILISÉ EN GÉNIE BIOMÉDICAL

Soutenue le 22 Janvier 1992 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM	R.PERRIN	Président
	M.BRIDOUX	Rapporteur
	A.MONTENERO	Rapporteur
	F.GAMBIER	Rapporteur
	P.VAST	Examineur
	B.DUQUET	Membre invité



Cette étude a été supportée par la société ASTEL : fabricant d'implants orthopédiques dans le cadre d'une convention CIFRE

J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs G.DELEMAZURE et C.GARRE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail; Je leur exprime ma plus vive reconnaissance

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie appliquée, de l'université des Sciences et Technologies de Lille que dirige Monsieur le Professeur P.VAST

Je remercie Monsieur le Professeur P.VAST de m'avoir accueilli dans son laboratoire et je lui suis infiniment reconnaissant de la formation scientifique dont il m'a fait bénéficier.

Monsieur le Professeur M.BRIDOUX du laboratoire de spectroscopie infra rouge et Raman (LASIR), responsable de la formation doctorale en Spectrochimie, me fait beaucoup d'honneur en acceptant de juger ce mémoire. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de mon plus grand respect.

Je remercie également Monsieur le Professeur A.MONTENERRO de l'université de Parme (Italie), d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'il soit assuré de ma profonde considération.

Je tiens également à remercier Monsieur F.GAMBIER Directeur de recherches au Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique (CRIBC) à Mons de m'avoir accueilli et d'accepter de juger ce travail. Qu'il soit assuré de ma plus vive reconnaissance.

Monsieur le Professeur R.PERRIN de l'université Claude Bernard (Lyon) me fait beaucoup d'honneur en acceptant de juger ce mémoire. Je le prie de trouver ici l'expression de mon plus profond respect.

J'adresse mes remerciements à Monsieur B.DUQUET, ingénieur en recherche développement de la société ASTEL, d'avoir examiné ce travail et de participer au Jury.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur CORSET Directeur du LASIR et Madame DELE du LASIR pour sa bienveillante aide technique en microsonde Raman

Je remercie également Monsieur le Professeur BONNELLE Directeur du laboratoire de catalyse, Monsieur le Professeur GRIMBELOT et Monsieur GENGEMBRE pour m'avoir fait bénéficier de leur expérience en XPS ainsi que Monsieur HAISSI pour sa collaboration technique en RPE.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur LEROY, Directeur du Laboratoire de physicochimie du solide, Monsieur LE MAGUER pour sa collaboration technique en microsonde de Castaing.

Je remercie également Monsieur TISSIER de L'Institut National de la Recherche Agronomique pour sa collaboration technique en EDS

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur IOST de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers pour son expérience en métallurgie ainsi que Mademoiselle DUFRESNES pour sa collaboration technique

Qu'ils soient assurés de ma plus vive reconnaissance.

Qu'il me soit permis de remercier Messieurs RICHIEZ et GAMBIER de m'avoir accueilli au Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique (CRIBC) à Mons. Je remercie tout particulièrement Monsieur P.DESCAMPS pour son aide précieuse sur la mise en œuvre des essais mécaniques ainsi que Monsieur J.C.MOULIN pour son aide technique.

Que tous les membres du laboratoire soient assurés du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux. Je remercie plus particulièrement Madame N.COQUEMAN et Monsieur E.DEMOLLE pour l'aide technique qu'ils m'ont procurée.

Je ne saurai oublier de remercier Madame Sainléger qui s'est chargée de l'impression de ce manuscrit.

SOMMAIRE

PREAMBULE: BIOMATERIAUX POUR PROTHESE DE HANCHE

- Description de la hanche
- Os et matériaux

INTRODUCTION

I. RAPPELS SUR LA LIAISON CERAMIQUE-METAL

- I.1- Rappels
- I.2- Solutions actuelles

II. TITANE ET ALLIAGES DE TITANE

Introduction

- II.1- Le titane et ses alliages
- II.2- Préparation des surfaces de titane et de ses alliages

Conclusion

III. UTILISATION DES PHOSPHATES CONDENSES COMME PRECURSEURS DE VERRES

Introduction

LES COACERVATS DE POLYPHOSPHATES

- III.1- Rappels
- III.2- Préparation des coacervats de polyphosphates
- III.3- Etude thermostructurale des précurseurs de verres
 - III.3.α- Etude du comportement à basse température
 - Analyse thermogravimétrique

- Spectroscopie infra rouge
- Analyse enthalpique différentielle et mesure de la variation de Cp
- Mesures de la variation des constantes diélectriques
- Discussion

III.3.β- Etude haute température

- Etude par analyse thermique
- Spectroscopie infra rouge et Raman
- Discussion
- Caractérisation des espèces cristallines intermédiaires

III.4 - Modélisation de la corrosion des verres phosphatés

- Rappels sur les gels

IV:ELABORATION ET CARACTERISATION DE CERAMIQUES MULTICOMPOSANTS

Introduction

IV.1- REACTIVITE METAPHOSPHATE DE SODIUM - ANATASE

- Analyse thermique
- Diffraction des rayons X et spectroscopie infra rouge
- Discussion

IV.2 REACTIVITE DES COACERVATS DE POLYPHOSPHATES - ANATASE

- Analyse thermique
- Spectroscopie infra rouge
- Diffraction X
- Adaptation des coefficients de dilatation

IV.3 CARACTERISATION MECANIQUE DES MATERIAUX OBTENUS

- Préparation des éprouvettes
- Mesures du module d'élasticité et de la charge de rupture
- Conclusion

V. REALISATION ET ETUDE DE REVETEMENT CERAMIQUE SUR TITANE ET ALLIAGE

Introduction

V.1 ETUDE INTERACTION METAPHOSPHATE DE SODIUM - TITANE

- Etude par XPS
- Etude en microsonde Raman
- Etude par microsonde de Castaing
- Caractérisation du titane III(RPE) et Phosphine
- Test de biocompatibilité

V.2 REALISATION DE REVÊTEMENTS PHOSPHATES SUR ALLIAGE TITANE

- Procédure expérimentale
- Analyse par sonde électronique
- Dilatométrie

V.3 CARACTERISATION MECANIQUE

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

**PRÉAMBULE : BIOMATÉRIAUX POUR
PROTHESE DE HANCHE**

PREAMBULE : BIOMATÉRIAU POUR PROTHESE DE HANCHE

La chirurgie orthopédique ainsi que la neurochirurgie, la chirurgie plastique et l'odontostomatologie utilisent de façon croissante des substituts osseux [86j]. Les greffes autologues (prélevées directement sur le patient) assurent la meilleure garantie de réussite au niveau de la tolérance, de la dégradation, de l'adhésion. Cependant, les complications liées à la fois au prélèvement et à la difficulté de trouver des sources massives de greffons ont conduit les chirurgiens à rechercher des produits synthétiques capables de remplir les fonctions de greffe. Par ailleurs dans certains domaines, et plus particulièrement en traumatologie, les substituts osseux doivent remplir des fonctions précises complémentaires. En effet le comblement d'une lésion osseuse exige du matériau une certaine stabilité dans le temps pour être recolonisée et pour être éventuellement substituée par un néo-os. La mise au point d'un biomatériel (ensemble de matériaux qui, associés, présenteront des propriétés utilisables en génie biomédical) ne peut se concevoir sans la confrontation de plusieurs disciplines complémentaires que nous avons résumée sur la figure 1. Il s'agit donc de trouver la combinaison de matériaux capables de répondre aux impératifs de la science des matériaux ainsi qu'aux exigences de l'application particulière en génie biomédical [86l].

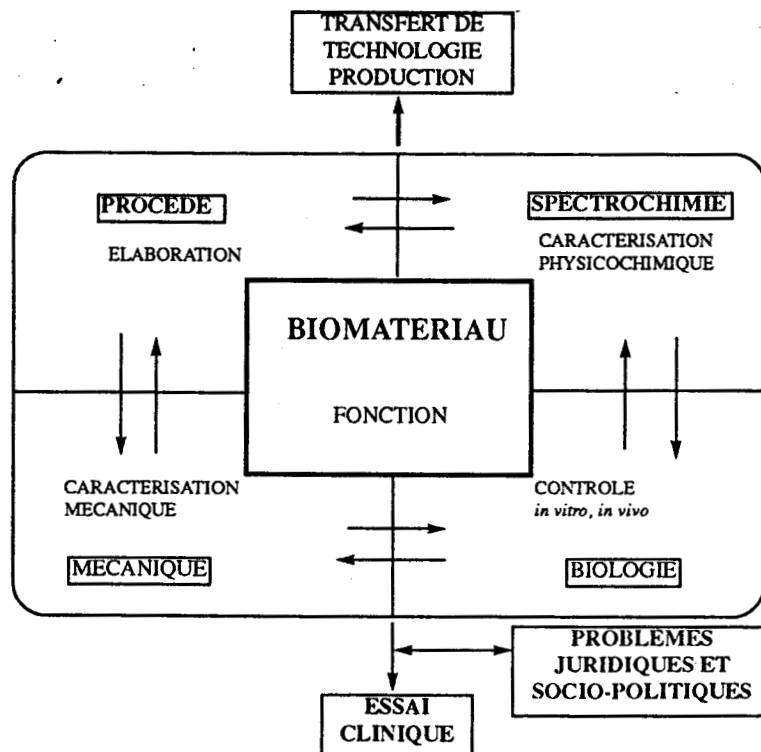


Fig1: Représentation des différentes composantes intervenant dans l'élaboration d'un biomatériel et/ou biomatériel

Dans le cas de l'arthroplastie de la hanche, le matériel orthopédique est un système complexe spécifique. Il doit à la fois remplir une fonction biologique très proche de celle demandée au matériau de comblement mais aussi une fonction mécanique immédiate. Ce préambule non exhaustif présente les différents points à prendre en compte lors de l'élaboration d'un biomatériau pour prothèse de hanche

DESCRIPTION DE LA HANCHE

L'entité fonctionnelle de la hanche constitue une des articulations essentielles de notre squelette (l'homme fut d'abord erectus avant d'être sapiens). L'articulation de la hanche a un double rôle statique et dynamique [J]. En effet on peut décrire cette articulation comme une rotule ayant une mobilité importante dans les trois directions de l'espace associée au système musculaire le plus puissant de l'organisme. Cependant cet instrument, issu du processus évolutif et présentant des possibilités fonctionnelles importantes, aura une pathologie riche. On définira l'équilibre biomécanique comme étant le rapport harmonieux entre les formes, les structures des pièces du squelette et les forces qui s'exercent sur elles afin de remplir les deux fonctions principales que sont la statique et la motricité. La pose d'une prothèse devra donc préserver cet équilibre. Néanmoins, elle modifie considérablement la répartition des contraintes et entraîne alors un remodelage osseux important: l'os croît au niveau des zones de contraintes maximales. Par exemple, des études [80c,81c] ont montré que l'os se polarise sous l'effet de contraintes mécaniques; la liaison organique - inorganique est responsable de ce phénomène de piézo-électricité. A titre d'exemple la figure 2 présente des raisons mécaniques impliquées dans l'échec d'une prothèse totale de hanche cimentée.

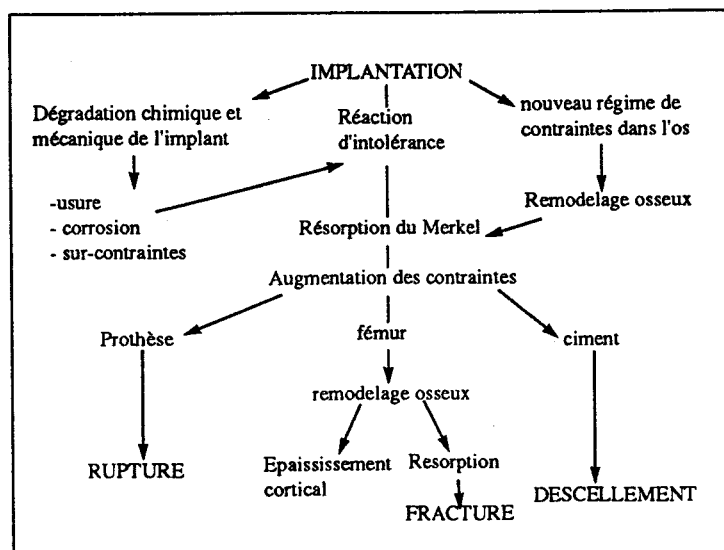


Fig 2 : Ensemble des sollicitations rencontrées dans l'échec d'une prothèse totale de hanche cimentée d'après Meunier

OS ET MATÉRIAUX

Nous présenterons un bref aperçu de la nature de l'os afin de mieux cerner la démarche entreprise dans la suite de l'exposé.

De nombreux travaux [D,81d,80d,86o,91c] sur la nature de l'os ont révélé la complexité chimique de ce composite vivant. L'analyse structurale montre que l'os est essentiellement composé de phosphates de calcium de nature apatitique liés à une matrice organique: le collagène. De plus, lorsque l'on regarde plus précisément l'aspect déprotéinisé de l'os, la matrice inorganique se présente avec une porosité très importante de l'ordre de 100 à 400 μ m. Ceci explique l'emploi, comme biomatériau, de structures poreuses relativement proches qui se rencontrent, par exemple, dans des squelettes madréporiques formés de carbonate de calcium (le corail).

Ces propriétés ont induit deux axes de recherches sur les substituts osseux: le "mimétisme chimique" avec les phosphates de calcium [D,F,89j] et l'obtention de matériaux poreux [89k]. Les caractéristiques pour qualifier un matériau en fonction de sa biocompatibilité [89i,86a,87q] sont présentées dans le tableau 1. Nous les reprendrons dans la suite de

La prothèse totale de hanche de Charnley [J] donna l'essor à tout ce secteur de la chirurgie orthopédique reste malgré tout la référence. La figure 3 présente un modèle de prothèse qui découle des principales caractéristiques définies par Charnley.



Fig 3 : Photo représentant une prothèse totale de hanche ASTEL type HN

Actuellement, pour répondre à la plupart des cas cliniques qui se présentent, deux concepts sont retenus: la prothèse totale de hanche cimentée et celle non cimentée. Un des critères importants sinon le plus important est la capacité du patient à refaire de l'os. En effet, le choix du chirurgien est de trouver le meilleur compromis entre le confort et l'espérance de vie du patient avec le type de prothèse (la durée moyenne de ce type d'implant varie de dix à quinze ans).

Nous présentons sur la figure 4 les solutions retenues dans la chirurgie de la hanche pour améliorer les biomatériels. Les formes associant les propriétés mécaniques, les études de fonctionnalisation des surfaces des implants [85k,91i,87p] ainsi que l'amélioration du couple tribologique de la cupule polyéthylène-tête fémorale [91d] constituent les principaux axes de recherche sur la prothèse totale de hanche.

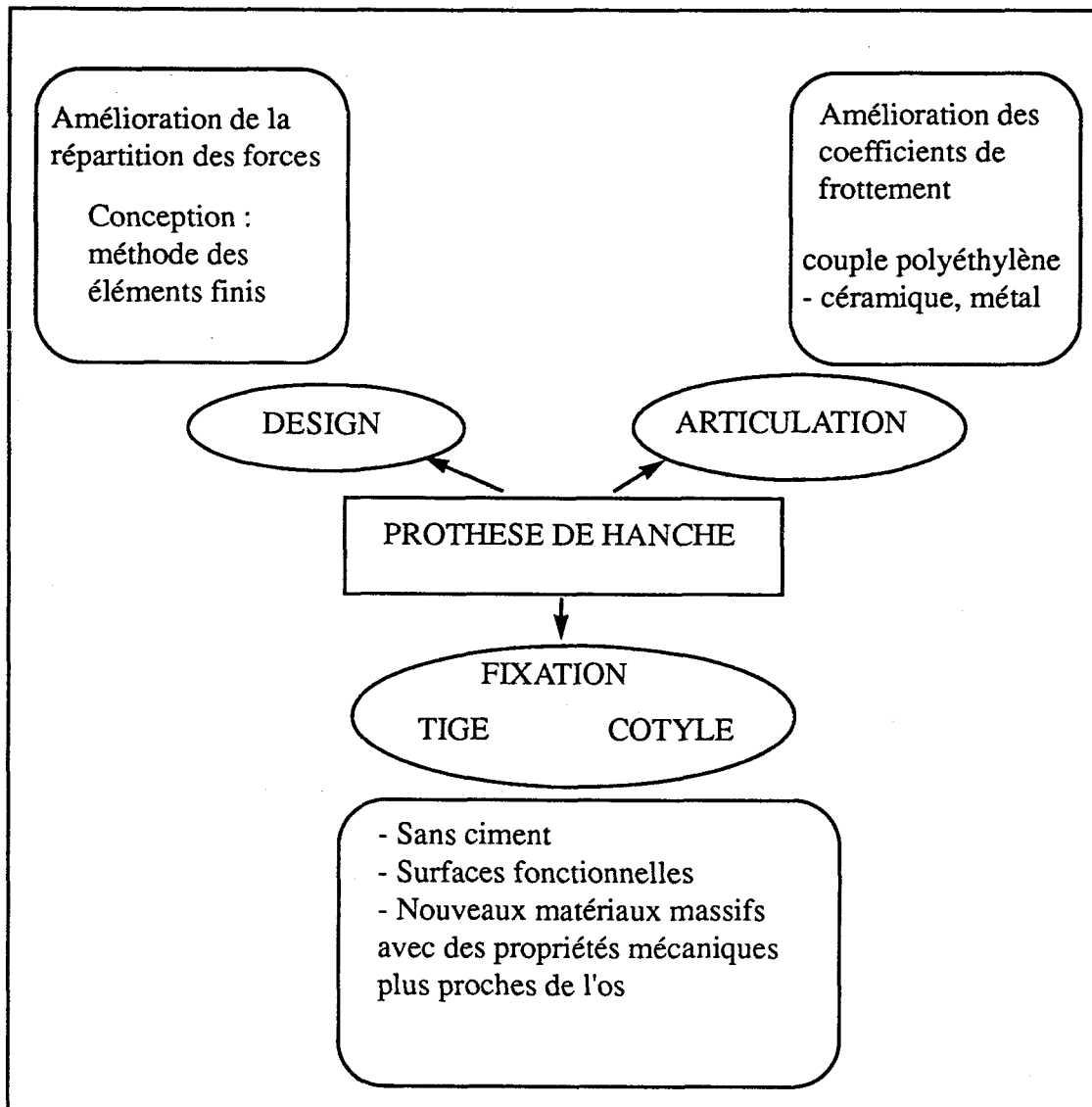


Fig 4 : Principaux axes de recherche pour l'amélioration des implants destinés à l'arthroplastie totale de la hanche

INTRODUCTION

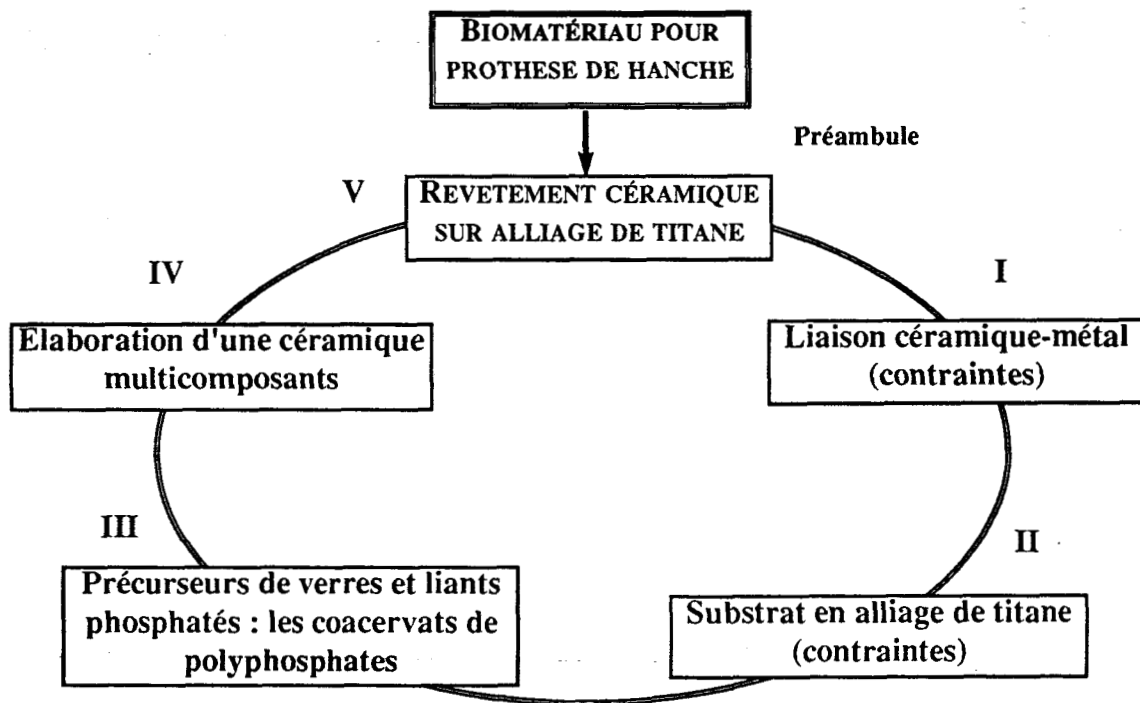
Les biomatériaux sont des matériaux étrangers au receveur, d'origine naturelle ou artificielle, implantés dans un organisme vivant pour restaurer la morphologie et la fonction de tissus ou d'organes altérés par des traumatismes. Historiquement, on recherchait au début des matériaux possédant des propriétés mécaniques appropriées et n'entraînant pas de réactions biologiques catastrophiques. Aujourd'hui, la biocompatibilité se définit non plus seulement comme l'absence de réactions néfastes mais par le contrôle des réactions de l'organisme à un biomatériau pendant toute la durée de son implantation.

La progression de la demande pour l'ensemble des biomatériaux est de l'ordre de 10%/an et leur marché pourrait représenter quatorze milliards de dollars en 1993 au niveau mondial d'où un intérêt industriel particulier. Les problèmes qu'ils posent se situent au carrefour des sciences de la vie et des sciences de l'ingénieur.

Ce travail, réalisé dans le cadre d'une demande industrielle datant de trois ans, essaie de répondre à l'attente d'un certain nombre de chirurgiens sur l'utilisation de revêtements céramiques sur prothèse en alliage titane. C'est pourquoi, le cahier des charges, à l'origine de ce travail de faisabilité demande d'obtenir un revêtement d'épaisseur moyenne de l'ordre de 300 μm avec une porosité de 100 à 200 μm résistant à une décohésion entre le métal et la céramique connue pour ses effets néfastes. En effet, l'introduction de biomatériaux dans l'organisme met en contact notre environnement interne avec des substances étrangères qui vont être amenées à travailler sous contraintes biologiques et mécaniques. Il nous a donc fallu intervenir au niveau de la conception d'un biomatériel orthopédique (combinaison de plusieurs biomatériaux) afin qu'il réponde à ce cahier des charges usuelles concernant les revêtements sur tige fémorale de prothèse de hanche.

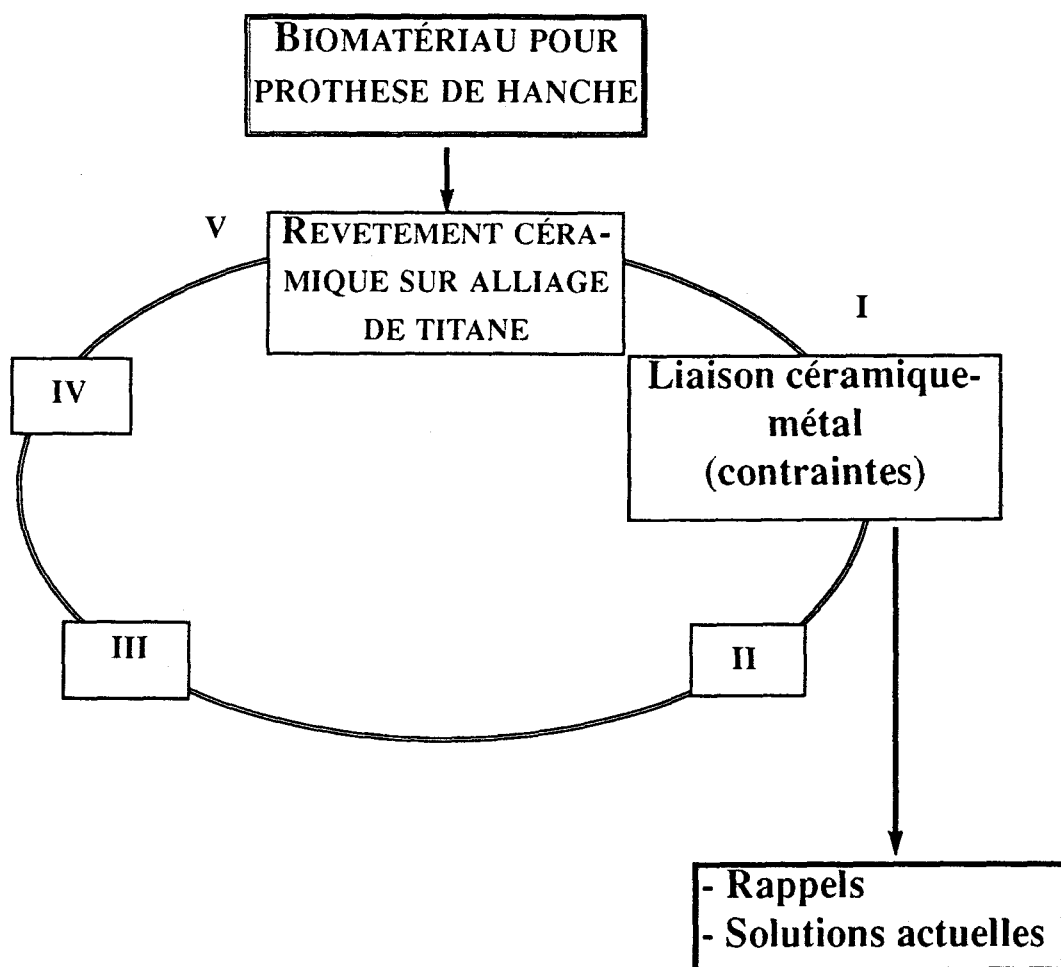
Ce cahier des charges, apparemment simple, nécessite pour sa réalisation la mise en œuvre de travaux dans un cadre pluridisciplinaire afin qu'il réponde aux exigences médicales mais aussi aux impératifs industriels prévoyant un transfert technologique.

L'étude d'une telle faisabilité requiert une stratégie de travail faisant intervenir de nombreuses techniques et procédés ainsi que la confrontation permanente des résultats. De ce fait, nous avons présenté ce manuscrit en essayant de classer les différentes étapes nécessaires pour la compréhension de ce travail. Le schéma ci-après résume notre plan en montrant en particulier l'impossibilité de se spécialiser pour être efficace. Bien entendu, nous avons privilégié l'aspect physicochimique de ce travail.



Ainsi les chapitres I et II, essentiellement bibliographiques, situent les contraintes qui nous sont imposées pour l'élaboration de revêtements céramiques sur alliage de titane. Elles nous ont conduit à développer des précurseurs de verres phosphatés, et le chapitre III porte donc sur l'étude physicochimique de ces précurseurs utilisables comme liants de céramiques. L'optimisation des paramètres liés à la céramisation en couche épaisse (de l'ordre de 300 +/- 200 μm) sur métal nous ont conduit à étudier, au chapitre IV, une céramique multicomposants. Enfin, la réalisation de revêtements et leur caractérisation physicochimique et mécanique font l'objet du chapitre V.

CHAPITRE I : RAPPELS SUR LA LIAISON CÉRAMIQUE - MÉTAL



I.1. RAPPELS SUR LA LIAISON CÉRAMIQUE - MÉTAL

La céramisation de surfaces métalliques est étudiée depuis longtemps afin de répondre à des sollicitations fonctionnelles de plus en plus variées. Ainsi le concept de "multimatériaux" s'impose au détriment du choix traditionnel d'un monomatériau. De manière générale, la réalisation de revêtement fait appel à plusieurs types de procédé à savoir: la préparation du précurseur, la méthode de revêtement et enfin le traitement thermique associé ou non au dépôt de la céramique ou de son précurseur.

La céramisation en couches épaisses de métaux est obtenue principalement par émaillage et projection. L'émaillage est un procédé très ancien qui consiste à revêtir une surface métallique d'un composé minéral fortement vitrifiable. La pièce revêtue par un précurseur subit alors un traitement thermique pour assurer vitrification, cristallisation et adhésion au substrat (FigI.1).

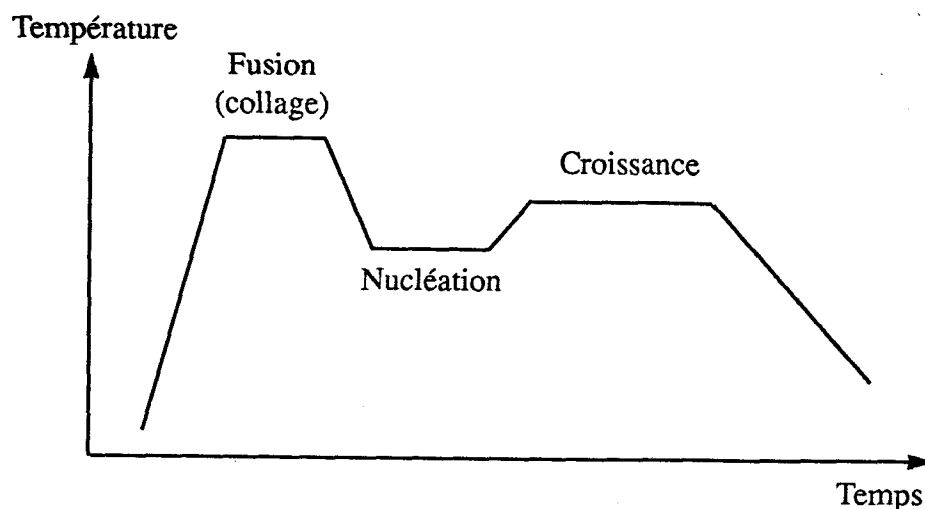


Fig I.1: Traitement thermique classique dans le cas d'émaillage

Le procédé de chargement par projection, quant à lui, est plus récent et, comme nous le verrons, constitue une des méthodes de choix pour obtenir des revêtements céramiques.

Néanmoins, le problème de l'adhésion de deux corps de nature différente requiert la connaissance des mécanismes des réactions interfaciales. Pour cela il faut maîtriser la physicochimie, la thermodynamique, l'état structural et la géométrie des surfaces et interfaces. En effet la jonction céramique métal engendre des contraintes interfaciales en raison des différences de propriétés des deux corps [79c,79d].

De manière générale, on peut dire que les phénomènes d'adhésion dépendent de la création de liaisons fortes, de processus interfaciaux avec réactions d'interdiffusion à l'interface et enfin de liaisons d'origine mécanique. La formation de liaisons fortes passe par l'obtention de phases intermédiaires plus ou moins organisées au sein de l'interface qui vont accroître l'énergie d'adhésion. Ces liaisons concernent l'anion de la céramique et le cation métallique. Elles génèrent des processus où les réactions entre oxydes peuvent se produire et donner des phases intermétalliques et formation d'oxydes mixtes. L'aspect chimique d'une liaison céramique métal est un phénomène complexe provenant de la variété de composition issue de la différence de liaisons et de structures [89g,90d,90c] (FigI.2).

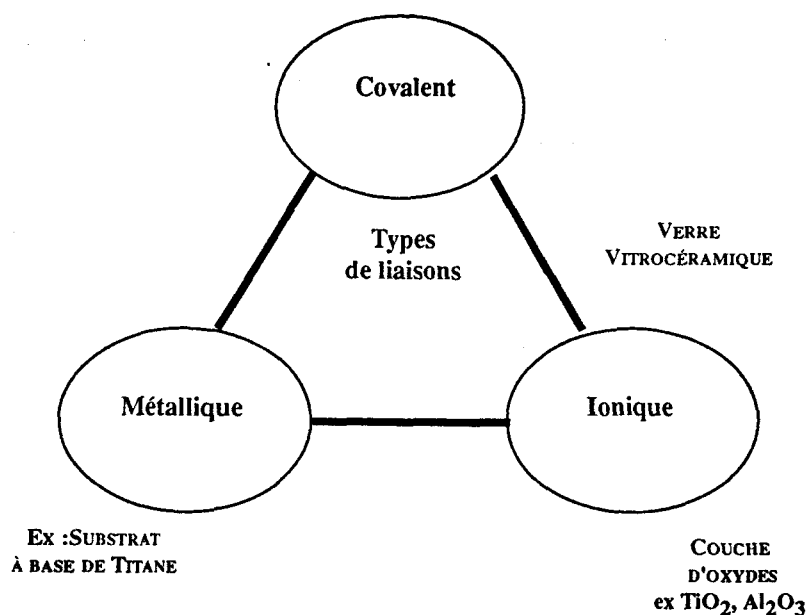


Fig I.2 : Différents types de liaisons engagées dans la réalisation de revêtements de nature vitrocéramique sur substrat métallique

Deux principes peuvent être dégagés pour réaliser une jonction céramique - métal:

- Le premier est de former à l'interface une phase liante entre le substrat et le revêtement. On peut représenter les phases liantes avec les trois modèles de Pask [87i] (Fig I.3).

Dans la pratique, la présence d'une couche saturée d'oxydes permet la formation d'une structure électronique à travers l'interface et ainsi la création d'une liaison chimique.

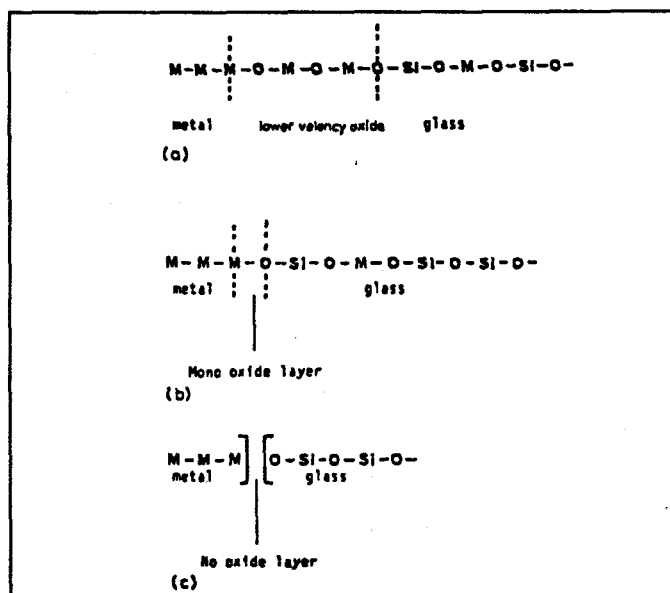


Fig I.5: Représentation schématique des liaisons verre-métal selon les modèles de J.A.Pask

Dans le premier cas (A) l'oxyde n'est pas dissout et la jonction va dépendre des propriétés de cette couche. Une partie de la couche d'oxydes est dissoute dans le cas suivant (B) et il ne reste qu'une couche monomoléculaire. Les propriétés du revêtement seront liées au gradient de concentration des espèces issues de la diffusion dans le verre. Enfin, dans le troisième cas (C), l'interface n'est pas saturée en oxydes et la liaison va dépendre des forces de type Van der Waals.

- Le deuxième point est la bonne adaptation des coefficients de dilatation [89m,L] qui est nécessaire afin de ne pas entraîner la formation de zones de contraintes lors du traitement thermique. De plus la formation de microstructures modifie aussi le régime des contraintes à l'interface qui peuvent initier la propagation de fissures. Un des facteurs important pour la réalisation de liaison céramique-métal va donc être la capacité de ce système à relâcher les contraintes interfaciales. L'initiation de fissures dépend des facteurs liés au travail d'adhérence mais aussi à la concentration locale de contraintes en relation avec la densité des défauts.

L'étude de la mouillabilité entre les différentes phases en présence, et donc la connaissance de leurs énergies superficielles, est souvent retenue pour comprendre le problème des jonctions céramiques - métal qu'il s'agisse de revêtement, de la formation de cermet ou de composites. Dans des systèmes métal-oxyde ionocovalents, la distinction est faite entre les systèmes réactifs caractérisés par la formation de phases entre les deux phases volumiques et les systèmes non réactifs dans lesquels la structure de l'interface n'est pas changée par réaction chimique entre le substrat et le revêtement. En terme de mouillabilité (FigI.4), l'angle de contact θ défini par la relation de Dupré [87h,60a] caractérise les systèmes dits réactifs par un angle inférieur à 90° .

Si la notion de mouillabilité permet d'exclure des systèmes incompatibles entre eux ; sur le

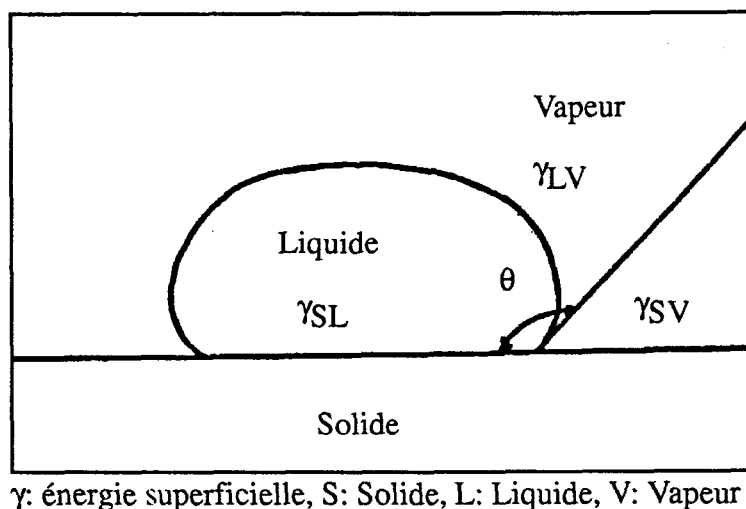


Fig I.4: Equilibre d'un liquide sur un solide en présence d'une vapeur

plan pratique, la mesure des énergies de surface n'est pas aisée dans le cas de systèmes réactifs où de nouvelles espèces interviennent. Ces phases intermédiaires vont alors jouer un rôle prépondérant et modifier les énergies de surface; la tenue de la jonction céramique - métal va plus directement dépendre des caractéristiques de ces espèces.

I.2. SOLUTIONS ACTUELLES DANS LE CAS DES TIGES FÉMORALES DE PROTHESE

Le cahier des charges pour un revêtement biocompatible de nature céramique doit comprendre les points suivants :

- il faut réaliser le dépôt d'une couche homogène de céramique, de composition chimique et de structure physique permettant une liaison physique voire chimique avec l'os
- l'adhésion / cohésion de la céramique doit avoir des valeurs de résistance mécanique supérieures aux contraintes prévisibles à l'interface os /implant
- le procédé de dépôt ne doit pas altérer les propriétés intrinsèques de la matière structurale de l'implant
- le revêtement doit conserver ses propriétés lorsqu'il est soumis aux conditions rencontrées in vivo qu'elles soient de natures physiques, mécaniques et biologiques.

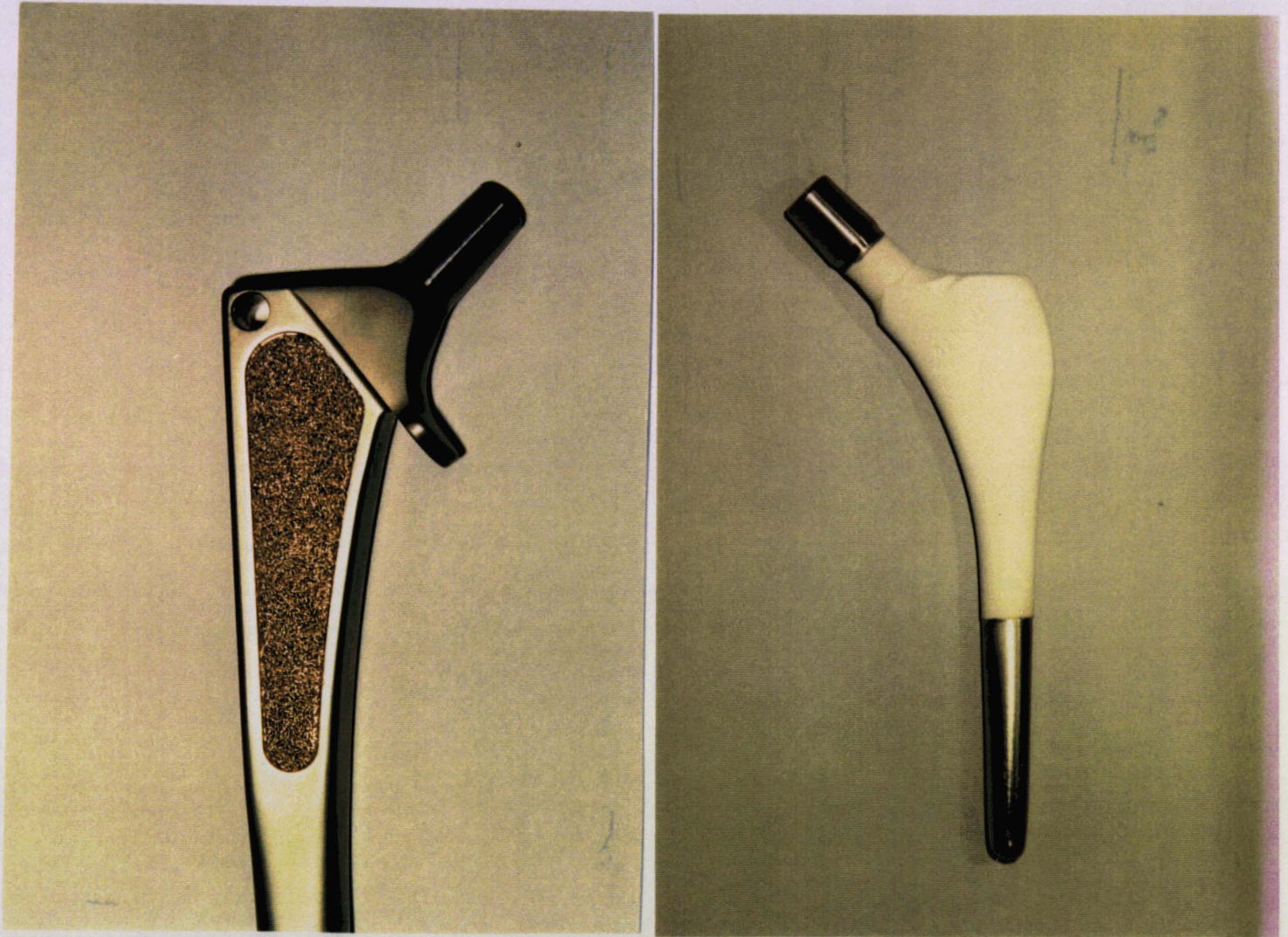
Pratiquement, on peut dégager deux tendances quant à la recherche dans le domaine de la fonctionnalisation des surfaces de tige fémorale non cimentée de prothèse de hanche (FigI.5):

- les revêtements de particules frittées métalliques (billes, fibres de titane ...) [79e,871];
- les revêtements de céramiques (Hydroxyapatite, alumine ...)[87p].

La modification de surface par grenailage, oxydation peut être retenue comme une troisième voie. Cependant elle apparaît plus souvent dans le cas des prothèses cimentées ou comme une étape préparatoire dans la plupart des mises en œuvre de revêtements.

Ces deux approches peuvent être discutées suivant des critères biologiques. Ils conduisent à qualifier l'ostéogénèse par rapport à des résultats histologiques et mécaniques.

Les revêtements métalliques présentent une très bonne tenue mécanique et la colonisation des pores permet de créer une interface os /implant par liaison mécanique très résistante. Cependant, la juxtaposition d'éléments de nature chimique aussi différents ne permet pas de liaison chimique. Les revêtements céramiques présentent l'avantage de former avec l'os un verrouillage physicochimique.



Revêtement par des fibres de titane

Revêtement de céramiques obtenu
par projection plasma

Fig 1.5 : Tiges fémorales fonctionnalisées de prothèse de hanche

La réalisation de surfaces céramiques sur métal est actuellement un domaine en pleine expansion. Compte tenu du cahier des charges requis pour les biomatériaux, de nombreuses équipes ont travaillé sur les revêtements de phosphate de calcium et en particulier d'hydroxyapatite. La technique la plus employée est la projection plasma. Très utilisée dans le rechargement de céramiques thermomécaniques, un transfert de technologie s'est opéré vers les céramiques d'intérêt biologique.

Cette technique de revêtement présente des avantages incontestables quant à la mise en œuvre. Nous décrivons succinctement le principe de la torche plasma et le comportement des poudres lors de l'impact sur la substrat (Fig I.6).

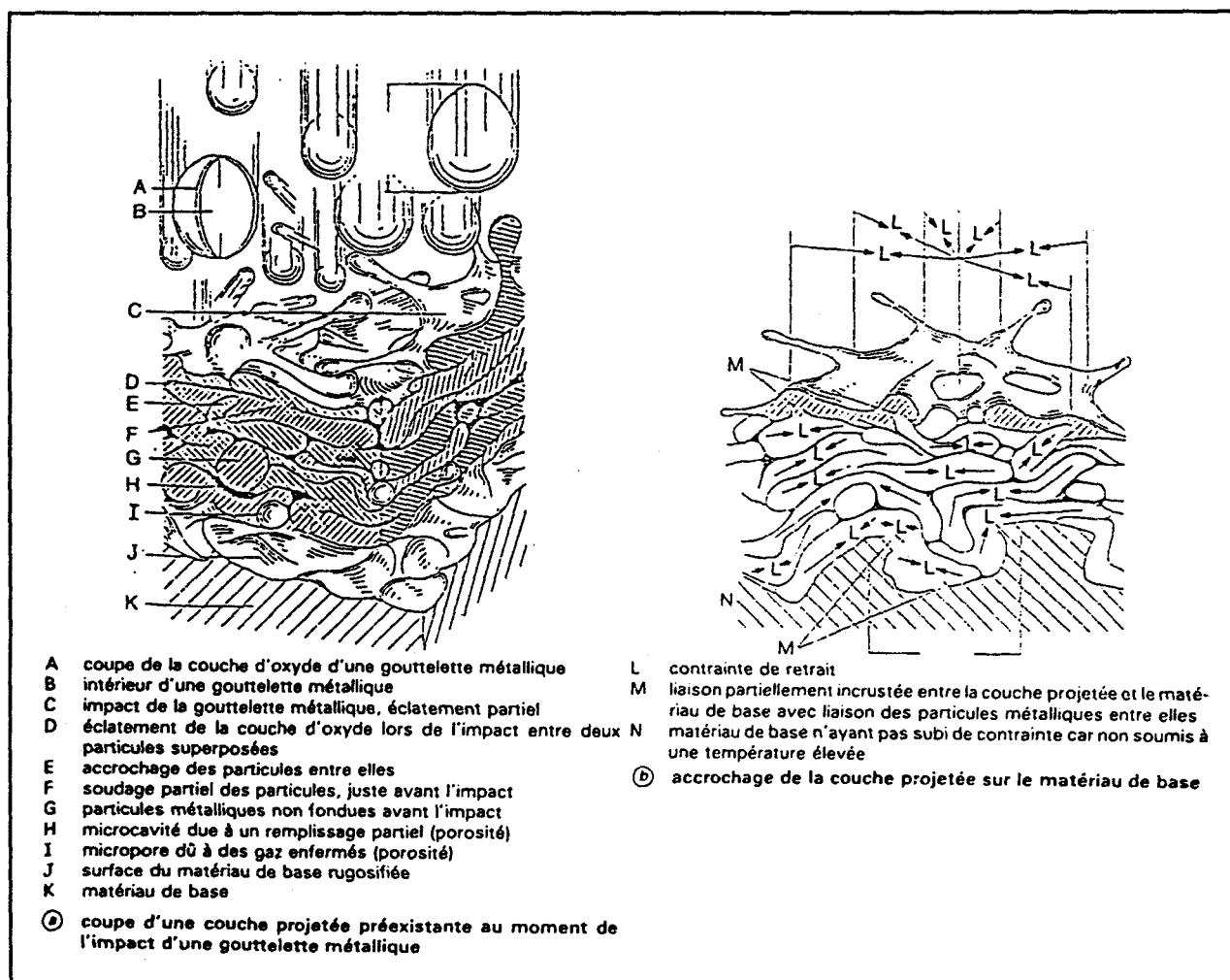


Fig I.6: Représentation schématique de revêtements obtenus après projection assistée par plasma

Pour réaliser la fusion et l'accélération des particules de céramiques, un gaz inerte (en général l'argon) est ionisé par le passage dans un arc électrique à courant continu, obtenu entre deux électrodes. On obtient ainsi un plasma constitué d'atomes ionisés et d'électrons à un niveau énergétique très élevé dont la température est comprise entre 15000 et 25000°C. Ce nuage est concentré et orienté par une tuyère faisant office d'anode et refroidie par circulation d'eau. La poudre de céramiques est injectée dans le plasma où les particules sont fondues et propulsées sur le substrat. L'intérêt du rechargement plasma réside, par rapport à ceux par flamme ou par détonation, d'une part dans la meilleure fusion des particules et leur grande énergie cinétique, d'autre part dans l'absence de contamination et d'oxydation par les gaz. Cependant, reste la difficulté de la mise au point et la reproductibilité pour réaliser un revêtement donné. La diversité et le nombre de variables qui affecteront la qualité finale du dépôt peuvent être regroupées en deux catégories qui sont les réglages de l'équipement de projection et les qualités des matériaux précurseurs du revêtement.

La liaison obtenue est de type mécanique et présente une tenue à l'arrachement de l'ordre de 15 à 25MPa. L'impaction des gouttelettes élémentaires sur la surface préalablement sablée du substrat assure l'adhésion de la couche de céramique au substrat. La qualité de la liaison céramique substrat dépend entre autres de la préparation de la surface. Des études sont aussi engagées dans les revêtements multicouches pour améliorer la tenue mécanique par création de liaisons chimiques ou absorber des déformations dues aux contraintes résiduelles en jouant le rôle d'amortisseur. Dans le cas particulier des revêtements de céramiques bioactives sur alliage de titane, aucun traitement thermique ne suit l'opération de projection. Il n'y a donc pas de relâchement des contraintes résiduelles ni d'opération de frittage supplémentaire susceptible de créer des véritables liaisons chimiques entre la céramique et le substrat. Ceci est dû à la mauvaise tenue du titane aux traitements thermiques.

Le mécanisme intervenant lors des projections, détermine la structure feuilletée du dépôt . Les gouttelettes subissent une trempe à des vitesses de l'ordre de 10^6 °C/sec. Ce phénomène va fixer des structures cristallines, mais également amorphes, compte tenu que l'arrangement cristallin normal n'a pas pas le temps de s'opérer.

La qualité de l'adhésion de la couche de céramique et la résistance globale de la liaison os/implant peuvent donc être compromises par plusieurs facteurs:

- l'adhésion de la céramique sur le métal ou même la cohésion de la céramique peuvent être déficientes par la présence de porosité excessive;
- le traitement peut altérer le substrat en surface ou en profondeur soit par des modifications de phase ou par contamination;
- le procédé de dépôt peut modifier la nature chimique et cristalline de la céramique.

Il apparaît donc que les revêtements métalliques (grillage de fibres ou billes) et céramiques (hydroxyapatite) obtenues par projection plasma présentent indubitablement chacun des avantages; le premier grâce à sa macroporosité et l'autre par son "mimétisme chimique". Cependant ils présentent tous deux des carences qu'il faut améliorer: la nature de la liaison os/implant pour les dépôts métalliques et l'adhésion céramique/métal pour les revêtements céramiques [91g].

D'autres procédés de céramisation d'implant sont à l'étude et en particulier celui consistant en un frittage d'un revêtement de phosphate de calcium obtenu par électrodéposition [84c] ou par réaction électrolytique [91i]. Dans le cas de l'électrodéposition, cette méthode, basée sur la migration de particules sous l'effet d'un champ électrique suivi d'une densification par frittage, est très utilisée pour obtenir des couches d'oxydes à épaisseur contrôlée sur substrat métallique. Pour les dépôts d'hydroxyapatite sur alliage titane, l'opération de frittage est réalisée à 900°C sous vide poussé; elle permet de conserver la nature cristalline de l'apatite. Cependant l'adhésion céramique - métal dépend de la réaction du substrat avec cet orthophosphate et les résultats ne présentent pas pour le moment la tenue des revêtements obtenus par projection plasma .

Une autre voie consiste en la formation de verres sur tige métallique. Compte tenu des propriétés ostéogéniques bien connues de certains verres et vitrocéramiques et en particulier, le bioverre de Hench [85f,85k,91h], des études ont été menées sur l'obtention d'émail à base de phosphosilicates de calcium sodium sur tige inox. Cependant les conditions d'émaillage sont incompatibles avec les températures tolérées par les alliages titane au regard de leurs caractéristiques mécaniques.

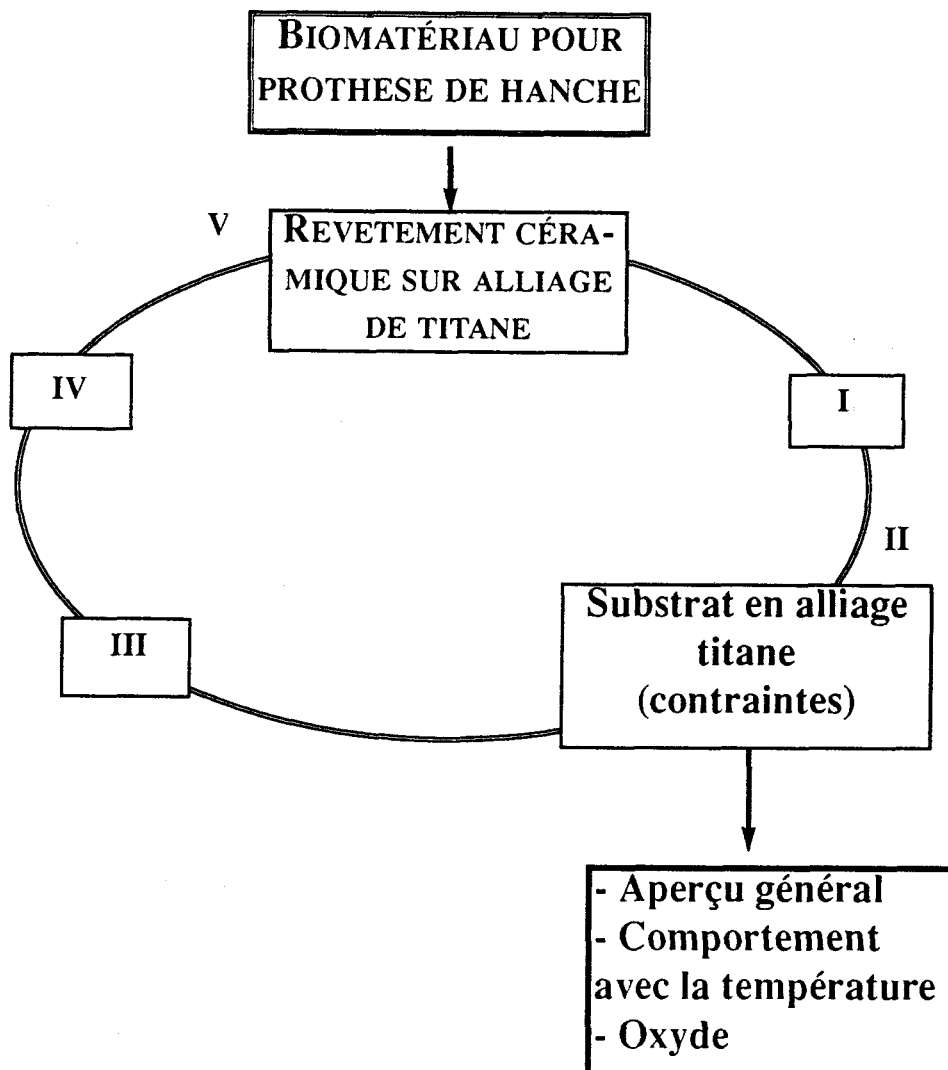
C'est dans ce cadre que notre travail se situe. **L'association de biocéramiques vitreuses sur tige fémorale est une voie de recherche qui doit satisfaire le cahier des charges relatif à l'interface implant/os.**

CONCLUSION

Sur le plan pratique, la céramisation en couche épaisse (300 à 500 μm) sur un métal consiste en l'application d'un précurseur capable de se densifier et de donner une réaction avec l'oxyde métallique de surface avec un traitement thermique adapté. Les procédés de projection thermique constitue une méthode de choix pour réaliser le dépôt du précurseur. Cependant, une autre voie consiste en l'application à basse température d'une phase précurseur d'un composé céramique. Porté à haute température, le matériau se densifie et peut conjointement par réaction de brasage (fusion d'oxydes, fusion eutectique) à l'interface donner une jonction céramique - métal intéressante.

Dans notre cas, nous avons choisi de développer des précurseurs, par voie de chimie douce, avec des polyphosphates, agent liant d'oxyde à basse température et donnant des phases fondues de métaphosphates très réactives à haute température afin de répondre aux contraintes liées au substrat titane qui nous a été imposé, ainsi qu'à celles liées à la réalisation de liaison céramique-métal sans oublier les impératifs biologiques de l'application du produit commercial.

CHAPITRE II : TITANE ET ALLIAGES DE TITANE UTILISABLES EN GÉNIE BIOMÉDICAL



II. TITANE ET ALLIAGES DE TITANE UTILISABLES EN GÉNIE BIOMÉDICAL

INTRODUCTION

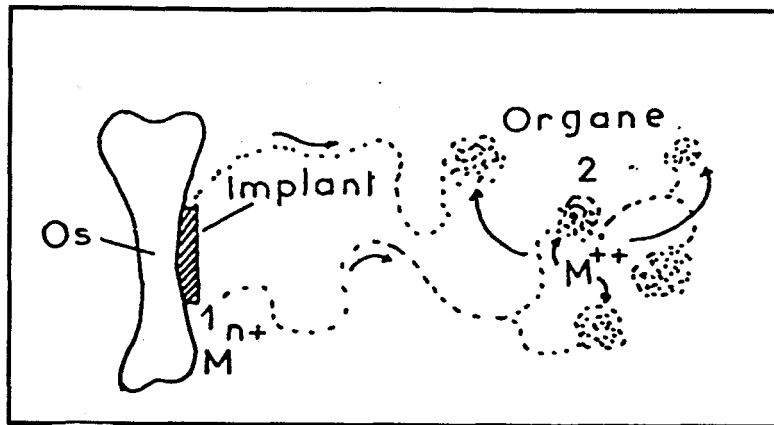
Aujourd'hui, dans le domaine particulier des prothèses articulaires, trois sortes de métaux sont couramment utilisés pour la fabrication d'implants soumis à des contraintes répétées: l'acier inoxydable, les alliages de cobalt et les alliages à base titane. Ces derniers présentent des propriétés mécaniques élevées et une bonne résistance à la corrosion, et, de ce fait, leur utilisation ne cesse de croître dans les applications en traumatologie de la hanche [871,91a]. C'est pourquoi le substrat métallique TA6V4 (titane-aluminium-vanadium) nous a été imposé dans ce travail effectué dans un contexte industriel.

Corrosion et Biocompatibilité

Une prothèse métallique, apparemment sans dégât, peut être à l'origine de transports ioniques infimes au sein même de l'organisme et y déclencher des effets de toxicité et de dégradation cellulaire qui peuvent être très éloignés de l'implant lui-même [86a,86e,83c]. Deux types de réactions peuvent intervenir (Fig II.1) :

- réactions locales à courte distance (foyers d'infection observables aux interfaces implants/tissus);
- réactions à grande distance (dégâts physiologiques sur d'autres tissus que ceux en contact avec l'implant).

Compte tenu des contraintes impliquées en milieu biologique, la résistance à la corrosion est un des facteurs caractérisant les propriétés d'un métal. En ce qui concerne le titane, sa tenue aux agents est bonne, voire excellente et tout au moins nettement supérieure aux aciers inoxydables. Quant aux modes particuliers de corrosion telle la corrosion caverneuse et par piqûre, le titane y est peu sensible. De même, lors de couplages galvaniques, le titane se trouve la plupart du temps en position protégée jouant le rôle de cathode.



- 1 Réaction à courte distance
2 Réaction à longue distance

Fig II.1. : Schéma général des réactions d'un implant métallique dans un organisme vivant

La biocompatibilité des alliages de titane a fait l'objet de nombreuses études [88i,88j,86f,87l,91a] et les résultats, avec un recul clinique de près de vingt ans, montrent à l'évidence qu'ils représentent l'implant métallique de choix. La présence des éléments aluminium et vanadium, sujets à des critiques en raison de leurs toxicités, n'apparaît pas comme néfaste pour l'application de l'alliage TA6V4. L'étude systématique, dans des conditions proches de l'utilisation clinique, n'a jusqu'alors pas montré de réactions néfastes. La grande résistance des alliages titane à la corrosion dépend en effet de la couche protectrice d'oxydes superficiels. Le titane se passive naturellement et la présence de ce film lui permet de résister à la fatigue - corrosion *in vivo* même si on peut observer une légère diffusion de ses ions dans les tissus avoisinants.

Pour toutes ces raisons, les alliages de titane sont préférés aux autres métaux et constituent maintenant la référence pour les autres matériaux implantables.

Pour notre application et comme nous l'avons vu dans le préambule, l'amélioration de prothèse en TA6V4 se situe en la création d'une surface bioactive. Compte tenu des remarques que nous avons formulées sur la réalisation d'une jonction céramique - métal, il nous faut appréhender le comportement des alliages titane et de leurs couches d'oxydes en fonction de la température afin de déterminer les contraintes que nous devons respecter dans la suite du travail.

II.1 LE TITANE ET SES ALLIAGES

Le titane est un élément de transition à densité basse et à point de fusion élevé. Il possède un ensemble unique de propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion qui le rend idéal pour des applications très contraignantes comme son utilisation en aéronautique et en chirurgie traumatologique et/ou orthopédique.

Dans les premiers stades de son utilisation, le titane a été utilisé sous forme commerciale pure de qualité dépendant de sa teneur en oxygène. De bien meilleures propriétés mécaniques ont été obtenues par l'utilisation d'alliages et en particulier le Ti-Al6%-V4% (le module d'élasticité des alliages titane vaut la moitié de celui des aciers à résistance très élevée).

Comportement du titane et de ses alliages en fonction de la température

Les alliages de titane sont très sensibles à leur histoire métallurgique et ce comportement provient du caractère particulier du transus β [66a,88b,88c,88d,88e]. Cette transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ se présente comme une transformation martensitique [C]. Celle-ci se distingue des transformations par germination et croissance, à la fois sur le plan de la cinétique mais également sur celui de la structure.

Du point de vue cinétique, elle est indépendante de la diffusion, les cristallites de la nouvelle phase croissent de manière quasi-instantanée suivant certaines directions privilégiées. Ce type de transition implique donc l'existence d'une relation entre les deux phases. La transformation de la phase cubique centrée β à la phase α hexagonale se produit toujours par un mécanisme de cisaillement avec germination athermique (formation d'une phase α' de nature martensitique).

D'après les diagrammes, la solubilité d'éléments interstitiels, tels que l'oxygène, l'azote ou le carbone, est plus grande en phase α qu'en phase β . Ceci implique que les phases générées, par le mécanisme martensitique, ne seront pas associées à une saturation permettant une déformation du réseau et, par voie de conséquence, ne donneront un caractère durcissant à cette transformation.

Si le Titane non allié possède déjà des propriétés intéressantes pour une masse volumique moitié de celle de l'acier, grâce aux éléments d'alliages, on arrive à des caractéristiques très élevées (tableau II.2).

Avec des éléments d'ajout dits alphasgènes tel que l'aluminium, on a tendance à augmenter le domaine de stabilité de la phase α et inversement lors d'addition d'éléments dits bêtagènes tel que le vanadium, le domaine β augmente sa stabilité. L'alliage Ti-6%Al-4%V (son transus β se situe vers 975°C (Fig II.3) et son coefficient de dilatation thermique est de l'ordre de $9.10^{-6}C^{-1}$) est un alliage caractéristique qui contient un mélange des phases α et β à ses deux états d'utilisation Recuit et Revenu-Trempé (Fig II.4,5&6).

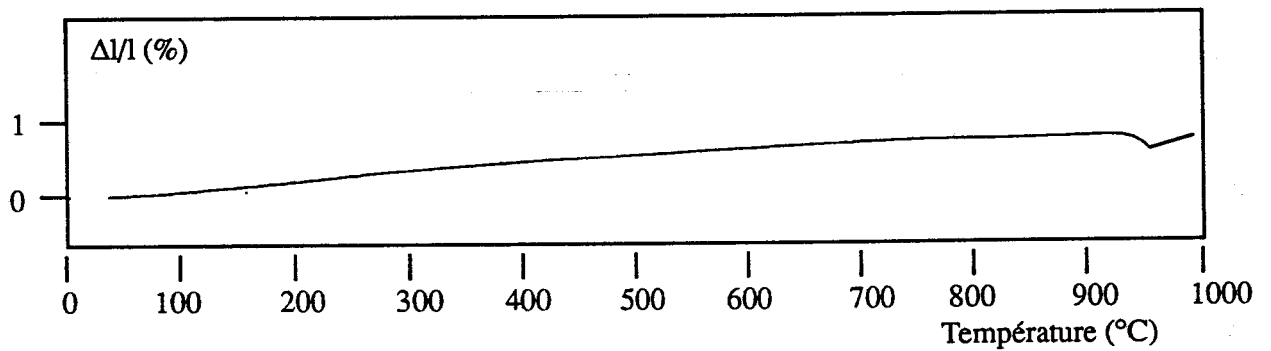


Fig II.3. : Courbe dilatométrique de l'alliage TA6V4

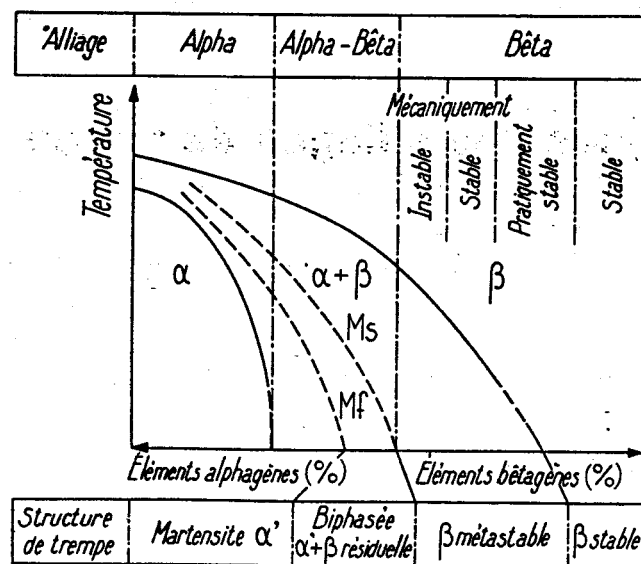


Fig II.4. . Diagramme pseudo-binaire applicable aux alliages de titane

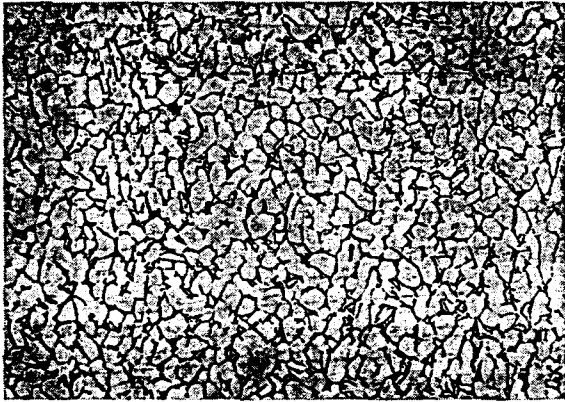


Fig II.5.: Microstructure équiaxe de l'alliage TA6V4 (x200)

Une telle microstructure ne peut être obtenue que par un corroyage suffisant dans le domaine α ou $\alpha\beta$ (et non par traitement thermique comme dans le cas des aciers). Un maintien à une température comprise dans le domaine $\alpha\beta$ entraîne, après refroidissement à l'ambiante, une certaine quantité de microstructures aciculaires tout en conservant la caractère équiaxe de l'ensemble)

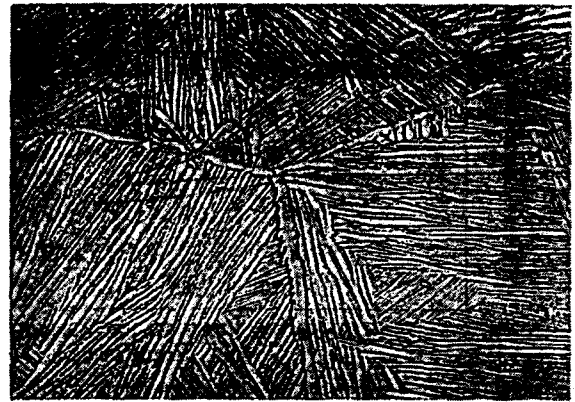


Fig II.6. : Microstructure aiguillée (ou aciculaire) de l'alliage TA6V4 (x200)

Une telle microstructure est systématiquement obtenue lorsque le titane et ses alliages sont refroidis à partir d'une température située dans le domaine β . La finesse des aiguilles dépend de la vitesse de refroidissement.

Le recuit consiste en un maintien à température dans le domaine $\alpha\beta$ suivi d'un refroidissement relativement lent de manière à obtenir une structure stable $\alpha\beta$. Le traitement thermique de trempe et revenu est appliqué pour obtenir une résistance mécanique plus élevée. Compte tenu de la mauvaise trempabilité des alliages titane, celui-ci est limité aux pièces de dimensions faibles. La température de trempe est située dans le haut du domaine $\alpha\beta$, le revenu fait évoluer les microstructures des phases présentes α , α' et β vers un état d'équilibre $\alpha\beta$ avec durcissement du fait de la formation de constituants finement dispersés.

Il s'avère que, pour chaque application particulière des alliages de titane, il faille donc exercer un contrôle des transformations afin de prévoir les caractéristiques mécaniques. Depuis l'état liquide, les alliages titane doivent traverser le domaine β et ne peuvent normalement présenter, par simple traitement thermique, que la structure aiguillée. Cependant, une structure équiaxe peut être obtenue par traitement thermomécanique. C'est la structure la plus utilisée compte tenu de ses propriétés mécaniques. **Un traitement thermique dans le domaine β entraîne de façon irrémédiable la perte du caractère équiaxe.** Il est donc nécessaire de travailler dans le domaine α et $\alpha\beta$ pour garder l'équiaxabilité de l'alliage TA6V4.

Les alliages de titane, utilisés pour la fabrication d'implants orthopédiques, doivent répondre aux spécifications de la norme ISO 5832-3 (avec références ASTM E8 (caractéristiques mécaniques) & E112 (taille de grains)). Les tableaux II.1&2 présentent la composition chimique et les caractéristiques mécaniques requises pour l'alliage TA6V4.

Eléments	limite de composition (%)
Aluminium	5,50 - 6,75
Vanadium	3,50 - 4,5
Fer	0,30 max
Oxygène	0,20 max
Carbone	0,08 max
Azote	0,05 max
Hydrogène	0,015 max (billettes 0,010)
Titane	Balance

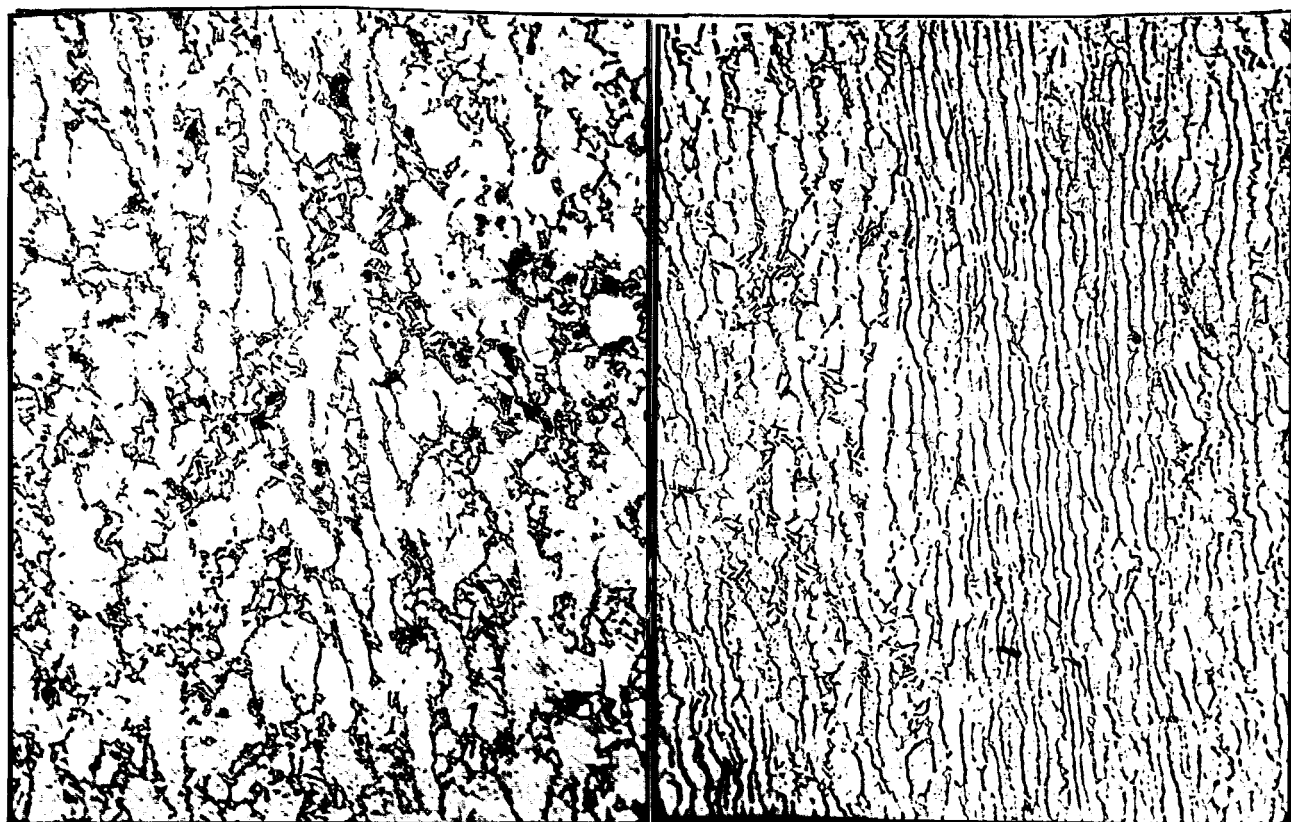
Tableau II.1 composition des alliages TA6V4 utilisables en génie biomédical

	Ru min MPa	Re 0,2 min MPa	Allongement % (2)	Striction %	Diamètre du mandrin pour essai de pliage(3)
tôles & feuillards	860	780	8	-	10t
barres (1)	860	780	10	25	-

(1) Diamètre maximal ou épaisseur 75 mm
(2) Longueur entre repères $5,65.S_0^{1/2}$ ou 50 mm, S_0 section initiale transversale exprimée en mm^2
(3) t = épaisseur de la tôle ou du feuillard

Tableau II.2 : Caractéristiques mécaniques de l'alliage TA6V4 requises pour la fabrication d'implants

Nous avons suivi l'effet d'un traitement thermique comparable à celui d'un émaillage (Chap I) afin de déterminer les limites d'utilisation de l'alliage TA6V4. Après vérification de l'homogénéité des structures de départ, des éprouvettes en alliage TA6V4 forgé ont été placées à la température de 900°C pendant une demi-heure sous atmosphère contrôlée (vide de 10^{-3} Pa lors de la montée et au palier de température puis atmosphère d'argon au refroidissement). En effet, la réactivité du titane avec les gaz le rend contaminable aux hautes températures. On notera principalement l'influence de l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. La température de 900°C est une température largement retenue pour les applications de revêtements céramiques sur titane et alliage [84c,90k,91i]. L'étude métallographique des éprouvettes nous permet de mettre en évidence que peu de changements structuraux interviennent lors de traitements thermiques dans la gamme de température 850 - 900°C sous atmosphère contrôlée et que les structures sont acceptables pour l'application dans le domaine des biomatériaux (Fig II.7).



*Fig II.7: Microstructures équiaxes obtenues sur l'alliage TA6V4 après traitement thermique : montée à 900°C suivi d'un refroidissement contrôlé (x500)
(conditions pour le traitement d'émaillage)*

Aux températures de transformations à chaud ou de traitements thermiques, le titane se recouvre d'une couche d'oxyde (déjà présente à l'ambiante) et de sous-oxydes plus ou moins définis. Il en résulte une fragilisation superficielle et une augmentation de la dureté. L'élimination de ce revêtement ne peut s'opérer que par voie mécanique ou chimique.

La décomposition de vapeur d'eau ou de matières organiques engendre au contact du titane un chargement en hydrogène. Du fait de la grande diffusion de l'hydrogène, la contamination devient massive et on peut s'attendre à une fragilisation importante en cas de précipitations d'hydrures. On pourra éliminer cet hydrogène, dans le cas de faible contamination par un traitement thermique vers 600°C sous vide (au moins 10^{-2} pa).

En présence d'azote et à haute température, on obtient une nitruration superficielle.

Lors de traitements thermiques, il faudra donc veiller à la parfaite propreté ne serait ce que le toucher qui pourrait amener, par la marque des doigts, des matières organiques et des sels indésirables.

Couche d'oxydes superficielle

Comme nous l'avons vu dans la première partie, les oxydes à la surface d'un métal jouent un rôle important dans la réalisation d'une jonction céramique - métal. Il est donc indispensable de contrôler le comportement de cette couche d'oxydes.

Le titane se recouvre spontanément d'une couche d'oxydes; celle-ci devient protectrice en passivant la surface [86g]. Dans le cas des alliages, les éléments d'addition ajoutent parfois un caractère réactif vis à vis de l'oxygène: le cas de l'aluminium est cependant controversé [85g].

La structure de la couche d'oxydes de titane est complexe car elle est constituée d'un mélange de sous-oxydes comme TiO , Ti_2O_3 puis de TiO_2 en surface. Des travaux [87f, 87g] sur la tenue de la couche d'oxydes obtenue par traitement thermique montre une très mauvaise adhésion de la forme Rutile par rapport à la phase Anatase (leurs coefficients de dilatation sont de l'ordre de $5.10^{-6}C^{-1}$ pour le Rutile et de $9.10^{-6}C^{-1}$ pour l'Anatase). Le chauffage à 900°C d'une éprouvette de TA6V4 à l'air met en évidence la mauvaise tenue de l'oxyde lorsque son épaisseur devient trop importante (supérieure à 30 μm) (Fig II.8).

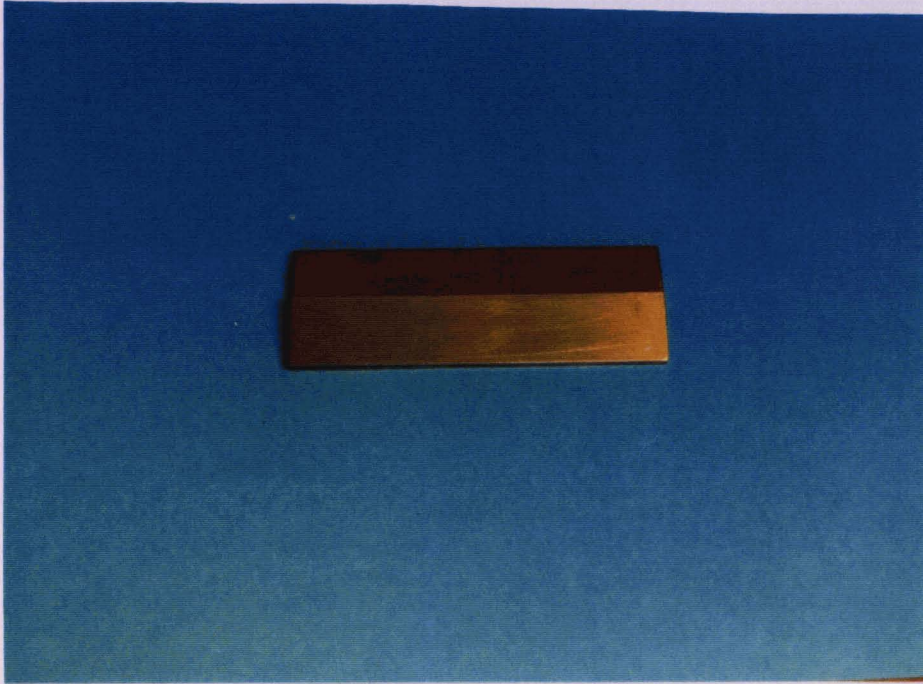


Fig II.8. Couche d'oxydes superficielle issue du traitement thermique à 900°C à l'air

II.2 PRÉPARATION DES SURFACES DE TITANE ET DE SES ALLIAGES

Les procédés de préparation de surface sont assez classiques et peuvent se décomposer en deux parties :

- préparation de l'état de surface : poli ou grenailé;
- dégraissage: mélange acétone - éthanol avec passage au bac à ultrasons, rinçage.

Nous avons choisi pour nos études deux états de surfaces (Fig II.9) :

- le premier consiste en une surface polie (commercialement utilisée pour les implants);
- le deuxième fait appel à un grenailage dans des conditions que nous avons définies: sous une pression de 3,5 Bars, du corindon de type F54 (granulométrie moyenne 350 μm) est projeté sur la surface de l'alliage titane située à une distance comprise entre 8 et 12 cm de la buse de projection.

Le contrôle de la rugosité est réalisé à l'aide d'un rugosimètre à palpeur (quoique dangereux à cause des pointes) utilisé couramment sur site industriel. La mesure de la rugosité moyenne Ra (5 μm dans notre cas) nous a permis de contrôler efficacement cette partie de la

préparation de surface. Les valeurs extrêmes que nous avons observées vont jusqu'à 25 μm . A noter que la pression de 3,5 bars est recommandée pour ne pas endommager l'état de surface par création de microfissures néfastes pour la tenue mécanique car elles représentent des sites de fragilisation.

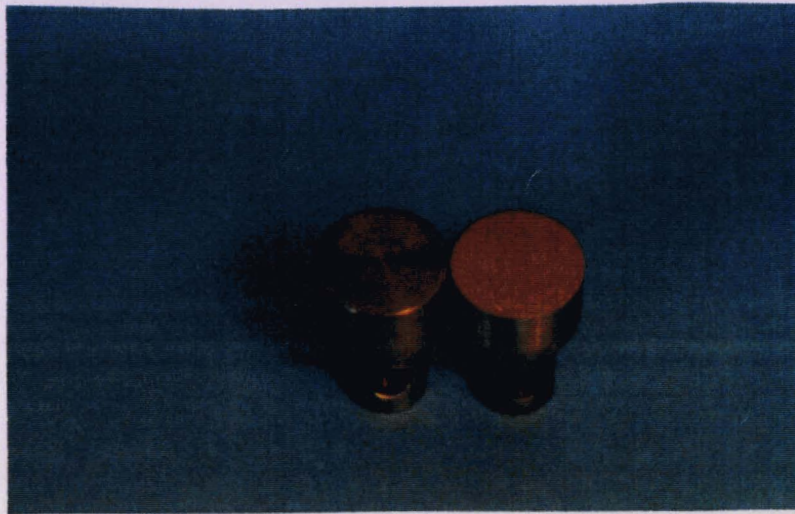


Fig II.9. : Etats de surface de l'alliage TA6V4 que nous avons utilisés

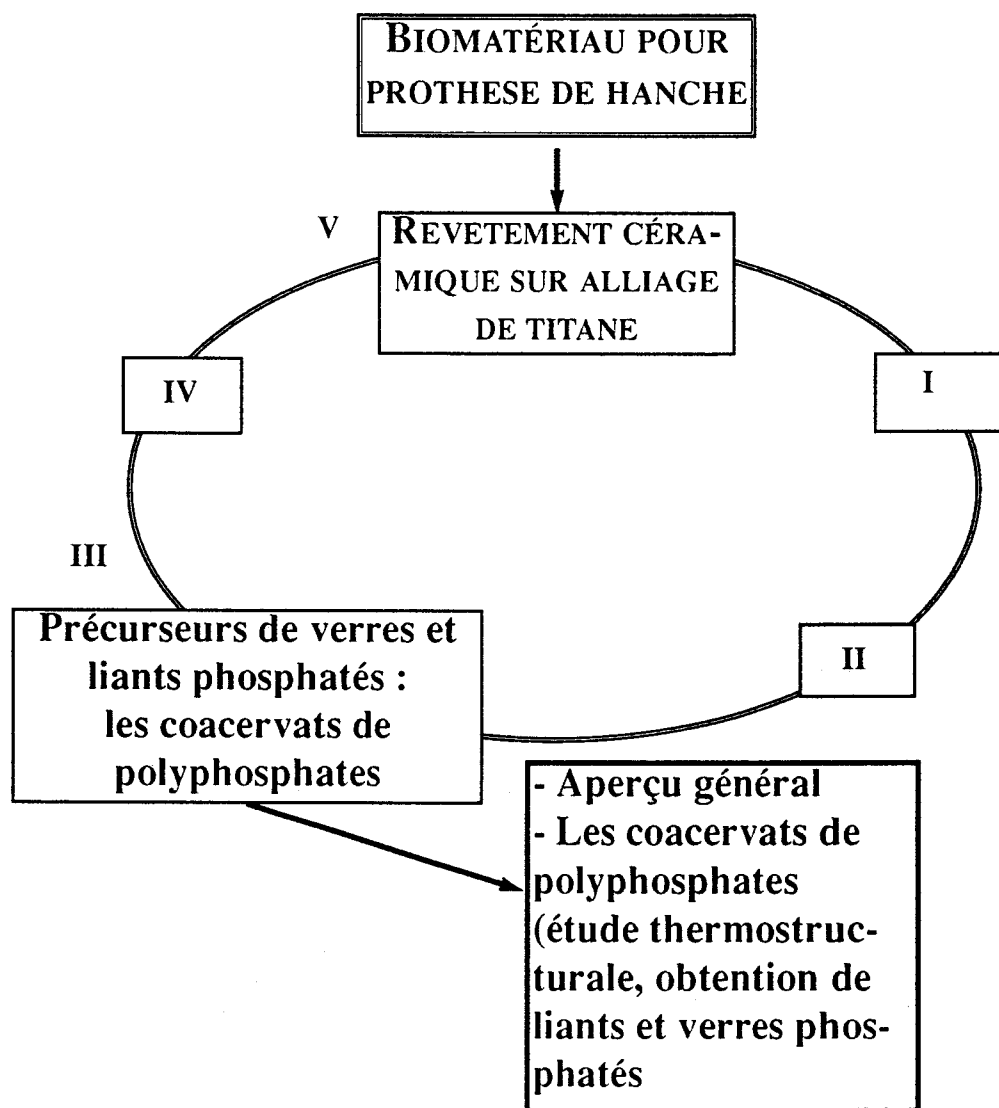
CONCLUSION

Cette revue bibliographique, loin d'être exhaustive, accompagnée de quelques contrôles sur le titane et ses alliages, nous permet dresser un bilan des contraintes qui nous sont imposées par le substrat métallique en alliage titane :

- la température du traitement thermique doit rester dans le domaine $\alpha\beta$ afin de pas modifier de façon importante les structures de l'alliage de départ. Nous avons choisi de travailler dans la gamme 850 - 900°C
- La préparation de la surface est une étape importante car source de contamination.
- La couche d'oxydes de titane créée par chauffage n'est pas très adhérente au substrat et devra donc être "digérée" lors de la mise en œuvre du revêtement afin de minimiser son épaisseur pour augmenter les propriétés mécaniques du revêtement.

Il est à noter que l'étape de revêtement s'effectue en fin de fabrication et donc après usinage de l'implant fémoral. Au niveau industriel, le traitement thermique ne doit pas endommager l'implant car les dégâts augmenteraient les causes de rejet lors de cette étape et donc les coûts de production

CHAPITRE III : UTILISATION DES PHOSPHATES CONDENSÉS COMME PRÉCURSEURS DE VERRES



INTRODUCTION: précurseur de liants et verres phosphatés

Comme nous l'avons vu auparavant, le développement d'une céramique et son utilisation comme revêtement exige de répondre à un certain nombre de contraintes. Le tableau synoptique suivant (Fig III.1) présente la stratégie que nous avons suivie pour y répondre.

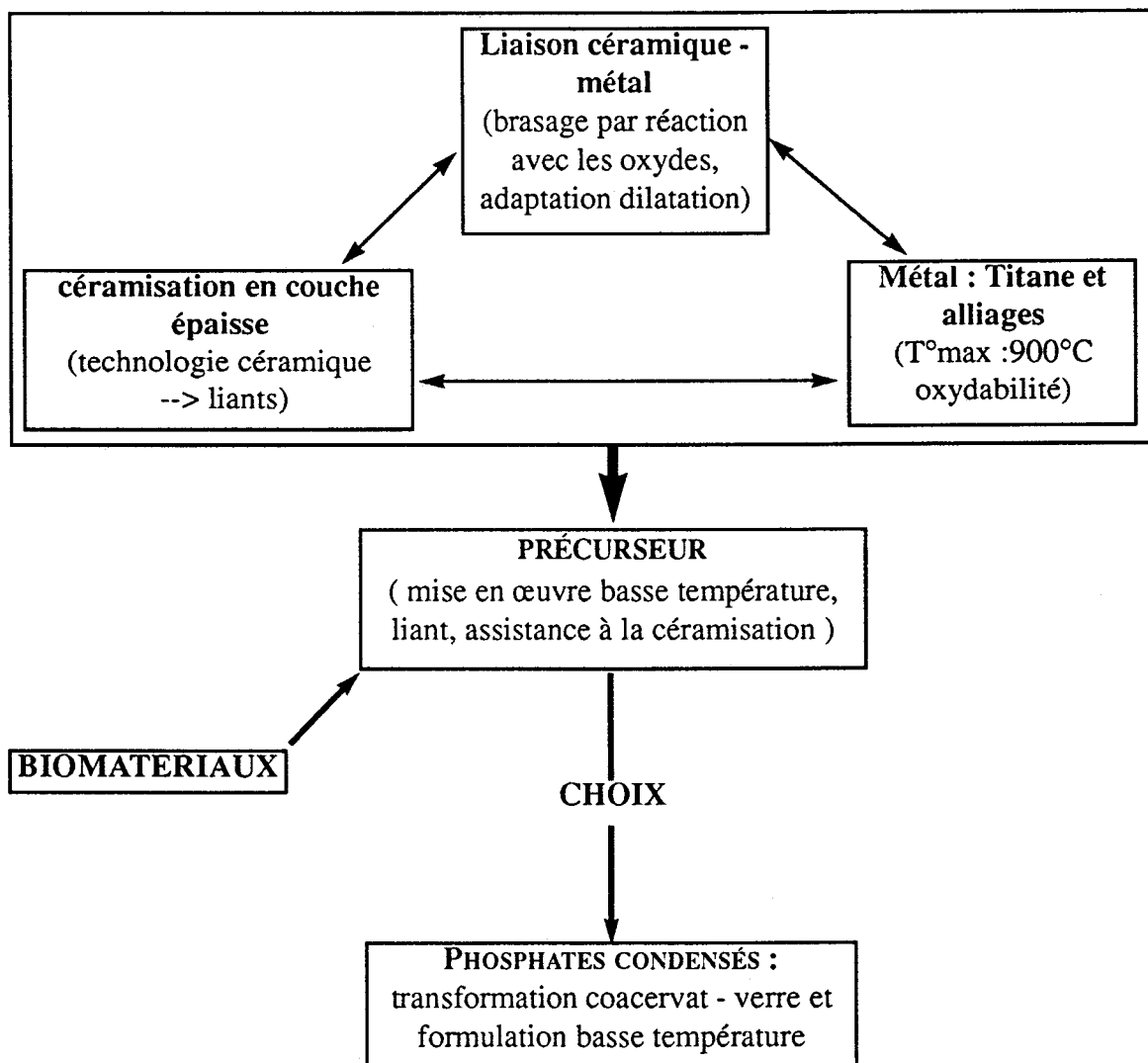


Fig III.1 : stratégie pour le développement d'un précurseur de revêtement

La recherche dans le domaine des matériaux pour la céramisation en couche épaisse... maintenant apparaît de nombreuses méthodes de préparation de précurseurs; Ceux-ci, formulés à basse température permettent d'accéder, après traitement thermique, à des céramiques. Les procédés sol-gel mettent en œuvre des polycondensations d'alkoxydes catalysée par des hydrolyses. Ils présentent l'inconvénient de renfermer lors de la formation du gel des solvants alcooliques qui, lors de la pyrolyse, conduisent à des résidus carbonés (toxiques pour les implants). Les préparations de barbotines utilisent aussi des agents dispersants d'origine organique susceptibles de conduire à chaud à des espèces carbonées résiduelles.

Dans le domaine particulier des biomatériaux, nous avons vu que la projection thermique constitue une méthode de choix même si la maîtrise des nombreux paramètres (37 - source plasma technics) en continu peut être délicate. L'autre méthode est d'utiliser l'électrodéposition de poudres en suspension suivie d'une opération de frittage. Le frittage est l'opération physicochimique par laquelle un précurseur, en général des poudres, est consolidé par traitement thermique en un matériau résistant, massif et habituellement compact [M]. En simplifiant les différents stades du frittage, on peut distinguer :

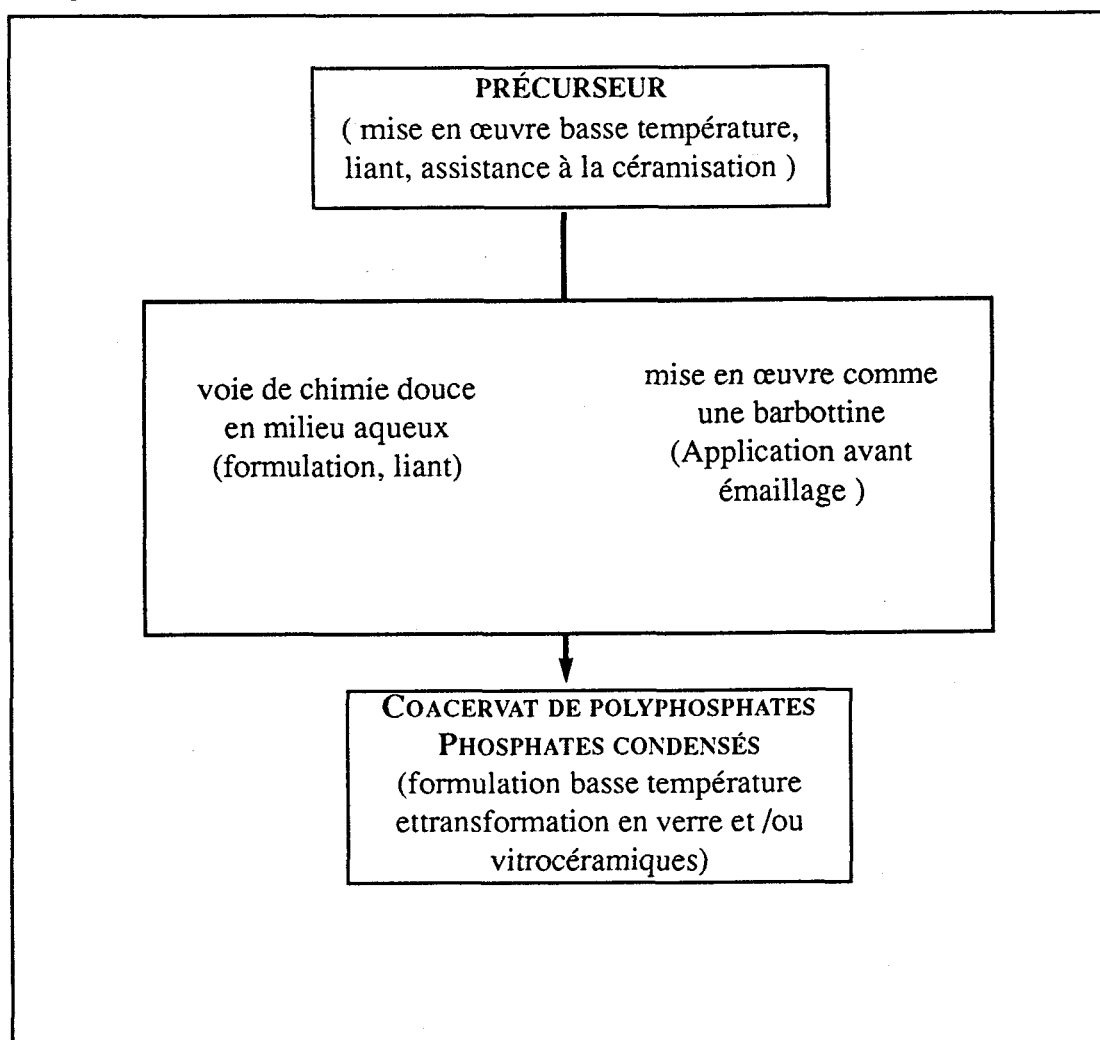
- la mise en contact des particules pour former des grains;
- la formation de grains entourant les pores;
- la disparition de la porosité et la croissance cristalline des grains.

Des changements d'énergie libre interviennent lors de ces changements de configuration, ils sont dus à la diminution de la surface globale du matériau par élimination des interfaces solide-gaz.

Le frittage s'accompagne donc d'un retrait dû à la diminution du volume en relation avec le compactage du matériau.

La majorité des produits céramiques est obtenue par frittage de poudres et deux mécanismes peuvent intervenir : l'un en phase solide et l'autre avec présence d'une phase liquide. Dans ce cas, les particules solides sont en présence d'une phase liquide qui les mouille et les infiltre; si le liquide est vitreux après refroidissement, la cohésion est assurée par le verre jouant le rôle de liant. Si de plus le liquide réagit avec la phase solide au cours du traitement thermique, l'apparition de nouvelles phases compliquent le mécanisme et peuvent engendrer un nouveau liant.

Toute l'importance des liants réside donc en technologie céramique dans leur rôle d'agents de cohésion à basse et haute température. Nous avons choisi de faire appel aux phosphates condensés comme liants pour réaliser à la fois un précurseur utilisable en tant que tel à la fois formulé à basse température et transformable à haute température en verre sans laisser de résidus indésirables. Les verres de métaphosphates, bien connus pour leur très grande réactivité vis à vis des métaux et de leurs oxydes, constituent une classe de liants céramiques susceptibles d'assister le frittage par leur présence en phase liquide. C'est pourquoi nous avons développé les coacervats de polyphosphates présentés sur le schéma suivant associés avec des cations réputés biocompatibles : le calcium, le magnésium et le sodium. Les phosphates forment aisément des phases de nature vitreuse qui pourront faciliter une densification de céramiques à température modérée et à la fois réaliser une jonction sur métal par brasage.



LES COACERVATS DE POLYPHOSPHATES

III.1 RAPPELS

Bungenberg de Jong et Kruyt [29a] introduisent le terme de coacervat pour rendre compte du comportement de solution de polyélectrolyte lors de leur séparation en deux phases: le coacervat, riche en colloïdes en équilibre avec un liquide surnageant. Dans la chimie des phosphates, des travaux [56a,68b,73b,74c,76c,79b,85l,90g,91f] décrivent ces systèmes visqueux élaborés à partir de la complexation avec des cations formateurs comme le calcium, le magnésium ou le manganèse.

Deux types de coacervation ont été retenues. La première, dite simple, est obtenue par diminution de la solubilité du polyélectrolyte lors de l'ajout d'un électrolyte ou d'un autre solvant. L'affinité des groupements hydrophiles change et provoque le rejet des molécules d'eau vers l'extérieur ce qui conduit à la création de liaisons inter et intrachânes et donc à une diminution de la solubilité.

La coacervation complexe est obtenue par réaction entre deux polyélectrolytes et nécessite donc de se placer au voisinage du point isoélectrique afin que les interactions induites sous forme de forces électrostatiques conduisent au coacervat.

On appellera donc, coacervation, le phénomène physique qui rendra compte de la démixion d'une solution de macromolécules : le coacervat (une solution riche en colloïdes) et le liquide d'équilibre. Par diminution de la solubilité des macromolécules (par ajout d'électrolyte ou d'un deuxième solvant miscible), l'affinité des groupements hydrophiles diminue vis à vis du solvant et donc les polymères précipitent sous forme d'une phase huileuse. On a donc ségrégation des longues chaînes de phosphates (le degré de polymérisation doit être supérieur à quinze entités PO_4^{3-} [85m]), les petites espèces restant dans le liquide d'équilibre. Le degré de coacervation dépend donc de paramètres tels que le pH, la force ionique, les concentrations, la température... tous liés au phénomène de complexation.

III.2 PREPARATION ET FORMULATION DES COACERVATS DE POLYPHOSPHATES

Les coacervats que nous avons développés dans ce travail sont préparés à partir de solutions de polyphosphates de sodium (Sel de Graham commercial). Celui-ci, est en général, constitué d'un mélange de métaphosphates linéaires avec une longueur de chaînes moyenne de 25 unités phosphates "PO₃" et, en proportions faibles d'espèces cycliques ou à chaînes plus courtes.

L'addition d'un cation multivalent dans une solution de sel de Graham provoque, dans les conditions de concentrations utilisées, la complexation seule des longues chaînes de phosphates. Une phase huileuse précipite et forme instantanément le coacervat qui reste en équilibre avec un liquide surnageant. Compte tenu des impératifs biologiques, le choix des cations formateurs se trouve, pour ce travail, limité au calcium et au magnésium.

Nous avons choisi de les appeler suivant la nomenclature suivante **CMNa**: C pour coacervat, M pour le cation formateur (ici Ca ou Mg) et Na pour le sodium.

Le principe d'élaboration relativement simple et rapide est décrit sur la figure III.2 suivante:

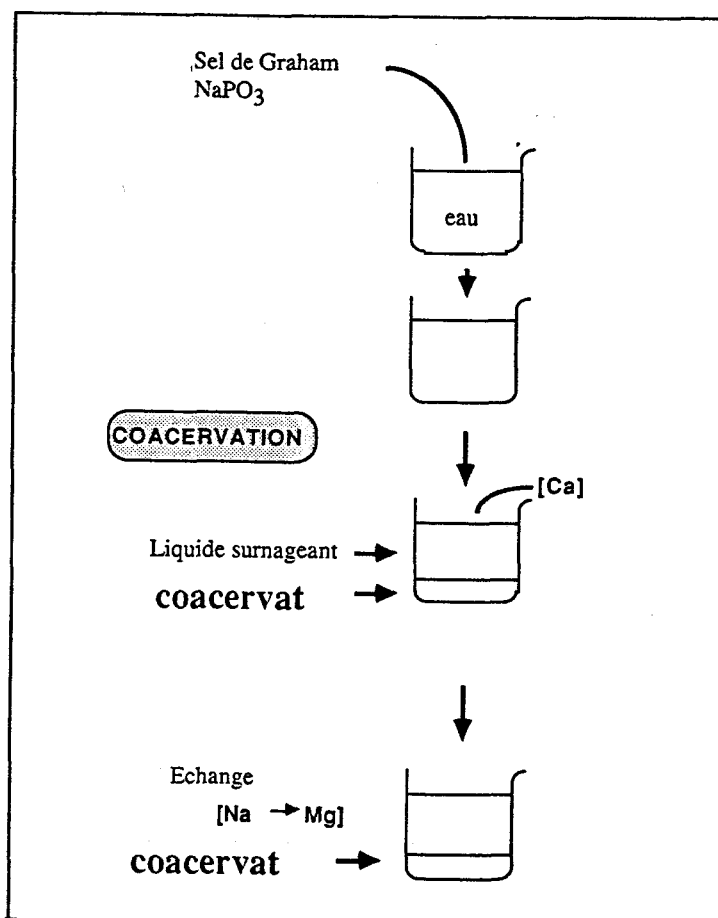
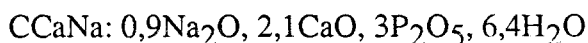


Fig III.2 : schéma de la coacervation des polyphosphates

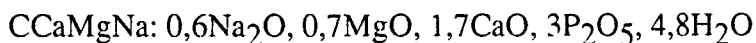
A titre d' exemple, le coacervat CCaNa que nous avons utilisé est préparé de la manière suivante:

Dans une solution de sel de Graham de concentration 3mol.l^{-1} (en unités "PO₃"), on ajoute, sous agitation lente, une solution à 2mol.l^{-1} de chlorure de calcium. Le coacervat démixe instantanément et nous récupérons une phase huileuse après élimination du surnageant. Les volumes relatifs des solutions de départ sont de 2 pour les phosphates et de 1 pour le sel du cation. Le rapport PO₃/M²⁺ est donc de 3/1 au départ. Ce sont les conditions optimales dans le cas de solutions concentrées pour obtenir un rendement de précipitation des chaînes polyphosphates de l'ordre de 75%. Celui-ci étant défini par le rapport des phosphates complexés sur les phosphates de départ.

L'analyse élémentaire effectuée sur le coacervat a permis de déterminer la formulation suivante:



La formulation du CCaNa peut être modifiée en partant de solutions plus diluées [68b], en réalisant, après formation du coacervat, un échange ionique entre le sodium et le magnésium, par exemple, par effet de sel [85]. Nous avons utilisé cette méthode simple en ajoutant une solution de chlorure de magnésium à $0,5\text{ mol.l}^{-1}$ (avec un rapport volumique de 10 entre la coacervat et la solution) sous agitation vigoureuse pour obtenir le nouveau précurseur CCaMgNa.



Les formulations ont été déterminées après attaque acide (HCl 1N à 80°C 2heures) du coacervat afin d'hydrolyser les polyphosphates

- les dosages en sodium ont été réalisés par spectrométrie d'émission de flamme
- ceux du calcium et du magnésium par absorption atomique
- les phosphates ont été dosés par méthode chimique : la précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien et pyrolyse
- l'eau par pesée après chauffage à différents paliers de température

La R.M.N. du ^{31}P (Fig III.3) nous permet de mettre en évidence que, seules, les longues chaînes de phosphates sont présentes dans le coacervat. Le spectre obtenu ne présente que deux pics à -10ppm et -21ppm. Le premier est caractéristique des groupes terminaux de chaînes, tandis que le deuxième représente la contribution des groupes médians des longues chaînes. Le rapport des intensités de ces pics montre que les chaînes ont un degré de polymérisation au moins supérieur à 20. Le procédé de coacervation est donc une technique de préparation en solution de polyphosphates formulés.

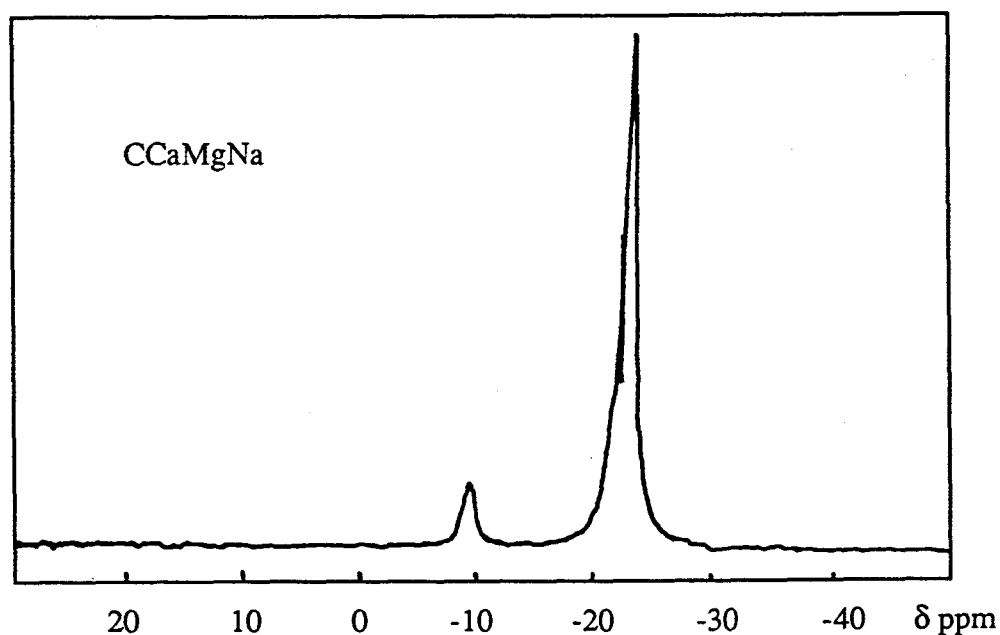


Fig III.3 : Spectre en RMN ^{31}P du coacervat CCaMgNa (réf H_3PO_4)

Les solutions sont choisies concentrées au départ, afin d'éviter que la mise en œuvre en site industriel de ce procédé ne conduise à l'utilisation de volume d'eau trop important. .

Des études de viscosité ont été réalisées sur les coacervats de polyphosphates dans le but de clarifier les processus de dissolution des polyphosphates, la conformation des chaînes phosphatées et l'associations cations-polyanions. Elles ont mis en évidence des structures en pelote plus denses dans les coacervats que dans les sols de départ [86n].

De nombreux travaux [50a,86n,59c,78d,79g,A,B] portent sur les associations polyelectrolytes-contre ions, nous les décrirons afin de mieux comprendre les phénomènes qui engendrent la formation de gel et coacervat de polyphosphates.

La structure hélicoïdale est conservée en solution et un phénomène d'enroulement en pelote s'y ajoute comme pour tout polymère en solution. Ces phénomènes d'enroulement sont tributaires des forces de répulsion coulombiennes entre les différentes charges de ces chaînes. Plus le nombre de charges croît, plus les répulsions augmentent. Les chaînes tendent alors à se comporter comme des bâtonnets rigides. On voit donc que le pH interviendra non seulement sur l'hydrolyse mais aussi sur la conformation des espèces phosphatées. Aux pH basiques, nous serons en présence de groupements "P-O⁻" qui tendront à donner à la macromolécule, une conformation minimisant l'énergie libre et donnera donc une structure rigide de type gel que nous verrons. Par contre, les groupements "P-OH" (cas des coacervats CCaNa) présents sur les chaînes aux pH acides auront un rôle moins important sur ce type de répulsions.

Par ailleurs, la concentration en polyélectrolyte dans la solution jouera un rôle sur l'allongement des chaînes. Le nuage des ions positifs antagonistes autour des macromolécules est plus ou moins dense. L'augmentation de concentration conduit à une densité où chacune des charges portées par les chaînes phosphatées se trouvent compensée par les cations environnants. Il en résulte une réduction de l'intensité des répulsions entre charges de même signe d'où une contraction possible par perte de rigidité. La formation de structure intrachânes peut être favorisée par certains cations associés comme le calcium et le magnésium et ainsi privilégier des conformations particulières.

Tous ces travaux ne permettent pas encore de dégager un modèle satisfaisant qui permet de rendre compte des interactions interchaînes importantes que nous rencontrons dans ces milieux concentrés. Ceux-ci font en effet intervenir des grandeurs d'excès non prises en compte dans le cas de solutions diluées.

III.3 EVOLUTION THERMOSTRUCTURALE DES COACERVATS

L'utilisation des coacervats comme agents liants et précurseurs de revêtement requiert la connaissance de leurs évolutions en fonction de la température. La maîtrise des espèces phosphatées présentes et des phénomènes physicochimiques susceptibles de se produire sont des facteurs essentiels pour le procédé d'élaboration. De plus la connaissance de données thermodynamiques sur ces milieux complexes est nécessaire pour un transfert technologique en site industriel.

Les coacervats de polyphosphates ont fait l'objet d'études en fonction de la température. Morin [68b] a étudié les polyphosphates alcalins et de calcium. Kanazawa [75d] a suivi l'évolution des coacervats de polyphosphates de magnésium. Ces deux approches sont réalisées sur des systèmes pauvres en sodium et nous avons donc un comportement sensiblement différent compte tenu de nos formulations de départ pour CCaNa et CCaMgNa. Plus récemment au laboratoire, des travaux parallèles au notre [85m,91f] ont décrit des coacervats très proches de nos systèmes. Etant donné leur formulation de départ, ces systèmes donnent facilement des verres de métaphosphates par trempé.

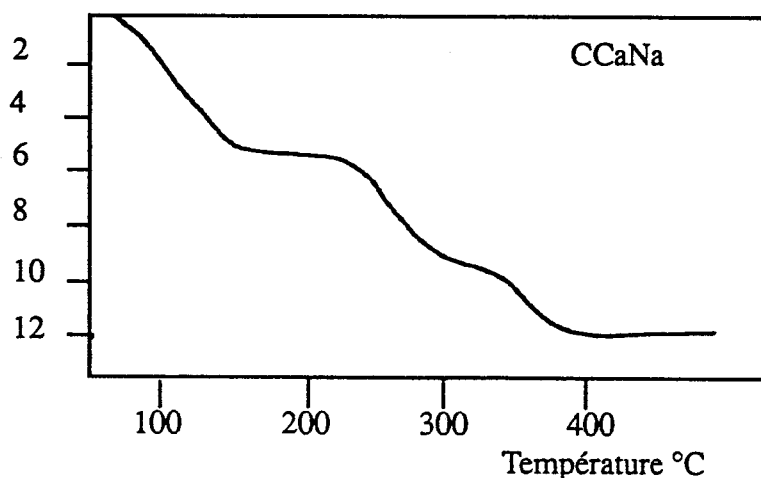
III.3.α ETUDE DU COMPORTEMENT A BASSE TEMPERATURE (20 - 300°C)

Analyse thermogravimétrique

Les coacervats de polyphosphates sont des polymères très hydratés, et en tant que tels difficiles à étudier à l'état brut étant donné leur taux d'eau important. Celui-ci est responsable d'un gonflement de type meringue rencontré couramment dans l'élaboration de barbotines lors de chauffages rapides. De plus les départs d'eau trop importants masquent les autres phénomènes thermiques. C'est pourquoi nous avons travaillé sur des coacervats séchés au préalable sous vide primaire (10^{-1} mmHg) et ayant un taux d'eau résiduelle de l'ordre de 10% en masse déterminé par analyse thermogravimétrique (Fig III.4&5). Cependant, ces départs importants d'eau lorsqu'ils sont contrôlés peuvent être à l'origine d'une porosité dans un matériau. Celle-ci peut s'avérer très intéressante compte tenu des remarques du préambule sur la porosité des biomatériaux et si elle n'entraîne pas une fragilisation importante du matériau final.

Cette analyse permet de mettre en évidence différentes pertes d'eau et présente dans le cas de ces deux coacervats des similitudes de comportement. Cependant il apparaît que la première perte entre 20 et 150°C est moins importante dans le cas de CCaMgNa. Le rapport est inversé pour la deuxième étape entre 220 et 340°C. Enfin la dernière perte d'eau située entre 350 et 420°C est de même importance dans le deux cas.

$\Delta m \%$



$\Delta m \%$

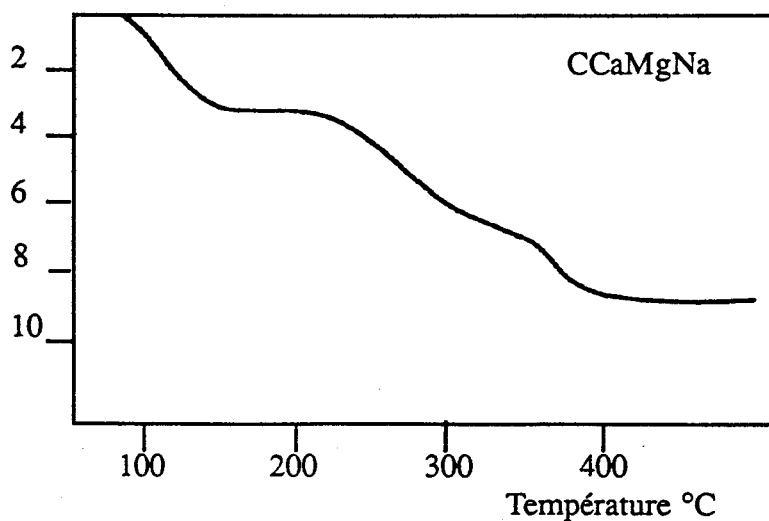


Fig III.4&5 : Analyse thermogravimétrique des Coacervats CCaNa et CCaMgNa séchés sous vide primaire réalisée à 10°C/mn sous argon

Afin de déterminer l'importance des différents départs d'eau dans l'évolution thermique des coacervats, nous avons choisi de suivre progressivement les différentes étapes par spectroscopie infra rouge.

Spectroscopie Infra-rouge

Les coacervats CCaNa et CCaMgNa ont été chauffés à 80 et 200°C pendant une heure et leur évolution a été suivie par spectroscopie infra-rouge (Fig III.6&7).

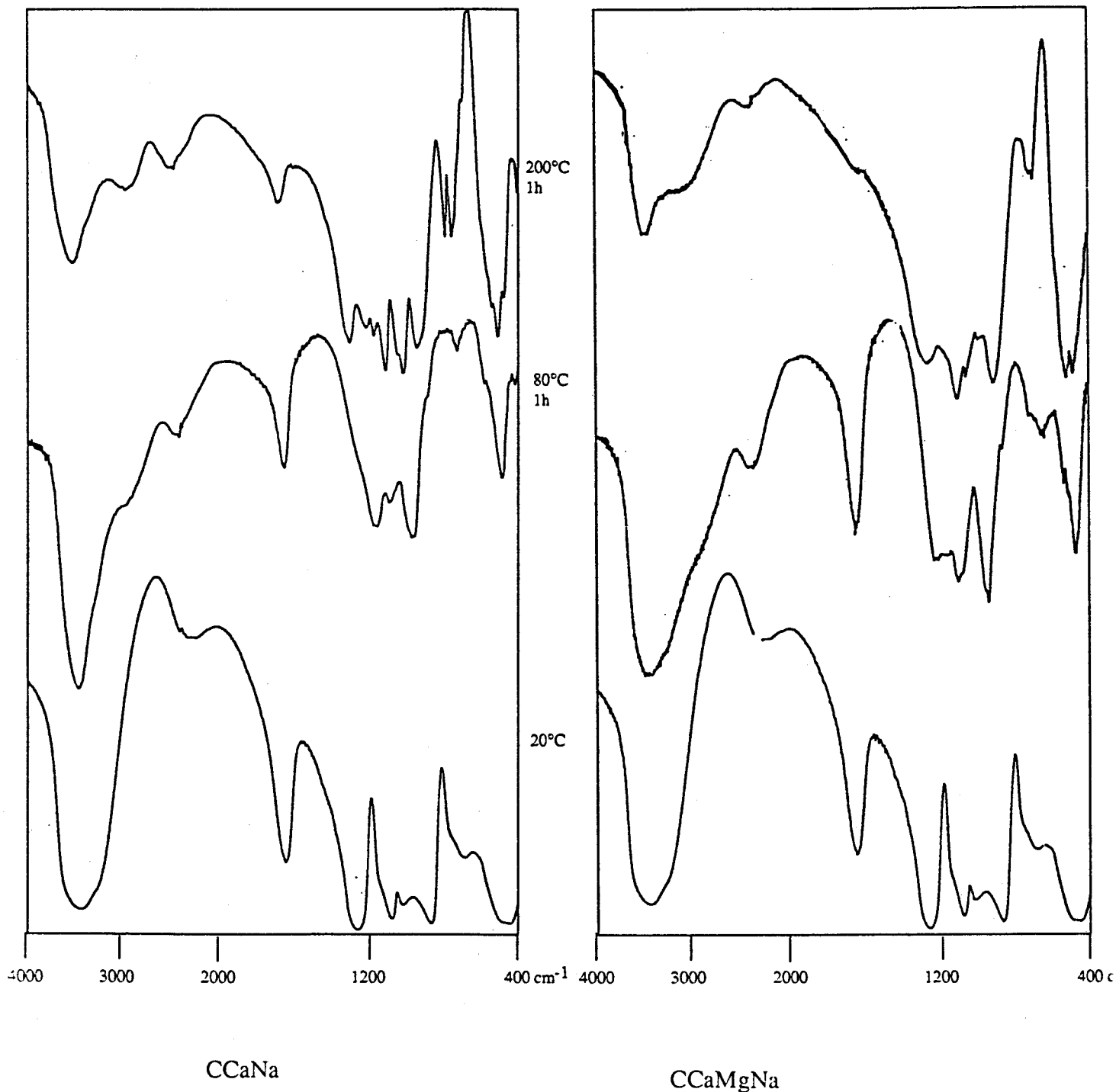


Fig III.6&7 : Evolution suivie par spectroscopie infra-rouge des coacervats CCaNa et CCaMgNa

A température ambiante, le spectre infra-rouge est caractéristique des polyphosphates [54c,I]: les larges bandes centrées en 3400 cm^{-1} et en 1640 cm^{-1} mettent en évidence les vibrations de valence HOH et les déformations. La bande à 2400 cm^{-1} caractérise les groupements OH liés au squelette phosphaté. Le squelette PO_3 est mis en évidence sur la bande centrée en 1300 cm^{-1} (Vs PO_2); les bandes situées à 1150 et 1090 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence symétriques (Vs PO_2). Les liaisons P-O-P sont caractérisées par leur vibrations de valences antisymétriques en 1040 et 890 cm^{-1} et symétriques en 780 et 720 cm^{-1} . la large bande située au dessous de 700 cm^{-1} regroupe l'ensemble des vibrations de déformations.

Sur les spectres infra-rouge réalisés à 80°C , nous n'observons plus la bande située à 1300 cm^{-1} , et donc il apparaît que les phosphates ne sont plus condensés. Les bandes d'absorption relevées entre 1200 et 900 cm^{-1} ne sont pas directement attribuables à des espèces chimiques définies mais plus probablement à un mélange d'hydrogénophosphates de type ortho et pyro [N]. La bande caractéristique à 2400 cm^{-1} des groupements P-(OH) nous indiquent la présence de phosphates acides. Les bandes situées à 3300 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} nous précisent l'existence d'hydrates. Les polyphosphates issus des coacervats ont donc, à cette température, subi une hydrolyse pour donner des hydrogénophosphates.

A 180°C le spectre garde des valeurs caractéristiques relevées à 80°C cependant les bandes à 1275 et à 840 cm^{-1} permettent de mettre en évidence un début de recondensation des espèces hydrogénophosphates décrites précédemment. les bandes attribuables aux différents types d'eau sont toujours présentes. Il est à noter que l'évolution des coacervats CCaNa et CCaMgNa est quasi-similaire à la différence près que la largeur des bandes restent plus importante dans le cas de CCaMgNa. Le CCaNa présente de plus, à 180°C , une multiplicité de raies plus étroites. Nous l'attribuons à la cristallisation et aux effets de sites importants rencontrés dans ces systèmes.

Analyse enthalpique différentielle et mesure des variations de Cp

A partir de ces résultats structuraux, nous voyons que l'eau joue un rôle important dans l'évolution thermique des coacervats dès les basses températures. Par une approche thermique globale, nous avons essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu dans ces systèmes complexes.

Dans le cas des polyphosphates, la montée en température s'accompagne ainsi que nous l'avons vu de réactions d'hydrolyses. Néanmoins des recondensations interviennent dès 250°C [85m,86n,91f]. L'eau intervient dans ces réactions soit dans la cristallisation des espèces que nous verrons, soit directement sur l'hydrolyse.

L'analyse thermique, à pression atmosphérique [85m], des coacervats CCaNa et CCaMgNa menée à 10°/mn met en évidence un certain nombre de phénomènes.

L'analyse enthalpique différentielle (Fig III.8) réalisée à 10°/mn en enceinte scellée (donc à quantité de matière constante) sur les coacervats CCaNa et CCaMgNa séchés sous vide primaire donne des courbes quasi identiques pour les systèmes. Un pic endothermique (départ d'eau) est suivi de de deux phénomènes exothermiques à 125 et 155°C dus aux réactions d'hydrolyses des chaînes polyphosphates.

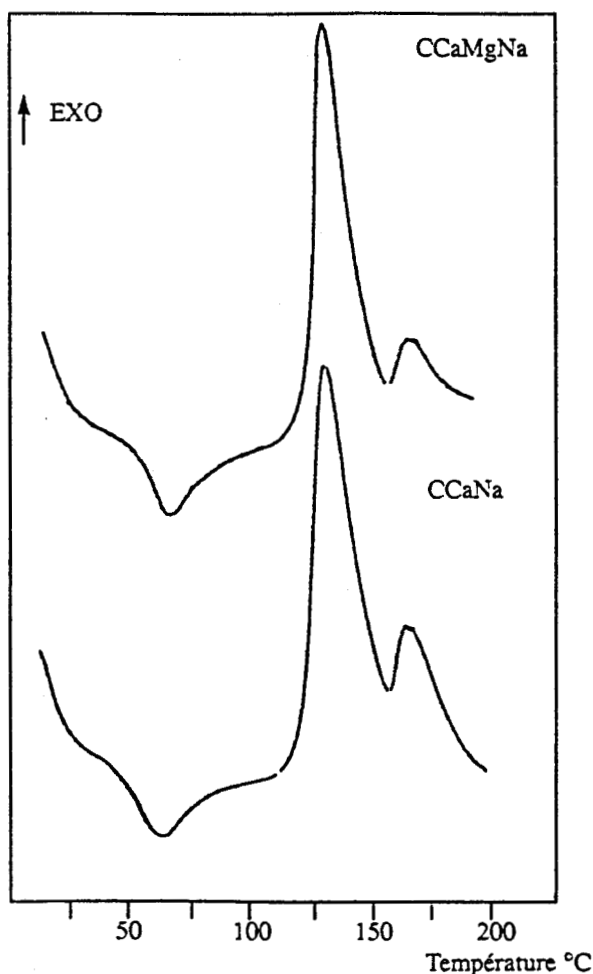


Fig III.8 : Analyse enthalpique différentielle des coacervats CCaNa et CCaMgNa réalisée à 10°C/mn à quantité de matière constante

L'analyse enthalpique différentielle réalisée à 6°/h (Fig III.9) dans les mêmes conditions montre par contre des thermogrammes différents. Le pic endothermique disparaît et indique que nous sommes dans des conditions d'équilibre thermodynamique pour les tensions de vapeur d'eau. Un seul phénomène exothermique apparaît à 85°C pour le coacervat CCaMgNa et rend compte de l'hydrolyse des chaînes. Dans le cas de CCaNa, un pic exothermique intervient dès 75°C et est suivi d'un léger phénomène exothermique à 100°C. Par spectroscopie infra rouge, nous obtenons des spectres identiques à ceux enregistrées par traitement thermique à 80°C sur les figures III.6&7.

La mesure des variations de Cp de ces deux coacervats en fonction de la température montre des variations d'entropie inverses suivant que l'on ait du magnésium ou non (Fig III.9). De plus la superposition d'un phénomène de premier ordre à cinétique lente accompagne les transitions de second ordre. Ces phénomènes ne sont appréciable que pour des vitesses de chauffe lentes de l'ordre de 1 à 10°/h.

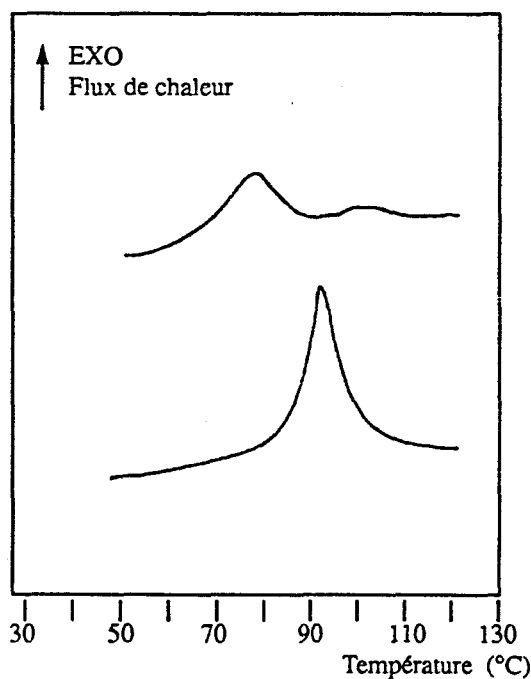


Fig III.9: Analyse enthalpique différentielle des coacervats CCaNa et CCaMgNa réalisée à 6°C/h à quantité de matière constante

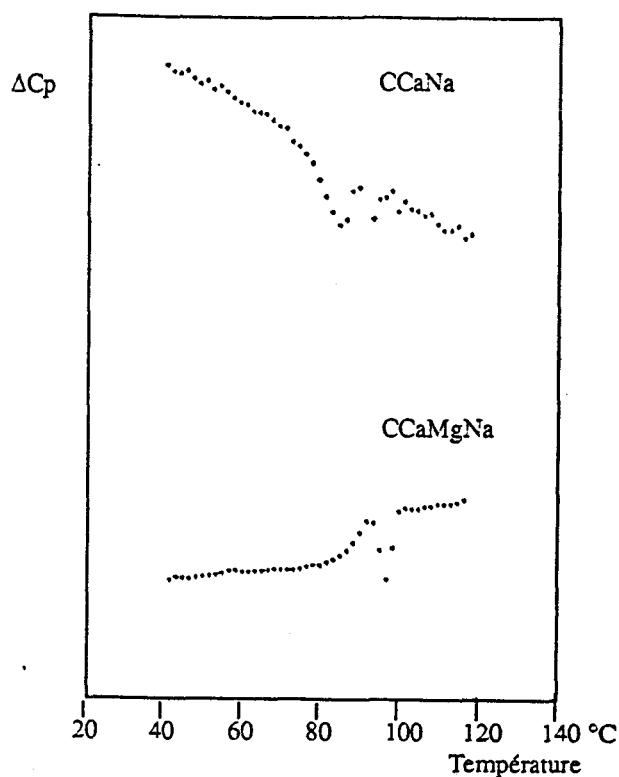


Fig III.10 : Mesure de la variation des Cp des coacervats CCaNa et CCaMgNa

Mesures de la variation des constantes diélectriques

Les chaînes de polyphosphates dans ces milieux concentrés que sont les coacervats subissent des modifications conformationnelles qui sont liées à la présence de différents types d'eau. La spectroscopie micro-onde peut permettre d'apprécier leur susceptibilité dans un champ électrique. En effet, il est possible de définir, dans un milieu diélectrique avec pertes, un nombre complexe ϵ tel : $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$ [87s,87t]

Ces valeurs dépendent principalement de la température, de la fréquence et de la teneur en diélectrique qui revient à la densité volumique des fonctions polaires: ici les groupements hydroxyles. Ainsi une onde électromagnétique peut induire deux processus à l'échelle macroscopique:

- oscillations des charges résiduelles (électrons et ions);
- rotation des molécules et des groupements polaires.

Par une méthode utilisant la technique des petites perturbations dans une cavité résonnante, on peut mesurer les permittivités complexes et la température de l'échantillon chauffé par absorption micro-onde à 2,43 GHz. Cette cavité (Fig III.11) contient, à un maximum de champ électrique d'une onde stationnaire, l'échantillon suspendu sur la fibre d'un thermomètre. La mesure des perturbations apportées à la résonance de la cavité par l'échantillon permet, par comparaison avec des étalons (ici le décanol) d'en déduire et de suivre la variation des constantes diélectriques ϵ' et ϵ'' . Les pertes diélectriques d'un matériau conduisent à son échauffement; les mesures régulières de T , $\epsilon'_T, \epsilon''_T$ permettent de suivre les cinétiques de chauffage.

Les expériences ont été menées sur des échantillons CCaNa et CCaMgNa séchés sous vide primaire (10 à 12% d'eau).

Cavité T0,1,3	
porte-échantillon:	Téflon
etalonnage à 21°C:	Décanol $\epsilon'=2,67$, $\epsilon''=0,413$
chauffage	
puissance:	6W
perturbations :	faibles

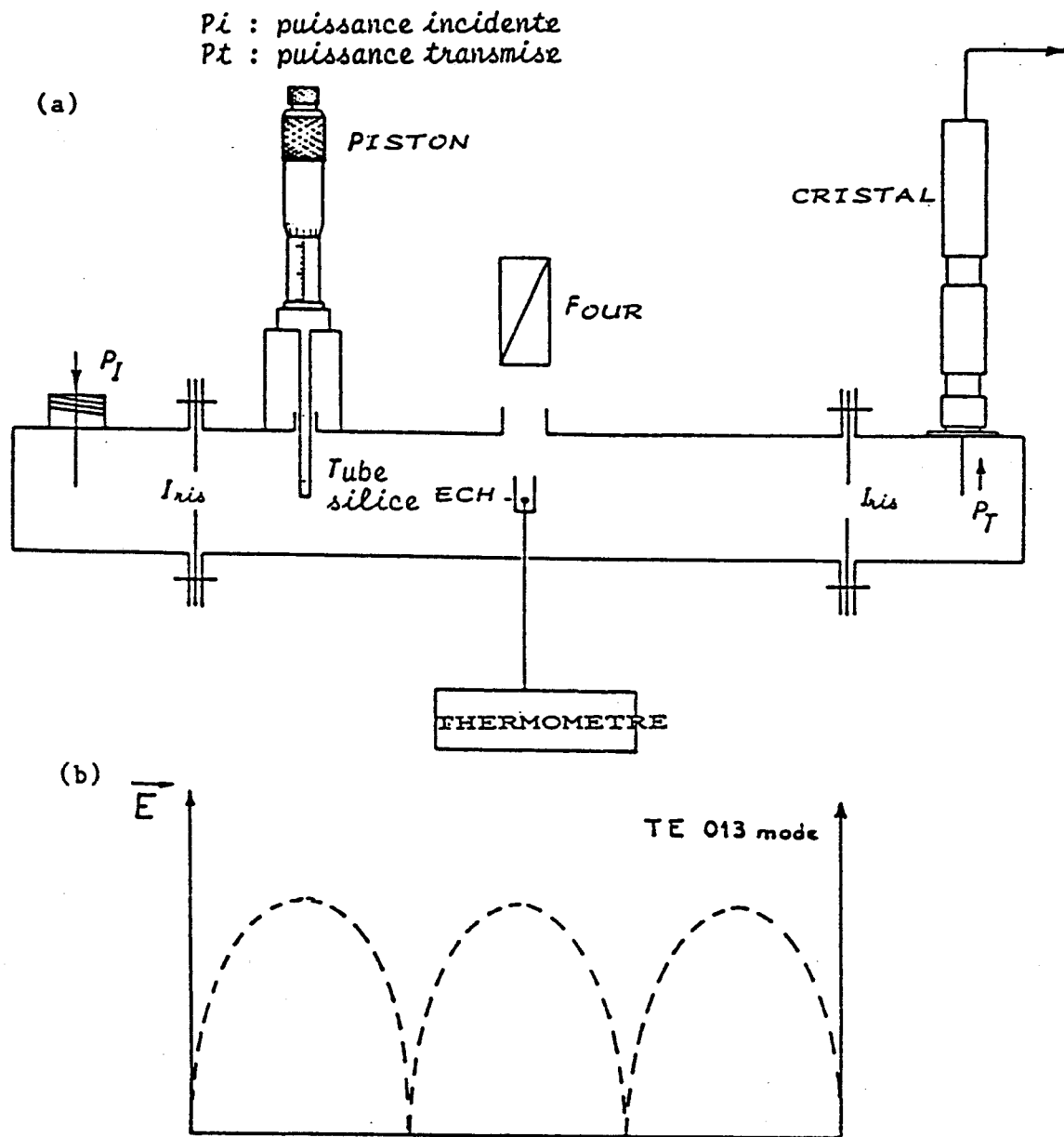


Fig III.11: Représentation schématique de la cavité micro-ondes (a) et de la distribution du champ électrique dans une cavité de mode TE 0,1,3 (b)

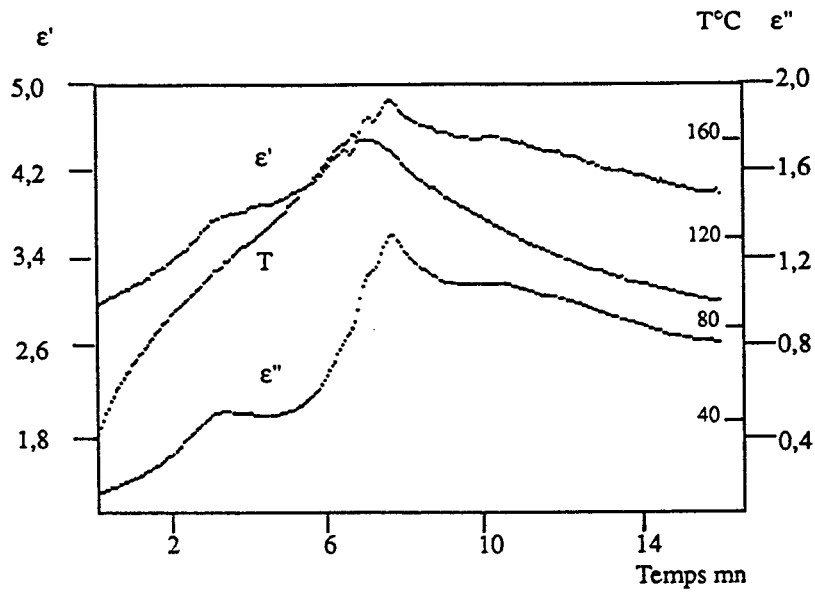


Fig III.12a : Mesure de la variation des constantes diélectriques ϵ' et ϵ'' et de la température en fonction du temps pour le coacervat CCaNa

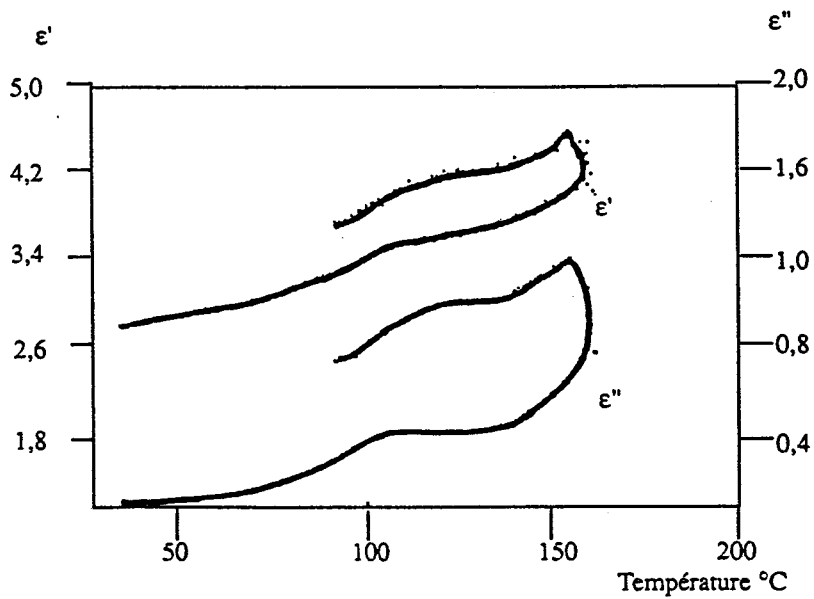


Fig III.12b : Mesure de la variation des constantes diélectriques ϵ' et ϵ'' en fonction de la température pour le coacervat CCaNa

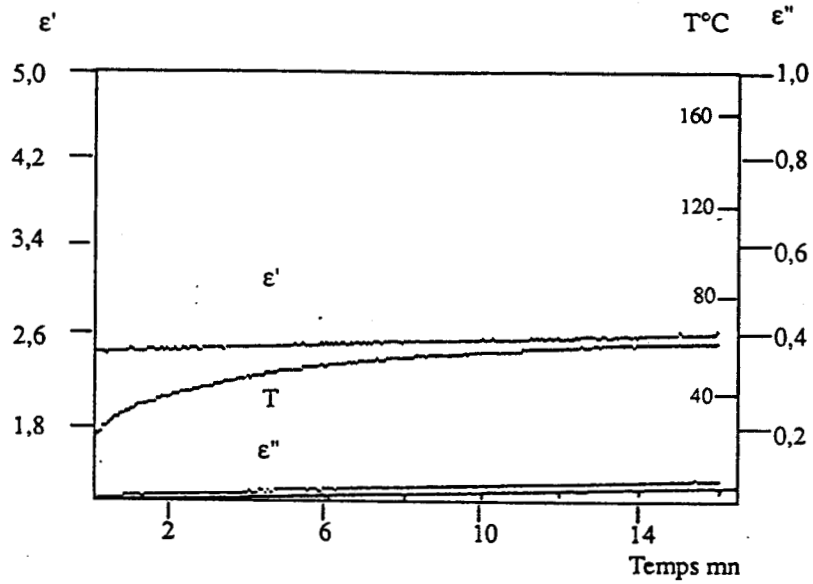


Fig III.13a : Mesure de la variation des constantes diélectriques ϵ' et ϵ'' et de la température en fonction du temps pour le coacervat CCoMgNa

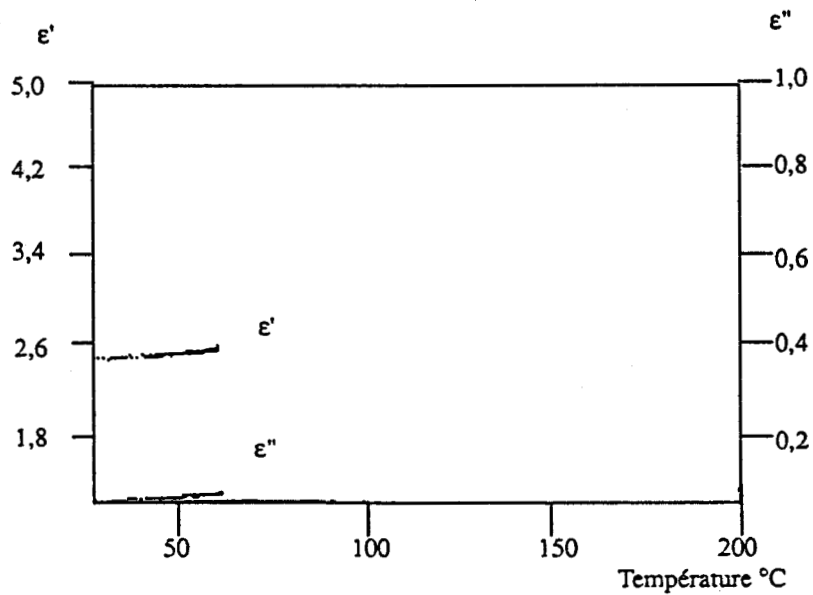


Fig III.13b : Mesure de la variation des constantes diélectriques ϵ' et ϵ'' en fonction de la température pour le coacervat CCoMgNa

La figure III.12 a&b présente les variations des pertes diélectriques et de température pour le coacervat CCaNa. La montée rapide et quasi linéaire de la température de l'échantillon lors des sept premières minutes est accompagnée par deux variations des constantes diélectriques. La première évolution est comprise entre 60 et 110°C puis est suivie d'une deuxième entre 140 et 160°C. Dans la deuxième partie de 7 à 16mn, la température baisse; les pertes diélectriques changent de nature et sont accompagnées d'un refroidissement progressif de l'échantillon. Par spectroscopie infra rouge, nous obtenons un spectre identique à celui de phosphates moins condensés enregistré lors du traitement à 80°C (Fig III.6).

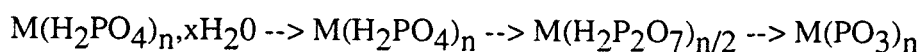
Dans le cas de CCaMgNa placé dans les mêmes conditions (FigIII.13 a&b), les spectres ne présentent pas de modifications au niveau de ϵ' et ϵ'' et la température n'excède pas 60°C. Le spectre infra rouge est identique au coacervat de départ (Fig III.6).

Discussion

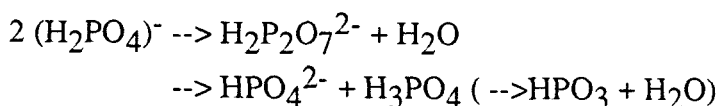
Les phénomènes successifs enregistrés à des vitesses de chauffe importante révèle la même nature de comportement pour les deux coacervats. L'énergie fournie rapidement au système brise les barrières énergétiques et conduit à un comportement identique pour les deux coacervats. Cependant il apparaît que la nature de l'eau associée aux polyphosphates est différente pour les deux coacervats. Les variations de C_p en fonction de la température font apparaître une transition de second ordre à 75°C qui peut être attribué à une modification conformationnelle des chaînes de polyphosphates. L'ajout de cations bivalents intervient sur les transformations ordre-désordre de ces structures complexes. Le rôle pontant du magnésium diminuerait donc l'ionicité des chaînes empêchant une réorganisation des chaînes. Comme nous l'avons vu précédemment, la coacervation s'explique par l'enroulement en pelotes des chaînes de polyphosphates, le cation formateur Ca intervient en pontant de façon intramoléculaire les polyphosphates. Le magnésium augmente les pontages interchaînes. La spectrométrie micro-ondes met en évidence l'importance des modifications conformationnelles sur les réactions d'hydrolyse. Dans le cas du coacervat CCaNa, la variation sensiblement plus rapide de ϵ'' (liée aux modifications de structure) que celle de ϵ' , lors de la première partie de l'enregistrement, met en évidence une réorganisation des molécules d'eau et des chaînes. Ces pertes conduisent à la montée en température et donc à l'hydrolyse des polyphosphates. Cette transformation n'a pas lieu dans le cas de CCaMgNa. Le cation pontant magnésium modifie donc les mécanismes d'hydrolyse lors de chauffages très lents.

Le comportement des coacervats dans la gamme de températures (20 - 300°C) fait apparaître des phénomènes d'hydrolyses complexes. Ils sont liés à la fois à l'arrangement des chaînes polyphosphates, aux cations associés ainsi qu'aux différents types d'eau : eau libre, eau de complexation et eau de condensation. De plus, à mesure que la température s'élève, le système coacervat passe d'un état liquide concentré à une phase solide. Si l'hydrolyse des polyphosphates a été bien étudiée en solution et montre que les produits sont essentiellement des chaînes courtes associées à des cycles. En phase solide, ce sont des ortho- et pyrophosphates acides qui apparaissent. Montagne [91f] a décrit ces phénomènes en s'appuyant sur deux mécanismes : l'hydrolyse intermoléculaire qui met en jeu la réaction de l'eau avec les polyphosphates et l'hydrolyse intramoléculaire qui implique une réaction entre l'eau d'hydratation et le sel (ici hydrogénophosphate). Ce deuxième mécanisme dépend principalement de la polarisation et des propriétés accepteurs d'électrons des cations associés; Il faut ajouter que les orthophosphates hydratés forment facilement des complexes aqueux par liaisons hydrogène et vont donc être fatalement le siège de réactions avec l'eau. Nous avons mis en évidence par spectroscopie infra-rouge (Fig III.6&7) la présence d'hydrogénophosphates ; la diffraction aux rayons X (Fig III.14) montre la formation de structures cristallisées dès 80°C, à 180 et 200°C. Des espèces cristallines apparaissent mais leur identification reste cependant difficile. Néanmoins à partir des données ASTM nous pensons qu'il s'agit d'un mélange d'hydrogéoorthophosphates de calcium et de sodium ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$) $\times\text{H}_2\text{O}$: produit d'hydrolyse intermoléculaire. A 300°C, le diffractogramme est caractéristique du trimétaphosphate de calcium sodium $\text{CaNa}(\text{PO}_3)_3$. Nous reviendrons plus en détail sur cette étape.

Schématiquement, l'évolution, en fonction de la température, des hydrogénophosphates est représentée par la succession de réactions suivantes [84d,87j,85i,88m]:



Néanmoins, les mécanismes ne sont pas aussi simples et deux autres mécanismes concurrentiels peuvent intervenir :



L'importance relative de ces mécanismes dépend essentiellement de la vitesse de chauffe et des cations associés.

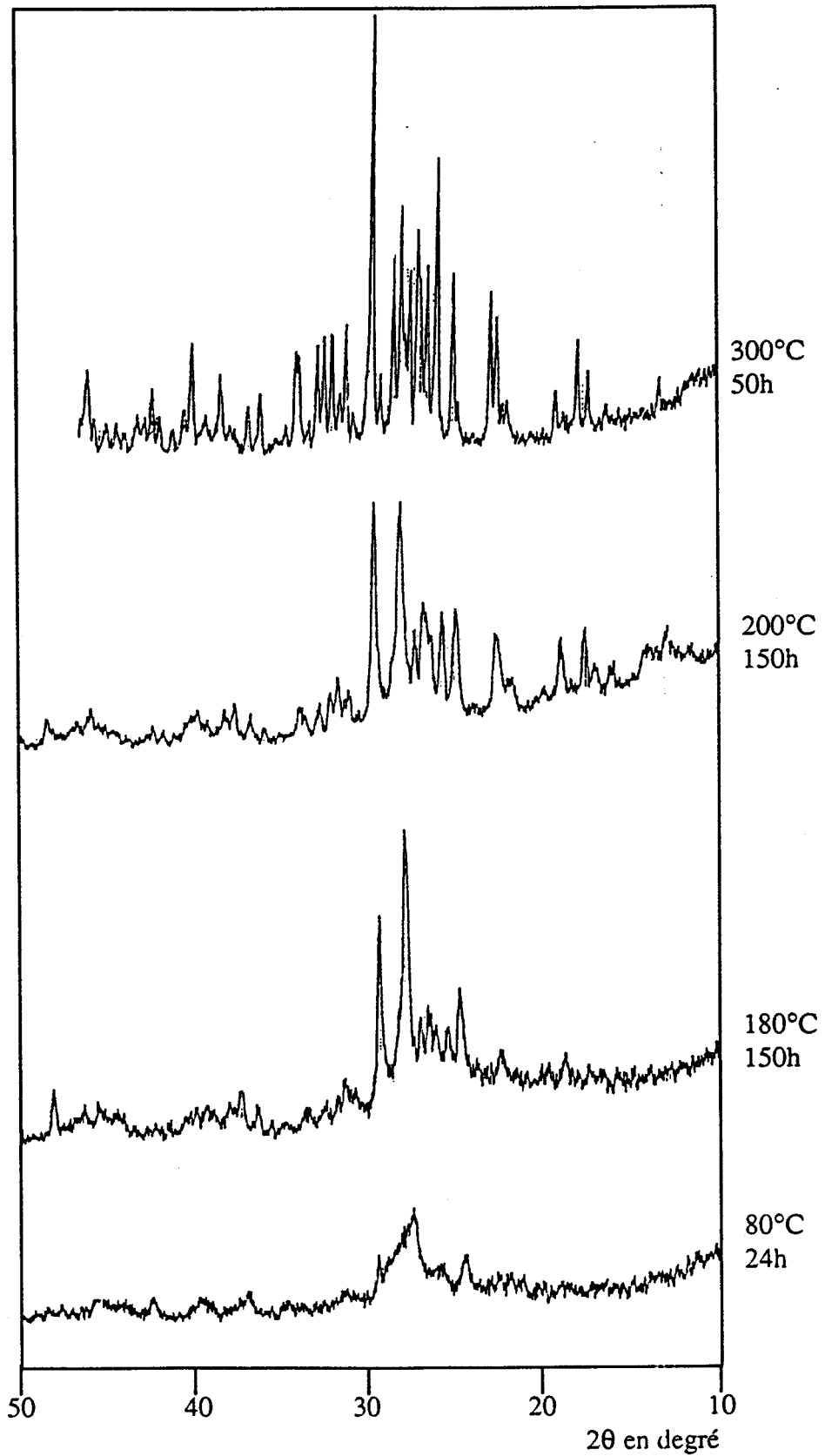


Fig III.14 : Evolution du coacervat CCaNa suivie par diffraction X

Dans le cas du dihydrogénophosphate de calcium, la fraction d'acide phosphorique relarguée (0,5 à 20%) est fonction de la vitesse de chauffe (2,5 à 20°C/mn)[87j]. La réaction avec le magnésium comme cation associé conduit à l'hydrogénopyrophosphate qui donne le cyclotétramétaphosphate de magnésium ($Mg_2P_4O_{12}$) comme terme ultime de condensation [90e].

Cet aspect réactionnel à basse température (0-300°C) est à prendre en compte dans l'évolution des coacervats. En effet, lors de notre étude pour la réalisation d'un revêtement sur métal, la réactivité, vis à vis des oxydes, des phosphates acides et hydratés sera un des facteurs à ne pas négliger. La présence de ces espèces chimiques peut provoquer des réactions parallèles, comme l'attaque du métal et la réaction avec des oxydes utilisés comme charge pour donner des ciments liés chimiquement par réaction acide - base.

Cette propriété peut être utilisée afin de mettre en place un précurseur de revêtement sur métal et le maintenir jusqu'au traitement de brasage. A noter que toutes ces réactions sont accompagnées de départs d'eau importants et sont à l'origine de la création d'une porosité importante.

Nous pouvons donc résumer l'intérêt de ces précurseurs par ces trois propriétés pour la réalisation d'un revêtement :

- Phase liquide visqueuse sans résidus organiques pour le traitement thermique;
- Etape ciment possible par réaction avec des oxydes des hydrogénophosphates;
- Création d'une porosité interconnectée par départs successifs d'eau.

III.2.β ETUDE HAUTE TEMPERATURE

Etude par analyse thermique

Après avoir étudié la réactivité potentielle à basse température de ces précurseurs, nous avons suivi, par analyse thermique différentielle les coacervats CCaNa et CCaMgNa en les ayant préalablement chauffé à 400°C pendant 10 heures (chauffage donnant des résultats identiques au traitement à 300°C vu précédemment) (Fig III.15&16). Les "coacervats", après broyage, ont été placés dans des creusets de platine gainé de carbone sous argon à la vitesse de 5°/mn.

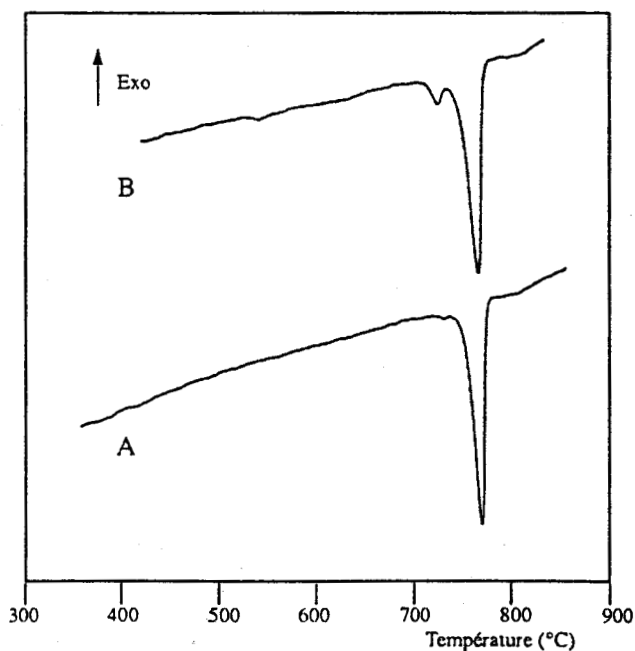


Fig III.15: Analyse thermique différentielle du coacervat CCaNa réalisée à 5°/mn sous argon :
 A: CCaNa chauffé au préalable à 400°C 10h
 B : A refroidi à une vitesse de 10°C/mn

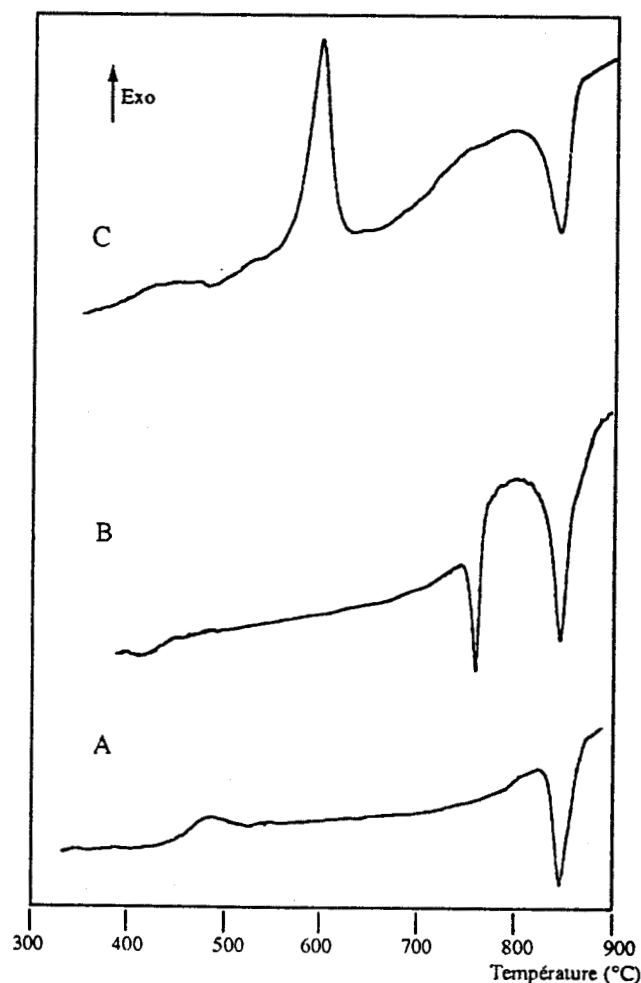


Fig III.16 : Analyse thermique différentielle du coacervat CCaMgNa réalisée à 5°/mn sous argon :
 A: CCaMgNa chauffé au préalable à 400°C 10h
 B : A refroidi à une vitesse de 10°C/mn
 C : Verre obtenu après une trempe de A.

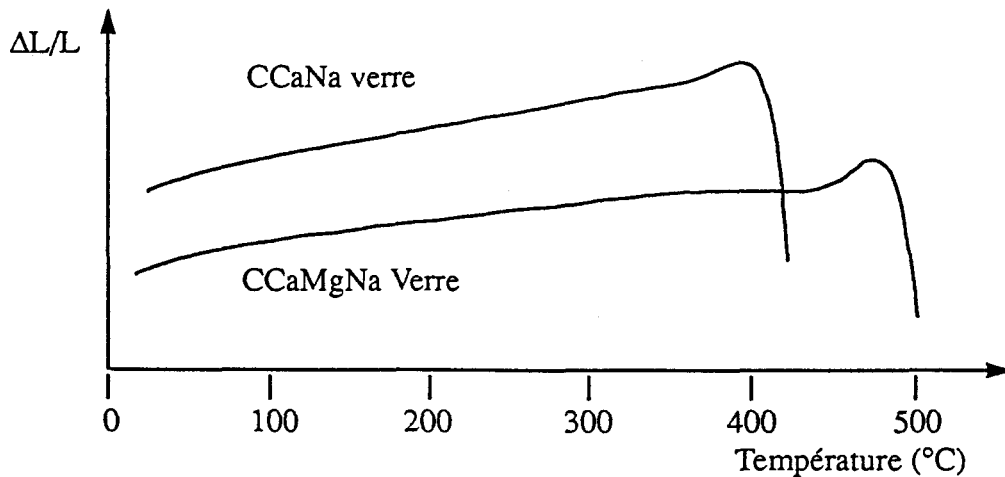


Fig III.16 : courbe dilatométrique des verres obtenus après fusion et trempe des coacervats CCaNa et CCaMgNa

Le thermogramme (Fig III.15) de CCaNa se caractérise par un phénomène endothermique à 755°C indiquant la fusion du produit. La trempe de celui-ci nous donne un verre. Le thermogramme de verre correspondant [85m] présente trois phénomènes thermiques caractéristiques de l'évolution d'un verre. A la température de 360°C, un changement de ligne de base caractérise une transition de second ordre: la transition vitreuse confirmée par la mesure en dilatométrie (Fig III.17). Un pic exothermique important est présent à 420°C représentant la cristallisation des espèces présentes dans le verre. Enfin apparaît à 730°C un pic endothermique qui caractérise la fusion du produit issu de la dévitrification du verre. Après refroidissement contrôlé du produit obtenu à la fusion, nous observons lors d'un nouveau chauffage, deux phénomènes endothermiques à 713 et 755°C. Il apparaît donc deux phases lors de ce refroidissement contrôlé qui indique que nous sommes en présence de solutions solides.

En ce qui concerne le coacervat CCaMgNa, le thermogramme (Fig III.16) présente deux phénomènes thermiques: l'un exothermique à 480°C montrant la fin de la cristallisation des espèces phosphatées, puis l'autre endothermique à 840°C indiquant la fusion du produit. Celui-ci présente au chauffage, après refroidissement contrôlé, deux pics endothermiques à 750°C et 840°C. Ceux-ci montre l'existence de solution solide au niveau du coacervat. Enfin le thermogramme du verre obtenu après fusion et trempe, présente les trois phénomènes thermiques des verres à savoir une transition vitreuse à 440°C, un pic exothermique à 550°C

lié à la cristallisation du système phosphate puis un pic de fusion endothermique à 810°C. L'étude en dilatométrie des verres obtenus après fusion, trempe et recuit à 350°C nous confirme la présence de la transition vitreuse et permet d'accéder aux valeurs des coefficients de dilatation de ces verres ($15.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour la verre CCaNa et $12,5.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour le verre CCaMgNa).

Spectroscopie infra rouge et Raman

L'étude par spectroscopie infra rouge et Raman est présentée sur les figures III.18&19 et tableau III.1. Ces spectres sont caractéristiques de verres de métaphosphates [54a,85e]. Les vibrations de valence antisymétriques VasPO_2 du squelette PO_3 sont mises en évidence par les bandes situées vers 1265 cm^{-1} (IR). Les bandes situées vers 1180 cm^{-1} (Raman) et 1090 cm^{-1} (IR) correspondent aux vibrations de valence VsPO_2 . Les liaisons P-O-P sont caractérisées à 1003 et 880 cm^{-1} pour les vibrations de valence antisymétriques VasPOP et à 740 cm^{-1} (IR) et vers 700 cm^{-1} (Raman) pour les vibrations symétriques VsPOP . Dans les basses fréquences, les déformations du squelette PO_3 sont rassemblées dans une large bande centrée sur 500 cm^{-1} .

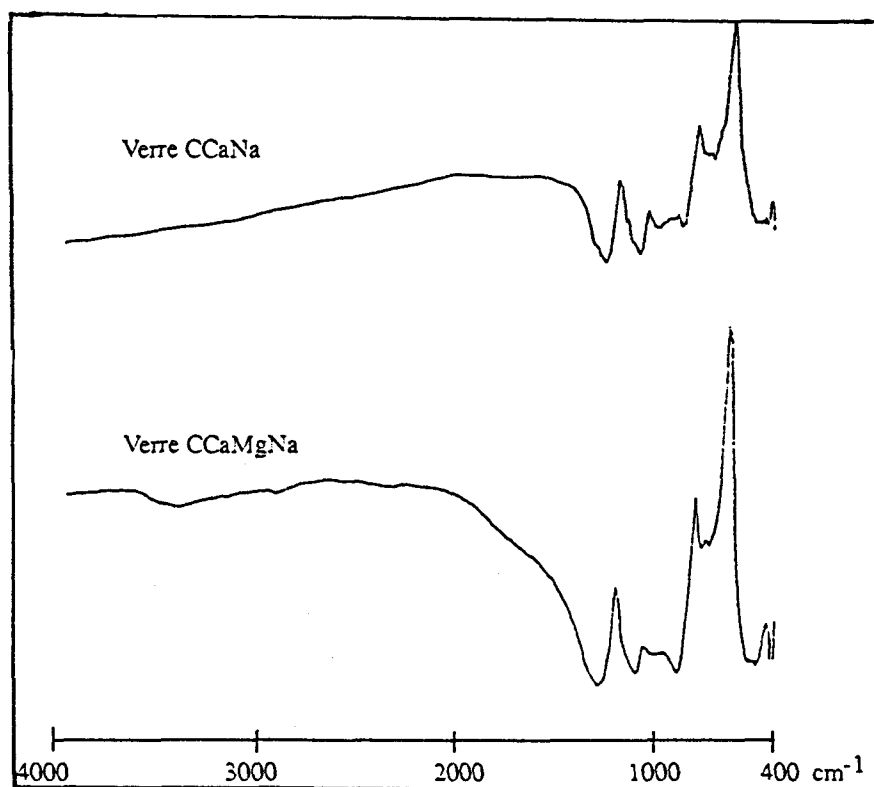


Fig III.18 : Spectres d'absorption infra rouge des verres obtenus fusion et trempe des coacervats CCaNa et CCaMgNa

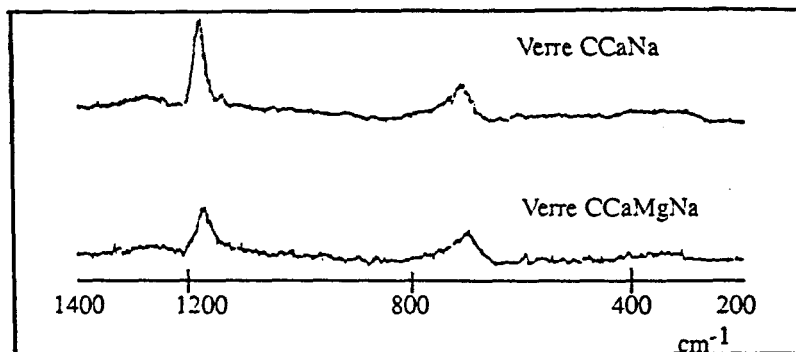


Fig III.19 : spectres de diffusion Raman des verres obtenus après fusion et trempe des coacervats CCaNa et CCaMgNa

Infra-rouge	Raman	Attributions	Infra-rouge	Raman	Attributions
1264	1250	Vas PO ₂	1266	1180	Vas PO ₂
	1175	Vs PO ₂	1087		Vs PO ₂
1094		v P-O	1004		v P-O
883		Vas POP	880		Vas POP
740		Vs POP	740		Vs POP
	695		520	700	
520		δ squelette PO ₃		350	δ squelette PO ₃
	350				

Tableau III.1: fréquences relevées en spectroscopie infra-rouge et raman des verres CCaNa et CCaMgNa

Discussion

Les métaphosphates ont fait l'objet de nombreuses études de diagrammes (Fig III.20,21&22) souvent contestées. Habituellement préparé par fusion de mélange de dihydrogénophosphate d'ammonium associé à des sels comme les carbonates, les études demandent des précautions particulières compte tenu du caractère corrosif des métaphosphates et des vapeurs de P₂O₅ présentes à la fusion. Par exemple le diagramme (Fig III.20) pour le système métaphosphate de sodium -métaphosphate de calcium (NaPO₃-Ca(PO₃)₂) a été établi par Morey [52a] et revu par Durif [70a]. La formulation du coacervat CCaNa correspond au point péritectique du diagramme caractéristique du trimétaphosphate double calcium sodium NaCa(PO₃)₃. Dans le cas du coacervat CCaMgNa, le diagramme ternaire (Fig III.22) du mélange des métaphosphates de calcium, de sodium et de magnésium place la formulation dans le triangle trimétaphosphate de calcium sodium, trimétaphosphate de magnésium sodium et métaphosphate de calcium.

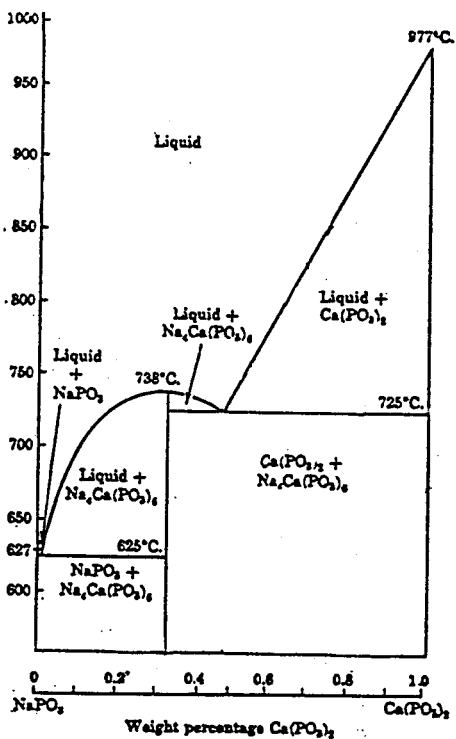


Fig III.20a

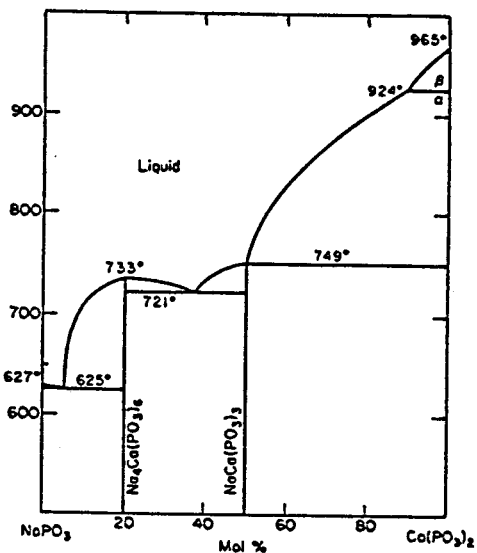


Fig III.20b

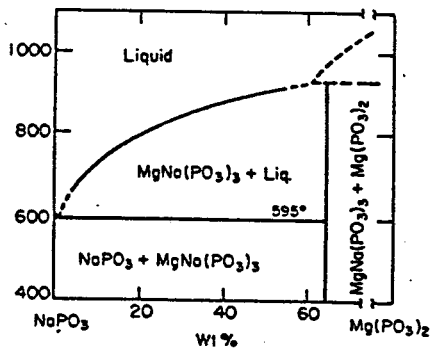


Fig III.21a

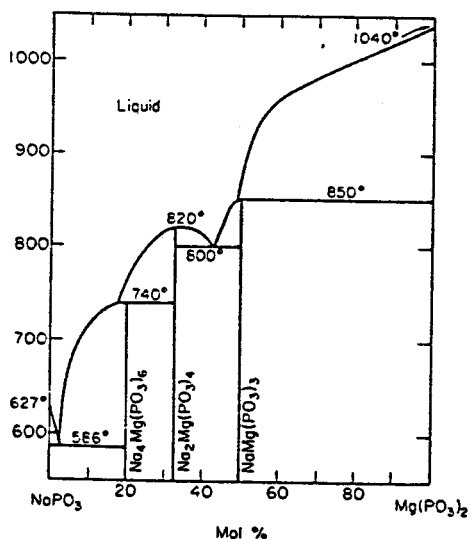


Fig III.21b

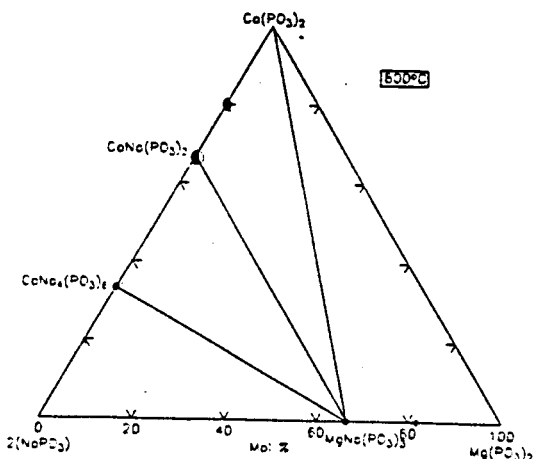
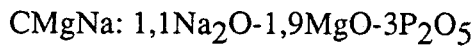


Fig III.22

Diagrammes d'équilibre des différents mélanges de métaphosphates

Afin de pouvoir identifier le rôle du magnésium dans l'évolution du composé ternaire, nous avons préparé, en parallèle, le coacervat CMgNa dans les mêmes conditions que CCaNa . Nous obtenons après dosage la formulation suivante :



L'étude en analyse thermique présente un point de fusion à 905°C dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Le diagramme [68a] du mélange métaphosphates de sodium et magnésium (Fig III.21) a été établi par Durif et coll mais a été revu [76b] en éliminant le tétramétaphosphate de sodium magnésium $\text{MgNa}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Caractérisation des espèces cristallines intermédiaires

Afin de caractériser la nature des espèces chimiques présentes et de compléter l'étude de l'évolution des coacervats en fonction de la température, nous les avons étudiés par diffraction des rayons X, et par spectroscopie infra-rouge et Raman (Fig III.23,24&25 tableau III.2&3). Pour cela, nous avons chauffé ces coacervats après les recondensations des espèces issues de l'hydrolyse et avant la fusion ; nous présentons les spectres que nous avons obtenus après un traitement thermique à 500°C pendant 60 heures pour les coacervats CCaNa et CMgNa car ils sont caractéristiques d'une bonne cristallisation de nos systèmes phosphatés . En ce qui concerne le coacervat CCaMgNa, nous l'avons suivi à deux températures pendant 10 heures car une évolution intervient lors de la montée en température.

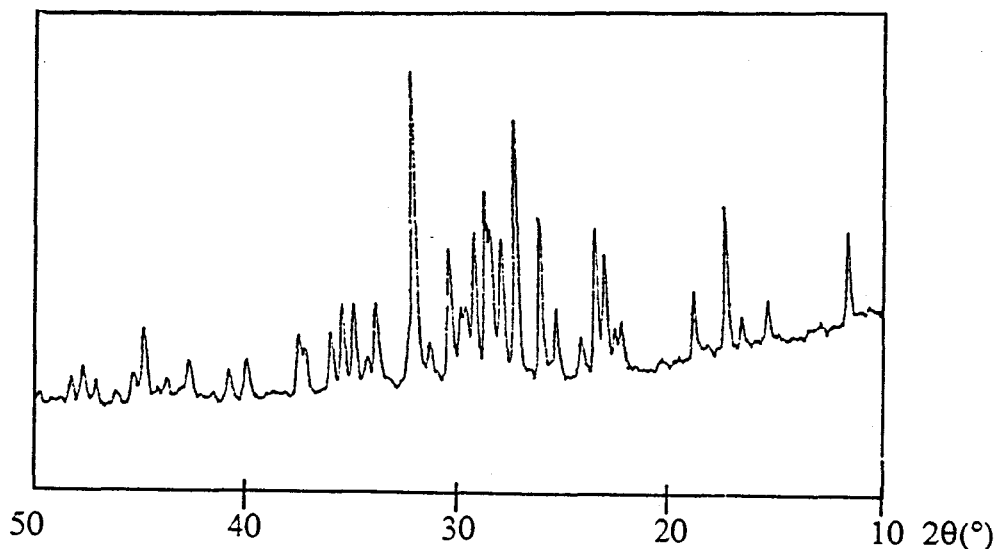


Fig III.23 a: Diffractogrammes X du coacervat CCaNa chauffé à 500°C pendant 60 heures à l'air

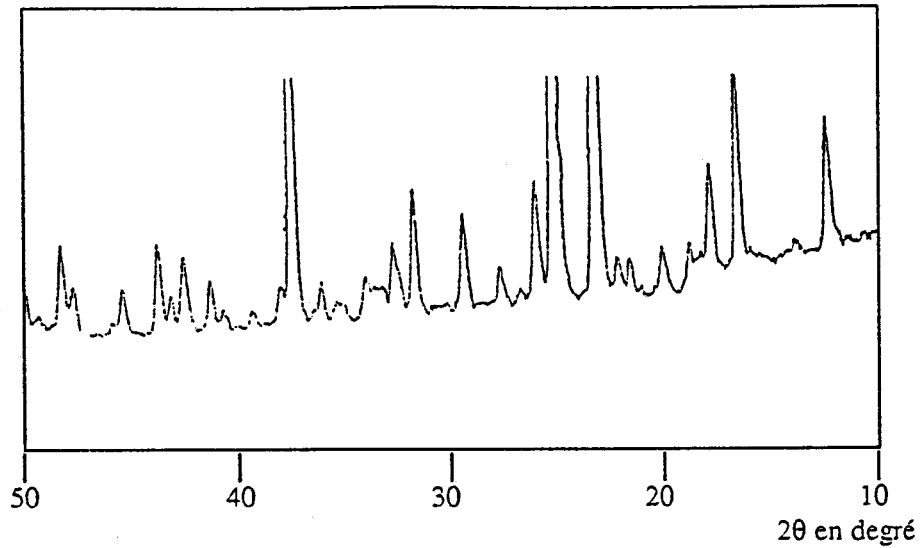


Fig III.23 b: Diffractogrammes X du coacervat CMgNa chauffé à 500°C pendant 60 heures à l'air

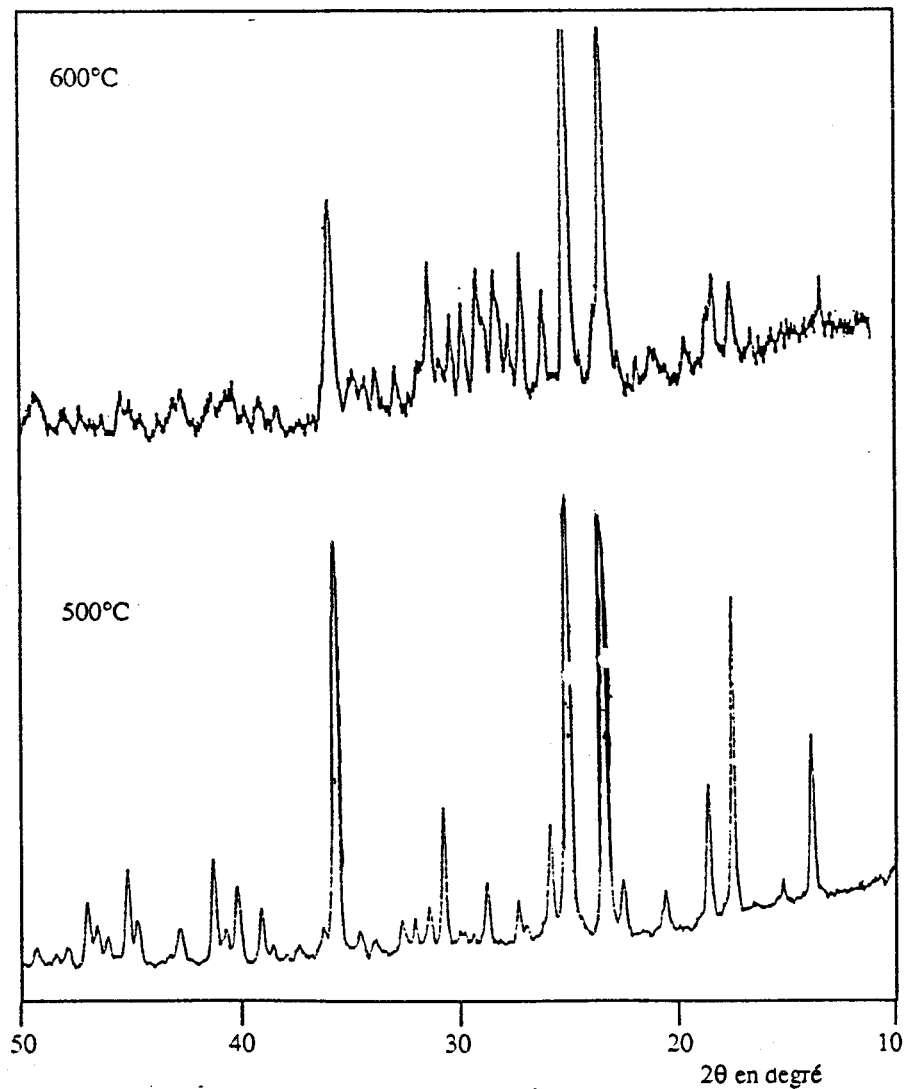


Fig III.23 c: Diffractogrammes X du coacervat CCaMgNa chauffé à 500°C et 600°C pendant 60 heures à l'air

CCaNa		CaNa(PO ₃) ₃		Ca(PO ₃) ₂	
2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)
11,8	7,5	11,7	7,55		
		12	6,90		
13,4	6,61	13,3	6,61		
16,6	5,32	16,6	5,32		
17,6	5,03				
18,3	4,84	18,3	4,84		
19,6	4,52	19,6	4,52	19,5	4,56
				20,9	4,24
22,4	3,95	22,6	3,93		
22,8	3,90	22,9	3,88		
23,2	3,83	23,3	3,81		
23,7	3,75	23,7	3,75		
24,1	3,68			24	3,70
25,2	3,52			25,3	3,51
25,9	3,43	26	3,43		
26,8	3,32	26,9	3,30		
27,4	3,24	27,4	3,24		
27,5	3,19	27,5	3,19		
28,2	3,16	28,2	3,16		
28,4	3,13	28,5	3,12	28,4	3,13
28,8	3,09	28,9	3,08		
29,5	3,02	29,6	3,01		
30	2,97			29,9	2,98
30,4	2,93	30,4	2,93		
31	2,88	31	2,88		
31,3	2,85	31,2	2,86		
32,1	2,78	32,1	2,78	32,1	2,78
32,6	2,74	32,6	2,74		
33	2,71	33	2,71		
33,5	2,67	33,5	2,67		
34	2,63	34	2,63		
34,3	2,61	34,4	2,60		
35,5	2,52	35,5	2,52		
35,7	2,51				
37,8	2,37				
38,7	2,32				
39,2	2,29				

CMgNa		MgNa(PO ₃) ₃	
2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)
13,9	6,36		
15,2	5,82		
17,6	5,03	17,7	5,01
18,6	4,76	18,7	4,73
20,6	4,30	20,8	4,26
22,5	3,94	22,6	3,93
23,4	3,79	23,4	3,80
25	3,55	25,05	3,55
25,8	3,45	25,9	3,44
26,8	3,32		
27,3	3,26	27,3	3,26
28,7	3,10	28,8	3,10
29,7	3,00		
30	2,97		
30,7	2,90	30,8	2,90
31,4	2,84	31,5	2,84
32	2,79		
32,7	2,73		
33,8	2,64		
34,5	2,59		
35,6	2,51	35,7	2,51
36,2	2,47		
37,2	2,41		
38,4	2,34		
39	2,30		
40	2,25		

Tableau III.2a valeurs de diffraction X pour CCaNa chauffé à 500°C pendant 60 heures

Tableau III.2b valeurs de diffraction X pour CMgNa chauffé à 500°C pendant 60 heures

CCaMgNa 500°C	CCaMgNa 600°C	MgNa(PO ₃) ₃	CaNa(PO ₃) ₃	Ca(PO ₃) ₂
			11,7 7,55	
			12 6,90	
	13,5 6,55		13,3 6,61	
14,1 6,27				
15,5 5,71			16,6 5,32	
17,8 4,97	17,6 5,03	17,7 5,01		
	18,5 4,79		18,3 4,84	
18,9 4,69		18,7 4,73		
	19,7 4,50		19,6 4,52	19,5 4,56
20,8 4,26		20,8 4,26		20,9 4,24
21,6 4,11	21,3 4,16			
22,6 3,93		22,6 3,93	22,6 3,93	
			22,9 3,88	
23,5 3,78	23,4 3,79	23,4 3,80	23,3 3,81	
			23,7 3,75	
				24 3,70
25,1 3,54	24,9 3,57	25,05 3,55		
	25,2 3,53			25,3 3,51
26 3,42	26,1 3,41	25,9 3,44	26 3,43	
			26,9 3,30	
		27,3 3,26		
			27,5 3,24	
28 3,18	27,7 3,21		27,9 3,19	
			28,2 3,16	
				28,4 3,13
			28,5 3,12	
		28,8 3,09	28,9 3,08	
29,2 3,05	29,2 3,05		29,6 3,01	29,9 2,98
	29,8 2,99		30,4 2,93	
	30,3 2,94		31 2,88	
31 2,88		30,8 2,90	31,2 2,86	
	31,3 2,85	31,5 2,84		
32 2,79			32,1 2,78	32,1 2,78
			32,6 2,74	
	33 2,71		33 2,71	
			33,5 2,67	
33,9 2,64	33,8 2,64		34 2,63	
34,6 2,59	34,4 2,60		34,4 2,60	
	35 2,56			
35,6 2,51	35,5 2,52	35,7 2,51	35,5 2,52	
	38,4 2,34			
39 2,30	39,2 2,29			
40 2,25	40,4 2,23			

Tableau III.2c valeurs de diffraction X pour CCaMgNa
chauffé à 500°C et 600°C pendant 10heures

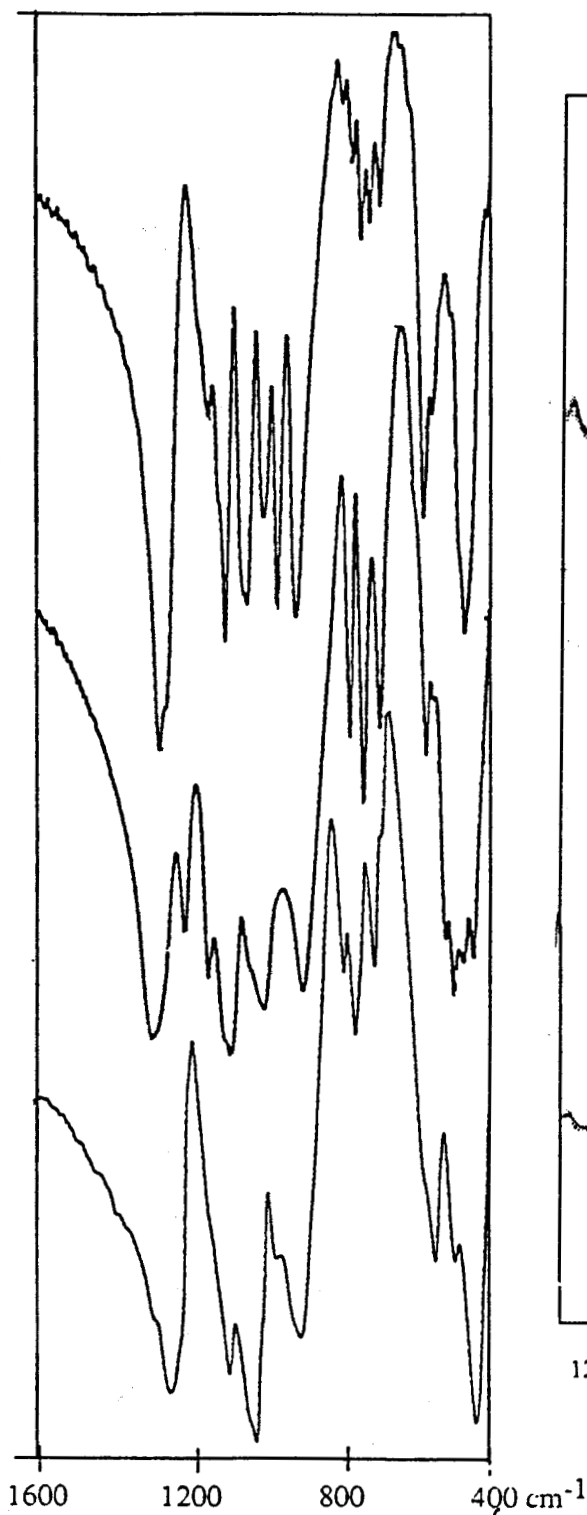


Fig III.24 : spectres infra-rouge des coacervats chauffés à 500°C (60 heures pour CCaNa et CMgNa et 10 heures pour CCaMgNa)

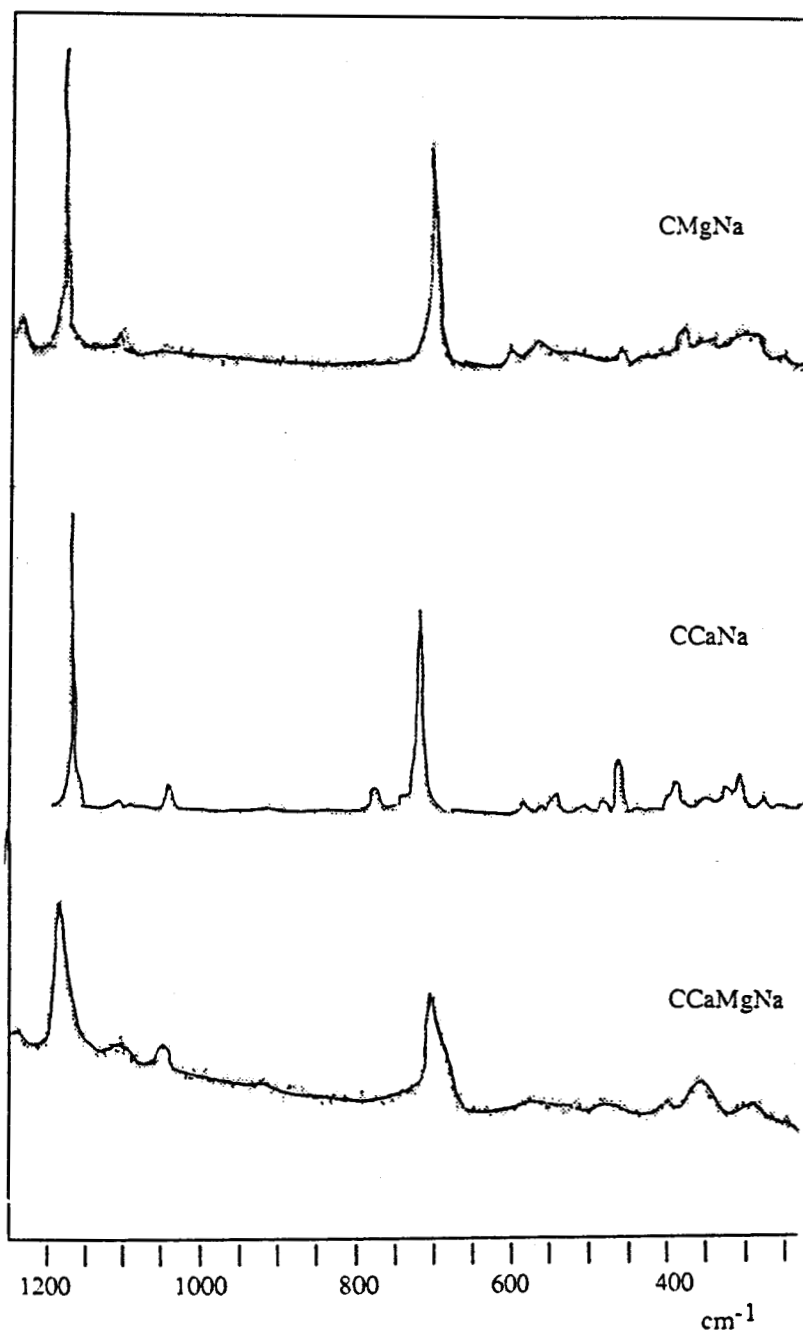


Fig III.25: spectres de diffusion Raman des coacervats chauffés à 500°C (60 heures pour CCaNa et CMgNa et 10 heures pour CCaMgNa)

Infra-rouge	Raman	Attributions
1279		
1259	1258	v _{as} PO ₂
1186	1193	
1159		
1126		v _s PO ₂
1109	1114	
1062		
1052		
1009		
974		v P-O
917		
805		
779		v _{as} POP
755		
734		
709	705	
	605	v _s POP
	574	
591		
561		δ squelette PO ₃
480		
467		
	380	
	297	
	195	

CCaNa

Infra-rouge	Raman	Attributions
1295		
1286		v _{as} PO ₂
1216		
1152	1174	
1111		v _s PO ₂
1097		
1045	1045	
1018		
906		v P-O
780	780	v _{as} POP
745		v _s POP
701	721	
584	582	
557	562	
	547	
	540	δ squelette PO ₃
530		
510		
486	480	
460	460	
	437	
	384	
	332	
	305	liaison M-O
	272	

CMgNa

Infra-rouge	Raman	Attributions
1306		
1266	1260	v _{as} PO ₂
1243		
	1180	
1152		v _s PO ₂
1117	1120	
1062		
1053	1048	v P-O
992		
925		
792		v _{as} POP
765		
740		
	705	v _s POP
680		
592	580	δ squelette PO ₃
566		
518		
472	470	
	392	
	350	
	309	liaison M-O
	267	

CCaMgNa

Tableau III.3 : Valeurs de fréquences relevées en spectroscopies infra rouge et Raman pour CCaNa et CMgNa chauffés à 500°C pendant 60 heures et pour CCaMgNa 600°C 10heures

Discussion

L'étude approfondie des diffractogrammes nous permet de les indexer facilement et nous retrouvons les espèces cristallines que nous pouvions prévoir à partir des diagrammes et de la formulation des coacervats de départ. Il est intéressant de noter que dès les basses températures, nous observons des recondensations menant à des espèces bien cristallisées (Fig III.14). Il apparaît donc que nous sommes en présence de précurseurs très homogènes. En effet l'obtention de ces espèces cristallines est habituellement obtenue après cristallisation des systèmes fondus. Nous obtenons donc comme espèces principales dans tous les cas des trimétaphosphates doubles de sodium calcium et de magnésium. Dans le cas du coacervat de manganèse sodium, l'étude [91e] a montré la présence de trimétaphosphate double de manganèse sodium. L'étude spectroscopique en infra rouge et Raman confirme que nous sommes en présence de phosphates condensés cristallisés [73a,62a,85e,54a,I]. Il est à noter que la finesse des bandes observées pour les coacervats CCaNa et CMgNa précise que nous avons une structure organisée; par contre dans le cas de CCaMgNa, la présence de deux espèces cristallines interfèrent sur la largeur des bandes. Le squelette PO_3 est mis en évidence par les fréquences de vibrations $\nu(PO_2)$ et $\nu(POP)$ (symétriques et antisymétriques) et par les déformations. Le rapport des intensités $\nu_s(PO_2) / \nu_s(POP)$ en Raman est du même ordre de grandeur dans tous les cas et montre que nous sommes en présence de structure en longues chaînes. A basse fréquence en Raman, la multiplicité des bandes observées est à relier avec les études sur la nature des sites qu'occupent les cations associés [62a]. Cependant, nous n'avons pas pu localiser avec précision ces sites de nature tétraédrique ou octaédrique des différents cations pour pouvoir interpréter.

Il apparaît donc que les coacervats soient des précurseurs intéressants à mettre en œuvre dans l'obtention de verres phosphatés formulés à basse température. La succession des étapes réactionnelles résumée sur le tableau III.5 suivant permet de prévoir la réactivité de ces précurseurs

En effet l'utilisation des verres de phosphates préparés par fusion des coacervats dans les systèmes CCaNa et CCaMgNa comme revêtement sur alliage titane apparaît donc comme une voie intéressante. Les températures de fusion de ces systèmes nous permettent de répondre à un premier impératif quant à la réalisation du revêtement sur titane : la température de travail doit être inférieure ou égale à 900°C. Cependant, l'adaptation des coefficients de dilatation n'est pas optimale et nous verrons comment y remédier par l'utilisation de ces verres comme liants [84e,86h]. Il faut principalement retenir que nous avons un système précurseur de verre ayant les propriétés suivantes : préparation par voie de chimie douce d'une formulation sans additifs organiques, une étape potentielle de liant - ciment par réaction acide base, la création d'une porosité par les dépôts d'eau successifs et enfin la formation d'un verre de métaphosphates extrêmement réactifs vis à vis des métaux et de leur oxydes.

Un des points importants est de connaître le comportement de ces verres face à la corrosion. Les verres utilisés comme implant doivent en effet posséder des propriétés particulières. D'une part, ils seront soumis à des contraintes dites biologiques et d'autre part à d'autres de type mécanique. On peut considérer que la corrosion par les fluides biologiques constitue une étape importante et complexe. Afin de modéliser le comportement à la corrosion de ces verres phosphatés, nous avons choisi d'étudier la formation de gel (modèle décrit pour expliquer certaines corrosions de verres) à partir des coacervats de polyphosphates.

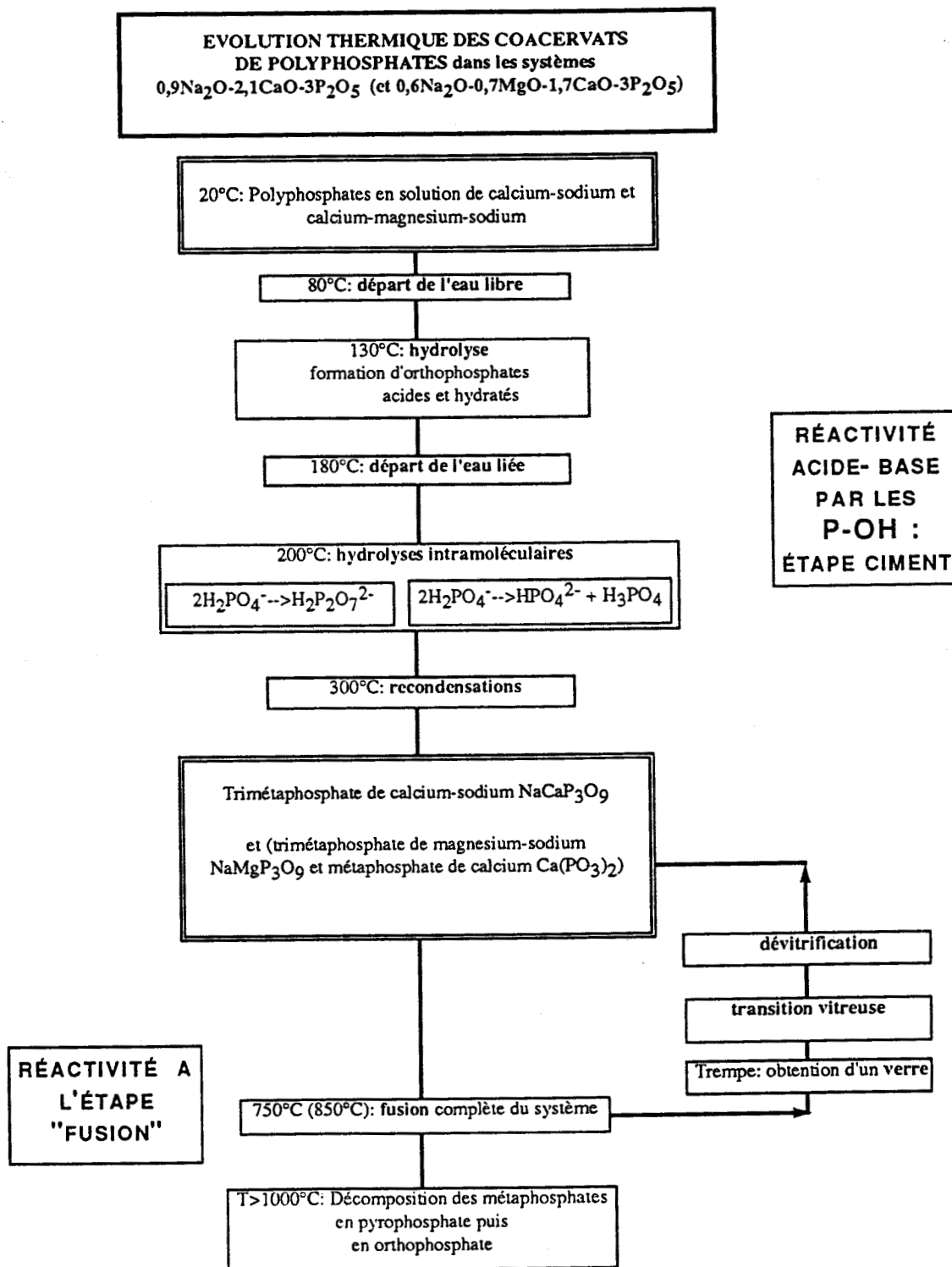


Tableau III.5 : schéma synoptique représentant la réactivité potentielle des coacervats de polyphosphates en fonction de la température

III.3 .MODÉLISATION DE LA CORROSION DES VERRES PHOSPHATÉS

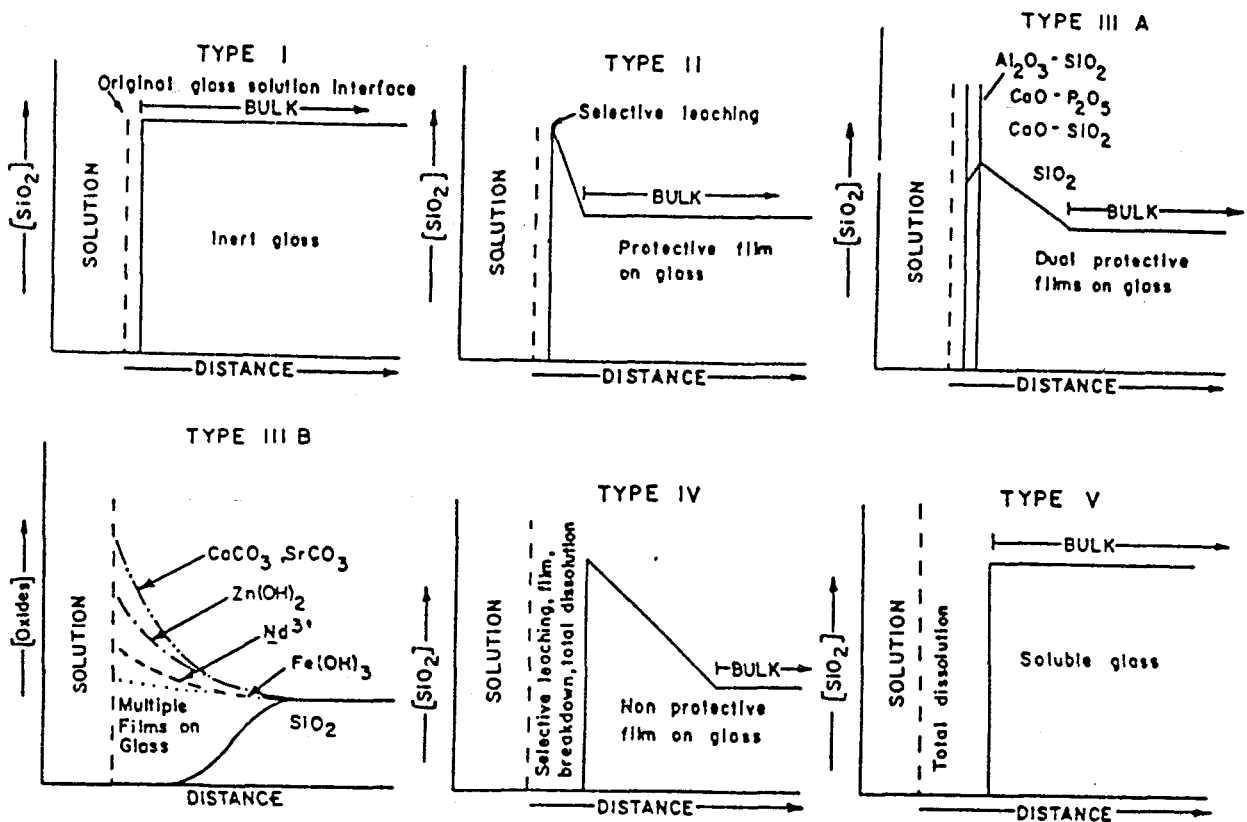
Le milieu biologique est un des milieux les plus drastiques qui soit. Capable de s'adapter rapidement grâce à ses propriétés tampon uniques, le pH est un des paramètres conditionnant la corrosion. *In vivo*, lors d'une implantation [83c], le pH varie pour devenir très acide (de l'ordre de 2) pour revenir ensuite à son seuil habituel (7,4) si le matériau implanté est compatible. Dans la cas de nos verres phosphatés, la mesure de la corrosion à l'eau en soxhlet à 80°C montre que leur tenue est limitée à quelques jours. A température ambiante, le verre issu de la trempe après fusion du CCaMgNa présente une durabilité (de l'ordre de 10^{-6} g/cm².s beaucoup plus importante que le verre provenant de CCaNa (10^{-4} g/cm².s). Cependant l'apparition d'un gel en surface du verre est à rapprocher des modèles type III de Hench [86k,91h] qui propose toute une série de modèles (Fig III.26) en fonction de la composition des verres. En particulier, dans le cas de verres applicables en génie biomédical, il retient les systèmes où la formation d'un gel de surface entraîne la précipitation de phosphate de calcium. C'est essentiellement de la stabilité du gel dont va dépendre cette précipitation en jouant un rôle sur la cristallogénèse [86k,86p]. Compte tenu des agents complexants organiques présents lors d'une implantation, susceptibles d'échanges ioniques avec ce gel de surface, la succession des étapes d'hydrolyse va mener vers la précipitation d'espèces orthophosphate. Bunker [84a] a proposé un mécanisme en plusieurs étapes libérant des espèces polyphosphates lors de la corrosion des verres phosphatés suivi de mécanisme de coupure de ces chaînes. Afin de modéliser cet aspect gel et compte tenu du modèle de Bunker sur la libération de polyphosphates de surface lors, nous avons regardé si une transformation des coacervats (polyphosphates aqueux acides) par augmentation du pH (ajout d'une base forte soude et ammoniacque) pouvait rendre compte de la formation d'un gel [87u] .

Rappels sur les gels

On admet généralement que les gels sont constitués de particules colloïdales (de taille 2-200nm) et ne traversant pas les membranes artificielles ou naturelles). Celles ci donnent une structure cohérente interpénétrée d'un liquide;

Deux types de gels sont couramment reconnus :

- les gels chimiques;
- les gels physiques.



Un gel chimique peut être considéré comme des macromolécules en équilibre avec un sol qui le nourrit en solide et en liquide. Le liquide est emprisonné dans un réseau tridimensionnel formé par des polymères réticulés. La cohésion du système fait intervenir de véritables liaisons chimiques.

Nous citerons pour exemple les alcogels chimiques de silice ou de titane [80a, 80b, 80c]

En ce qui concerne les gels physiques, ils dérivent directement du sol. Lorsqu'il renferme des particules colloïdales ayant tendance à se lier, leurs collisions donnent naissance à des agrégats. Le sol se transforme en gel si le processus se poursuit jusqu'à immobilisation totale du gel. Ce sont des interactions faibles de type Van Der Waals qui assurent la stabilité du gel.

Toutefois une distinction trop nette entre les deux systèmes entrainerait des confusions sur les forces mises en jeu. En effet si la stabilité des produits finals n'est pas assurée par des forces de même nature, au départ elles le sont. Les gels de polyphosphates appartiennent à cette catégorie. Ce sont des hydrogels physiques. Les paramètres comme la concentration, le pH, la nature de la solution, la température conditionnent les phénomènes de complexation qui mènera à la prise en masse du gel. De plus, ces facteurs influencent la stabilité des polyphosphates en solution. Draoui a établi pour la formation de gel dans le système $CaO-Na_2O-P_2O_5$ un ensemble de règles permettant de gélifier une solution de polyphosphates:

- Il sera donc intéressant de se trouver à des pH proches de 7 pour la gélification. L'acidité du milieu provoque des réactions de dégradations des espèces polyphosphates pour des milieux

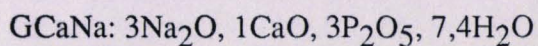
très acides et basiques.

- l'élévation de température favorise l'hydrolyse, mais en contre partie permet l'obtention de gel homogène si elle est modérée. Pour des raisons de comparaison avec la formation du coacervat nous avons travaillé à température ambiante.

- La formation de gel nécessite des solutions de départ assez concentrées. Nous avons travaillé avec des solutions à 3mol.l^{-1} en " PO_3 ". Par ailleurs, l'hydrolyse des polyphosphates est plus élevée en milieu dilué [75e,75f].

- La concentration en électrolyte doit être minimale car elle influence la constante diélectrique du milieu, donc la formation et la stabilité du gel.

En parallèle, nous avons développé le gel obtenu par ajout d'une suspension aqueuse de chaux (2mol.l^{-1}) dans une solution à 3mol.l^{-1} de sel de Graham. Après une agitation de quinze minutes, la prise en masse conduit à la formation d'un gel dix à quinze minutes après la fin de l'agitation. Dans ce procédé, nous retrouvons l'ensemble des espèces chimiques introduites lors de la préparation et la formulation sera pour ce gel GCaNa (G pour gel, Ca pour le calcium et Na pour le sodium):



L'ensemble des espèces issues du sel de Graham de départ se retrouve dans le gel et la

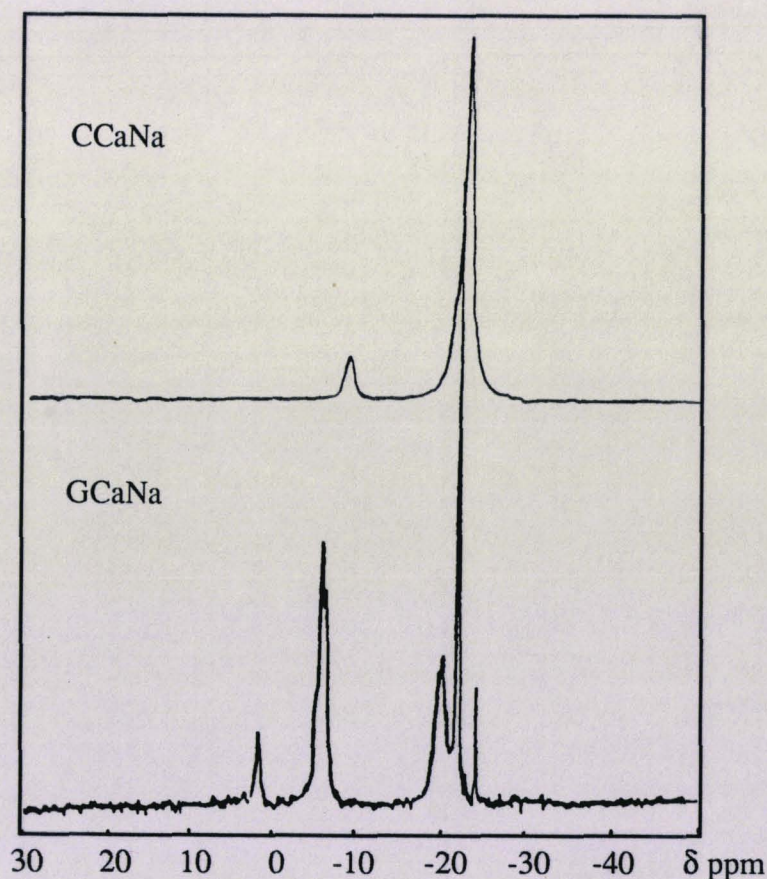


Fig III.27 : Spectre R.M.N. ^{31}P du coacervat CCaNa et du gel GCaNa

R.M.N. du ^{31}P (Fig III.27) nous permet de mettre en évidence la nature des espèces phosphatées présentes.

A partir d'un coacervat CCaNa décrit auparavant, nous avons ajouté une solution basique 0,1N de soude et d'ammoniaque sous agitation très lente. Nous avons suivi l'évolution des espèces phosphatées par R.M.N. du ^{31}P (Fig III.28&29). Au bout de sept jours de contact à température ambiante, l'ensemble prend sous forme de gel.

On pourra rappeler que les solutions de sel de Graham que nous utilisons ont un pH de 6 au départ et que la préparation du coacervat a tendance à le faire baisser vers 4,5; bien que la notion de pH soit, dans ces milieux concentrés, difficile à cerner, nous passons dans une zone de pH proche de 9 comparable au gel CCaNa synthétisé par ailleurs.

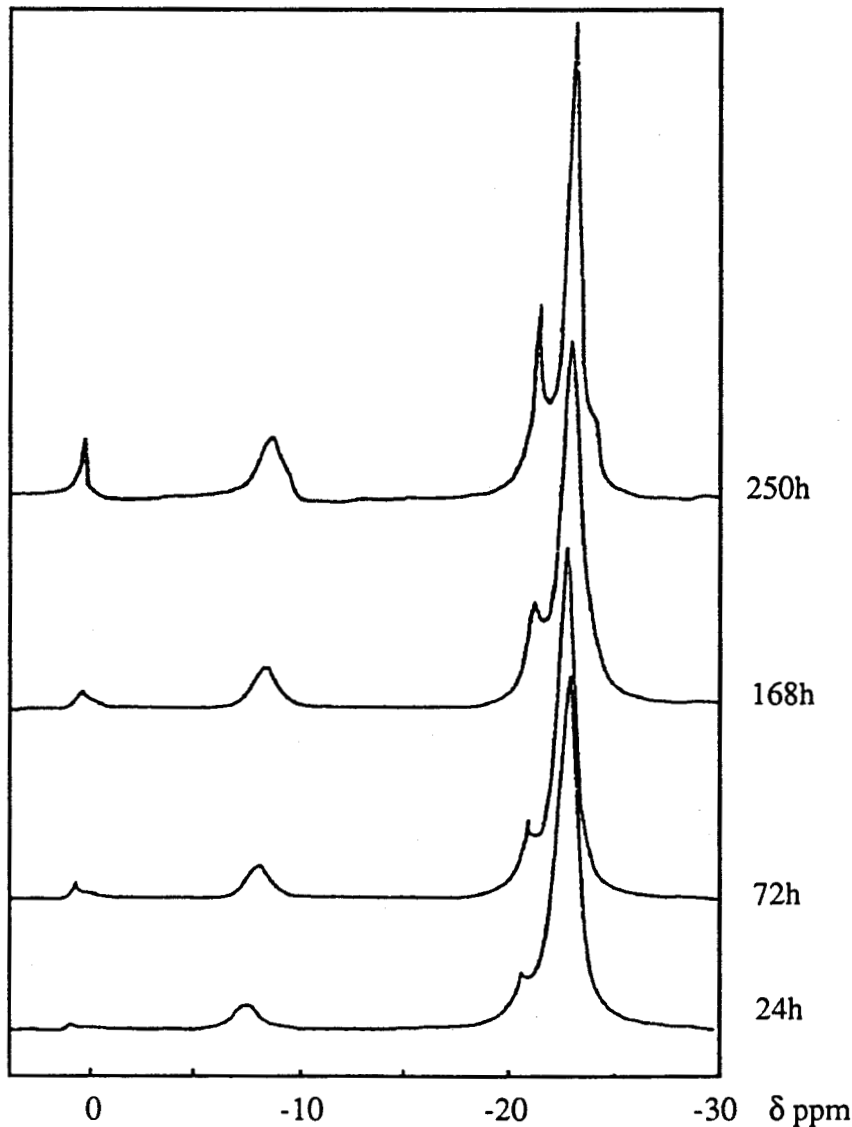


Fig III.28 : Evolution suivie par spectroscopie RMN ^{31}P de la transformation coacervat - gel en présence de soude

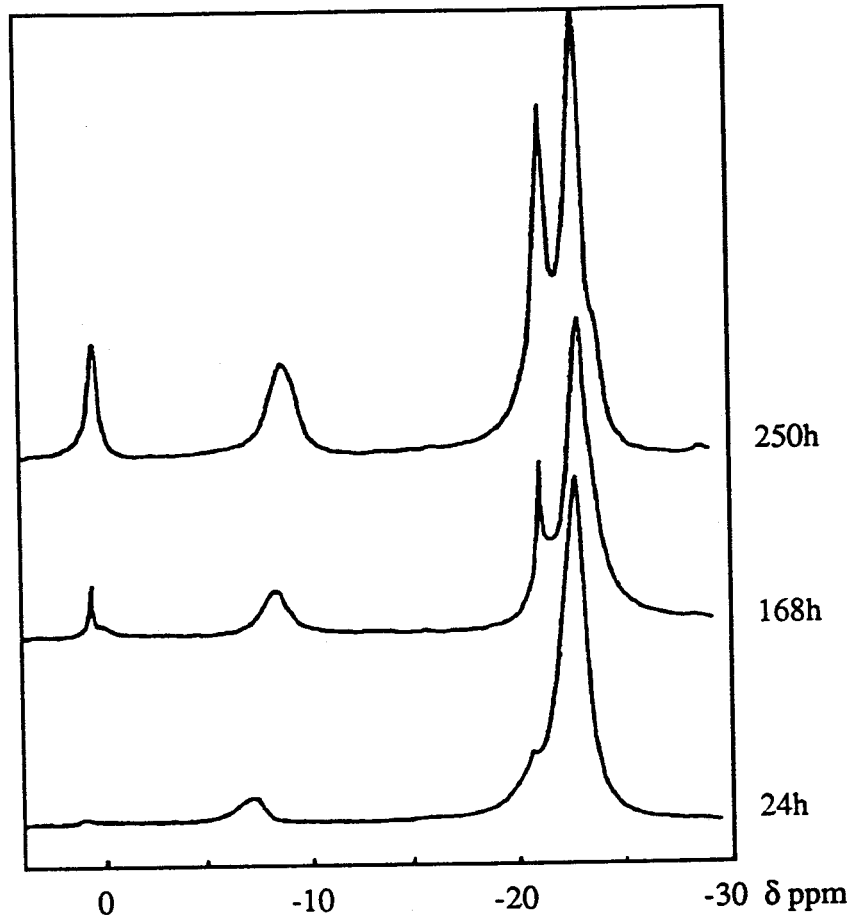


Fig III.28 : Evolution suivie par spectroscopie RMN ^{31}P de la transformation coacervat - gel en présence d'ammoniaque

Les déplacements chimiques caractéristiques du phosphore en RMN permettent d'identifier dans les cas des phosphates les différentes espèces présentes.

- PO_4^{3-} est situé à $3,8 \pm 1$ ppm / H_3PO_4 (85%)
- groupes terminaux de chaînes par un massif à $3,7 \pm 1$ ppm
- groupes terminaux et pyrophosphates à -10 ± 1 ppm
- groupes médians de chaînes ($-\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}-$) en P3 et P4 à -17 ± 1 ppm
- groupes médians ($-\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}-$) de longues chaînes et cycles à -21 ± 1 ppm
- chaînes branchées à -30 ± 1 ppm

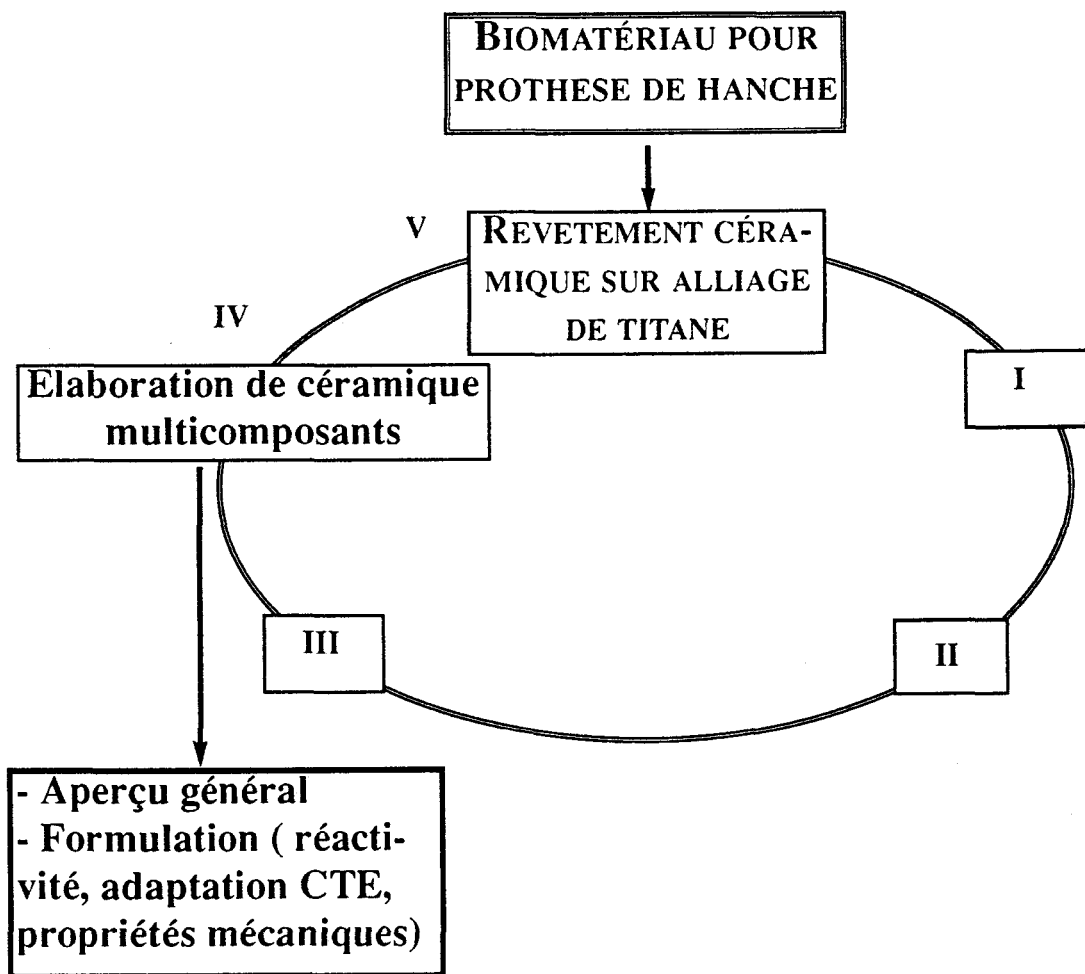
Le coacervat CCaNa est donc au départ caractérisé par deux déplacements à -10 et à -21 ppm. Nous observons ensuite au bout de 24 heures l'apparition d'un pic situé à -21 ppm attribuable à la formation de cycles alors qu'apparaît un glissement des bandes du coacervat vers les valeurs -8 et -22 ppm dû au changement de l'environnement des phosphores ($\text{P}-\text{OH} \longrightarrow \text{P}-\text{O}^-$). On note de plus l'apparition d'une bande à 2 ppm à rapprocher des valeurs de HPO_4^{2-} . Il est à noter que l'évolution est pratiquement similaire dans les deux cas, en dehors

du fait que le pic situé à 2 et à -21 ppm croît de façon plus rapide avec la solution d'ammoniaque. Un épaulement situé à -24 ppm apparaît au bout de dix jours dans le gel néoformé. La transformation coacervat - gel dépend donc à la fois du pH mais aussi du cation associé. Il est à noter que l'on retrouve dans cette évolution des espèces phosphatées de même nature que dans le gel GCaNa.

Comme nous l'avons vu précédemment, la stabilité des gels et coacervats dépendent de nombreux facteurs. Cette transformation coacervat - gel permet de mettre en évidence des phénomènes liées à l'hydrolyse des polyphosphates en milieu assez concentré. En effet les phosphates sont très sensibles à l'hydrolyse. Des travaux [50a,E] sur des solutions diluées ont montré que l'hydrolyse intermoléculaire donnait préférentiellement en solution des cycles et chaînes courtes. Il apparaît que la transformation coacervat - gel suit cette règle et que le mécanisme d'hydrolyse dépend plus de la conformation des chaînes au moment de la coupure que de l'attaque nucléophile de la base sur un phosphate terminal. On peut donc tenter d'expliquer cette transformation par une succession d'étapes liée à une modification conformationnelle des chaînes. Le changement de pH local engendre la réaction de formation de $P-O^-$ sur les fonctions $P-OH$. Celles-ci, afin de minimiser l'énergie des répulsions intra et interchaînes, entraînent une rigidification des chaînes. Ainsi, des situations conformationnelles idéales vont apparaître pour suivre un mécanisme de formation de cycles. De plus, l'addition d'ammoniaque entraîne une hydrolyse plus importante et possède donc une activité catalytique supérieure au cation sodium. L'ammoniaque peut par création de liaisons hydrogènes favoriser des conformations donnant par la suite des systèmes cycliques.

Cette modélisation nous permet d'espérer que nous sommes dans une situation où nous aurons, lors de l'implantation d'un verre phosphaté, la formation d'un gel qui jouera un rôle sur la précipitation d'un phosphate de calcium [86p] pour réaliser un interface os implant.

CHAPITRE IV : ELABORATION ET CARACTÉRISATION DE CÉRAMIQUES MULTI-COMPOSANTS

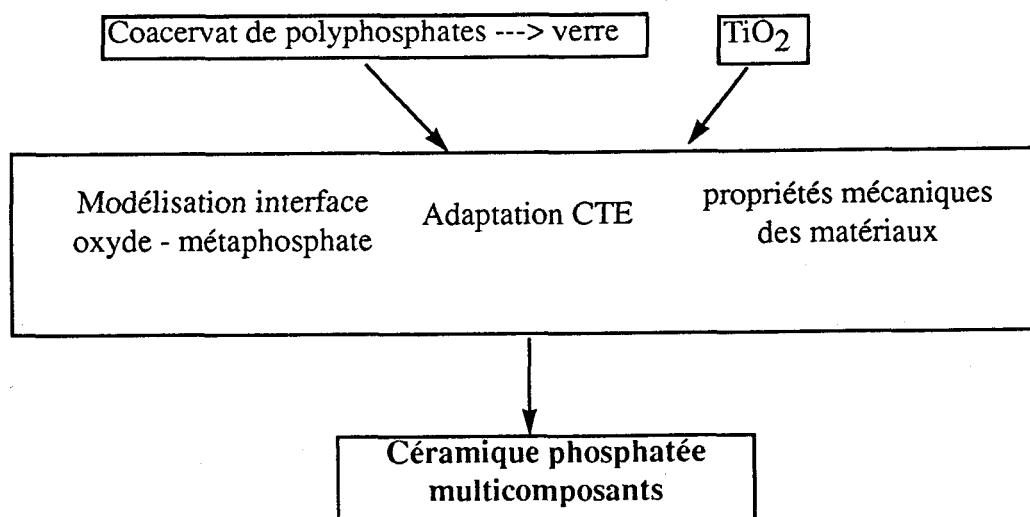


INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation des coacervats comme précurseurs de verres phosphatés est à la fois intéressante pour la mise en œuvre à basse température, pour leur réactivité en fonction de la température et pour la possibilité d'obtenir un gel lors de la corrosion des verres.

Cependant, parmi les contraintes que nous avons exposées auparavant (chapitre I & II) la réactivité de la couche d'oxydes métalliques (ici l'oxyde de titane) avec la céramique doit être maîtrisée ainsi que la bonne adaptation des coefficients de dilatation. De plus, le procédé de céramisation doit se réaliser en une seule étape et conduire directement au revêtement adapté.

C'est pourquoi nous avons étudié la réaction des métaphosphates avec l'oxyde de titane. Tout d'abord nous avons réalisé une modélisation avec le métaphosphate de sodium. Par la suite les mélanges coacervats CCaNa et CCaMgNa avec l'anatase ont été étudiés pour réaliser une céramique multicomposants.



IV.1. RÉACTIVITÉ DU MÉTAPHOSPHATE DE SODIUM AVEC L'ANATASE

Afin de comprendre la réaction des verres phosphatés avec l'oxyde de titane pour la réalisation de céramiques, nous avons, dans un premier temps, modéliser celle-ci par l'étude du sel de Graham avec l'anatase; de plus compte tenu de l'importance de la couche d'oxyde métallique dans la tenue d'un revêtement céramique sur métal, cette approche permet de caractériser les produits de réaction. Le système oxyde de titane - métaphosphate de sodium a été étudié par Airapetyan et coll [87e] afin d'en établir un diagramme (Fig IV.1). Ce travail révèle trois composés intermédiaires caractérisés en diffraction X. Cependant aucune structure n'a été établie et la nature des phosphates intermédiaires n'est pas détaillée.

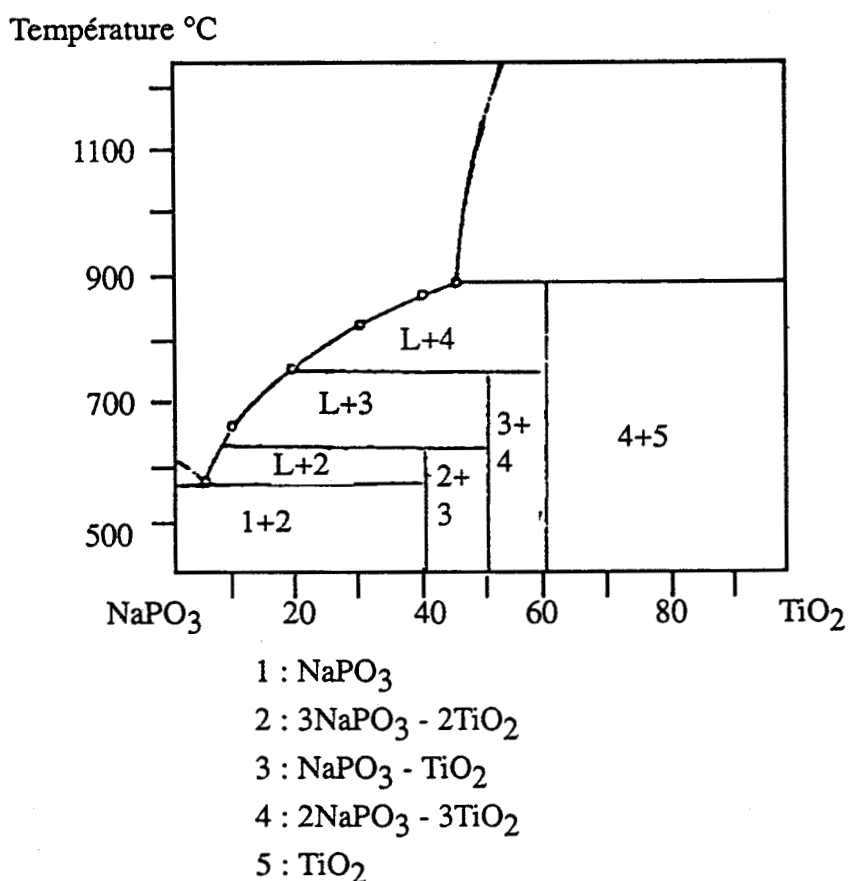


Fig IV.1 : Diagramme d'équilibre de phases du système métaphosphate de sodium - oxyde de titane

Nous avons utilisé, pour déterminer les températures de réaction et les transitions de phase, l'analyse thermique et, pour déterminer la nature des produits, la spectroscopie infra rouge ainsi que la diffraction X.

Analyse thermique

Le mélange métaphosphate de sodium (sel de Graham, commercial) - Anatase est réalisé dans un rapport molaire $\text{NaPO}_3/\text{TiO}_2$ de 1 (afin de modéliser le rapport oxyde métallique de surface et métaphosphates) et est étudié par analyse thermique différentielle (Fig IV.2) de 20 à 1000°C. Le mélange est placé dans un creuset en platine gainé de carbone, chauffé sous argon à 5°/mn (la réduction par le carbone est moins importante que l'attaque du platine dans nos conditions opératoires).

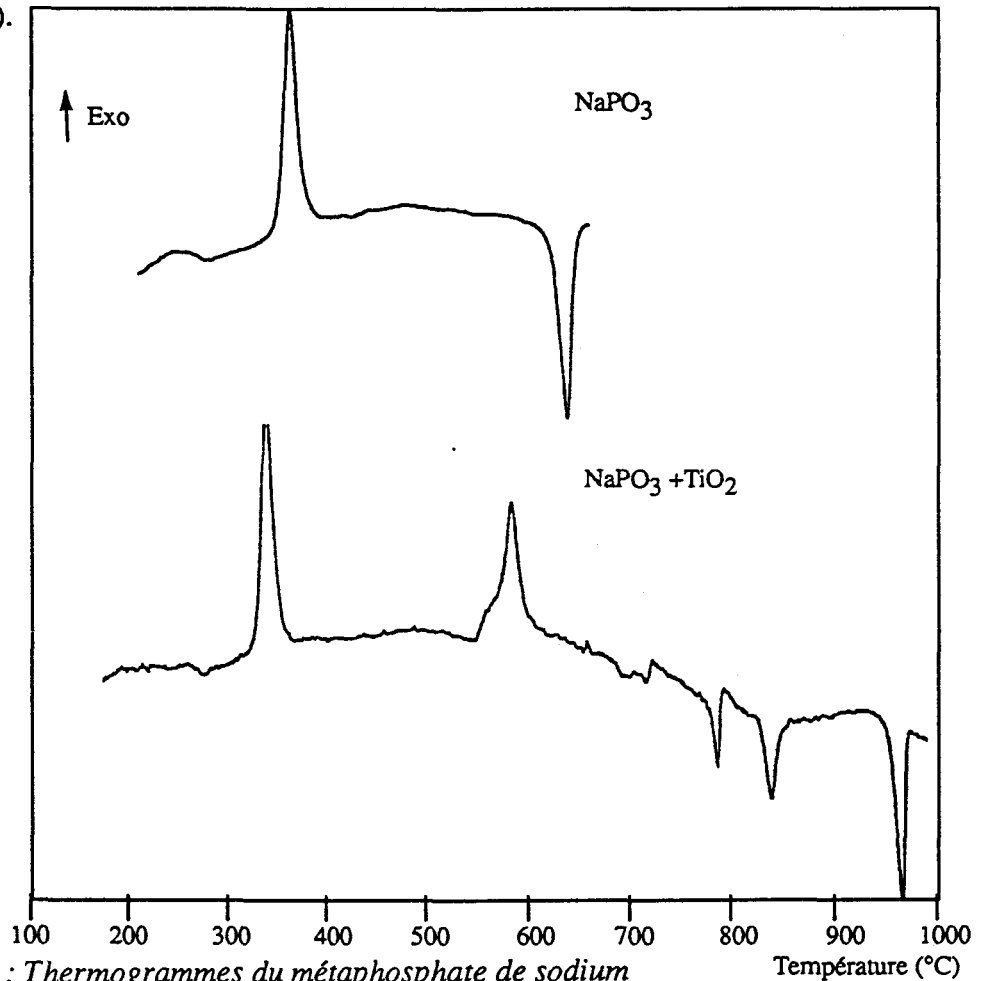


Fig IV.2 : Thermogrammes du métaphosphate de sodium
et du mélange métaphosphate de sodium-anatase
réalisés à 5°C/mn sous argon

Nous observons sur le thermogramme du mélange $\text{NaPO}_3 - \text{TiO}_2$ les phénomènes suivants:

- 270°C Transition de second ordre
- 320°C phénomène exothermique
- 550°C léger phénomène endothermique
- 560°C phénomène exothermique
- 580°C phénomène exothermique
- 780°C phénomène endothermique
- 815°C phénomène endothermique
- 950°C phénomène endothermique

Diffraction des rayons X et spectroscopie infra rouge

Nous avons suivi en parallèle, par spectroscopie infra rouge et diffraction des rayons X, deux mélanges A (50/50 rapport molaire $\text{NaPO}_3/\text{TiO}_2$) & B(70/30) chauffés au four à 650°C (fusion du métaphosphate) pendant 20 heures dans une nacelle en alumine à l'air. Nous obtenons, dans ces conditions un agglomérat qui est broyé pour être analysé. Les spectres RX (Fig IV.3 et Tableau IV.1) contiennent les raies caractéristiques d'un orthophosphate double de sodium titane [fiche ASTM 33 1296] et de l'anatase.

A	B	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	TiO_2
14,6	14,5	14,5 14	
16,3	16,3		
	18		
20,1	20,2	20,2 20	
20,9	21	20,9 32	
23	23	24,2 100	
24,2	24,2	24,5 10	
25,2	25,2		25,3 100
26,3		25,5 4	
28	28		
29,2	29,2	29,2 28	
30,4	30,3		
31,6	31,4		
32,4	32,3	32,4 64	
33,2	33,1	33,2 2	
34,3	34,2		
34,9	34,7		
		35,1 1	
		36,2 2	
36,7	36,5	36,6 16	36,9 10
37,8	37,8		37,8 20
38,5	38,4		38,5 10
		ASTM 33-1296	ASTM 21-1272

Tableau IV.1 : valeurs de diffraction aux rayons X pour les mélanges métaphosphate de sodium - anatase chauffé à 650°C 20heures avec a = anatase et n= $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$
 A = mélange $\text{NaPO}_3\text{-TiO}_2$ (dans un rapport molaire 50/50) et B= (70/30)

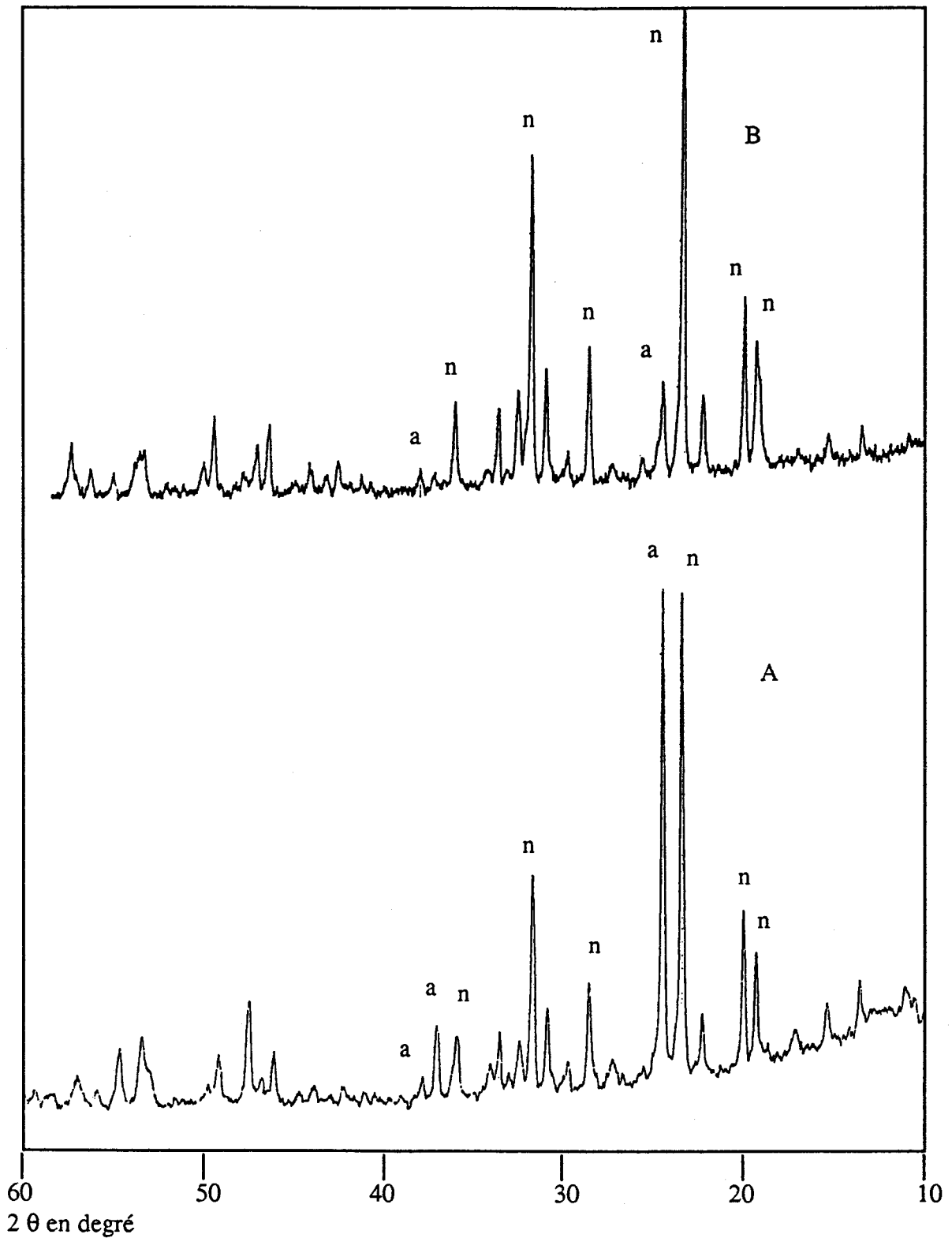


Fig IV.3 : Diffractogrammes X des mélanges métaphosphate de sodium - anatase chauffés à 650°C 20 heures avec a = anatase et n = $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$
 A = mélange $\text{NaPO}_3\text{-TiO}_2$ (dans un rapport molaire 50/50) et B = (70/30)

Le choix de ces deux mélanges a été réalisé dans le but de vérifier que la réaction donnant un orthophosphate comme espèce prépondérante ne dépend pas des rapports molaires des réactifs. Nous pouvons voir que le mélange dans les proportions 70/30 en mole consomme pratiquement l'ensemble de l'anatase et ne forme pas d'espèces cristallisées supplémentaires sur le diffractogramme. Les bandes relevées en spectroscopie infra rouge (Fig IV.4 et Tableau IV.2) correspondent à la présence d'un orthophosphate double de sodium titane de type nasicon. Néanmoins la présence supplémentaire de bandes situées dans la zone 1100, 900 et 700 cm^{-1} sont de nature à confirmer l'existence d'espèces pyrophosphates.

A'	A	B	Attributions	
			$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	
1226	1226	1226	1230	Vas PO_4
1146	1159	1146		
1132	1119	1120	1120	
1066	1096	1092		
1026	1036	1039	1025	
992	1002	998	995	
	980	972		
906	912	932		
	844	892		
	817			
750				$\delta_{\text{as}} \text{PO}_4$ & Ti-O (liaison de réseau)
730				
712	698	697		
638	644	640	665-640	
	617	620		
572	575	572	578-572	
545	549	552		
525				
458	460	465	470-460	
430	430			
410	412	412		$\delta_{\text{s}} \text{PO}_4$ & Ti-O

Tableau IV.2: Fréquences de vibrations relevées en spectroscopie infra rouge pour les mélanges métaphosphate de sodium - anatase :

A': mélange $\text{NaPO}_3\text{-TiO}_2$ (dans un rapport 50/50 en mole) Chauffé à $10^\circ/\text{mn}$ jusqu'à 650°C

A: mélange $\text{NaPO}_3\text{-TiO}_2$ (50/50) chauffé à 650°C 20heures

B: mélange $\text{NaPO}_3\text{-TiO}_2$ (70/30) chauffé à 650°C 20heures

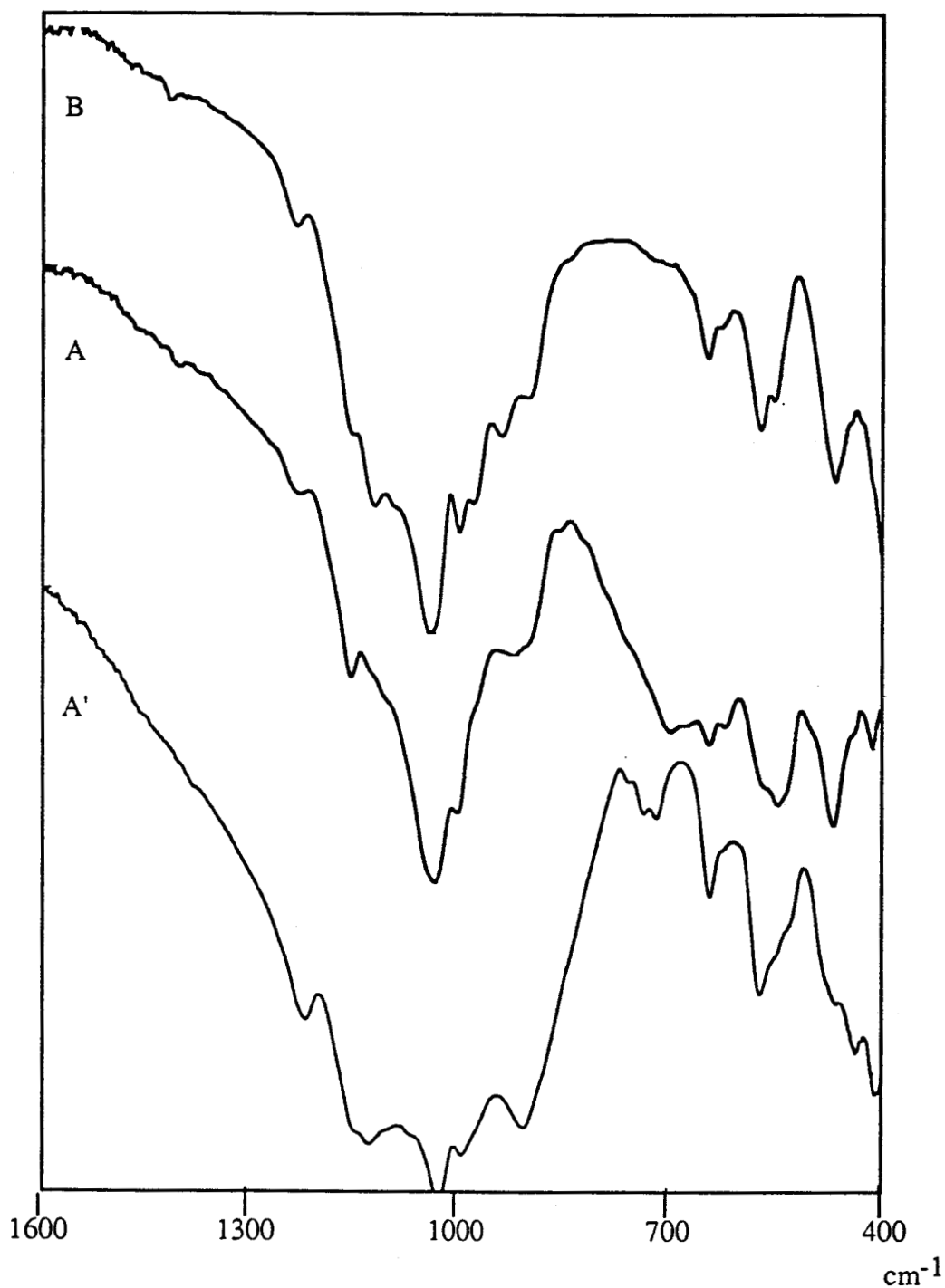


Fig IV.4 : Spectres infra-rouge des mélanges métaphosphate de sodium - anatase
A' : Mélange NaPO₃-TiO₂ (dans un rapport molaire 50/50) chauffé à 10 °C/mn jusqu'à 650 °C
A : Mélange NaPO₃-TiO₂ (50/50) chauffé à 650 °C 20 heures
B : Mélange NaPO₃-TiO₂ (70/30) chauffé à 650 °C 20 heures

La structure de l'orthophosphate $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ a été bien étudiée [83b,90a,b,h&i] et son appartenance au groupe d'espace $R\bar{3}c - D^6_{3d}$ a été établie. Sur le spectre infra rouge du composé obtenu après traitement à 650°C , nous retrouvons les vibrations caractéristiques d'élongations du tétraèdre PO_4 ($\nu_{\text{as}} \text{F2 } 1036\text{cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{s}} \text{A1 } 1002\text{cm}^{-1}$) et les bandes de déformations des liaisons ioniques P-O ($\delta_{\text{as}} \text{F2 vers } 500\text{cm}^{-1}$ et $\delta_{\text{s}} \text{E vers } 400\text{cm}^{-1}$)

Discussion:

Le sel de Graham utilisé est obtenu par condensation de dihydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4) à 650°C , puis trempé et broyé. Il en résulte une poudre de verre de métaphosphates. L'analyse thermique de ce verre commercial présente à 280°C un phénomène de second ordre dû à la transition vitreuse. Le pic exothermique apparaissant à 320°C caractérise la dévitrification (cristallisation) de ce verre en un trimétaphosphate de sodium cyclique dit de forme I [E]. Enfin à 620°C , intervient la fusion du $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ caractérisée par un phénomène endothermique.

En présence d'oxyde de titane, la première partie du thermogramme est identique à l'évolution du sel de Graham jusqu'à 550°C . Un léger phénomène endothermique intervient et rend compte d'un début de fusion correspondant au point eutectique du diagramme (FigIV.1). Un épaulement exothermique (550°C) suit immédiatement. Nous pouvons tenter de l'expliquer par la diffusion d'anatase dans le réseau cristallin du tricyclophosphate, mécanisme retenu pour d'autres systèmes du type $\text{NaPO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [68c].

A 575°C , un pic de réaction exothermique est enregistré et rend compte de la réaction du métaphosphate de sodium avec l'oxyde de titane pour donner principalement un orthophosphate double de sodium titane de type Nasicon [F].

Les phénomènes endothermiques détectés après la réaction (780 , 815 et 950°C) correspondent sur le diagramme d'équilibre à des transitions de phase. Cependant la première réaction nous permet de prévoir que les verres de métaphosphates seront extrêmement réactifs vis à vis de l'oxyde de titane dès lors qu'ils seront proches de leur point de fusion.

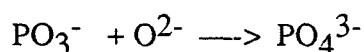
Les travaux, portant sur les réactions entre oxydes, font généralement appel à l'électrochimie dans des milieux fondus, donc à l'équilibre [47a,60b].

Par contre compte tenu du mécanisme généralement retenu pour le frittage en présence de phase liquide, la progression des phénomènes enregistrés est fonction de la diffusion au

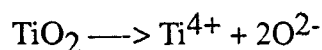
niveau des joints de grains et de l'apparition des espèces. L'analyse thermique permet d'appréhender de façon globale les différentes étapes de la réactivité des métaphosphates vis à vis de l'anatase.

Le mécanisme de la réaction entre le métaphosphate de sodium (cristallisation à 320°C) et l'anatase peut être considéré comme une réaction chimique entre deux espèces cristallisées. Les températures de réaction à l'origine des transformations vont dépendre essentiellement de ces facteurs : l'intensité du champ électrostatique, la vitesse de diffusion, l'arrangement spatial et l'effet de solvant (oxoacidité). Quand un mélange de poudres est chauffé, les éléments du réseau cristallin peuvent, par l'augmentation d'énergie, passer la barrière énergétique des forces du réseau et se remplacer mutuellement. Le premier phénomène endothermique enregistré est dû à ce début de diffusion. Ainsi une couche de produits de réaction apparaît à l'interface et sa formation va dépendre des forces d'attraction coulombienne entre les cations et les anions représentées par le rapport z/a^2 (z = charge cation et a longueur de liaison). La formation de nouvelles espèces aux joints de grains va modifier les vitesses de diffusion et c'est pourquoi il faut se rapprocher de la fusion d'un des composés (le trimétaphosphate de sodium) pour observer un second phénomène thermique. La présence d'une phase liquide induit des réactions d'oxoacidité entre les deux oxydes sans oublier cependant que nous ne sommes pas dans des conditions d'équilibre.

En termes d'oxoacidité, les métaphosphates fondus sont des agents très acides [G] et captent très facilement les O^{2-} suivant la réaction :



L'oxyde de titane est souvent considéré comme un agent acide par rapport à la plupart des autres oxydes métalliques et conduit à des titanates en particulier, en présence d'orthophosphates [84b]. Néanmoins par rapport aux métaphosphates, il est donneur de O^{2-} (caractère basique) [91e].

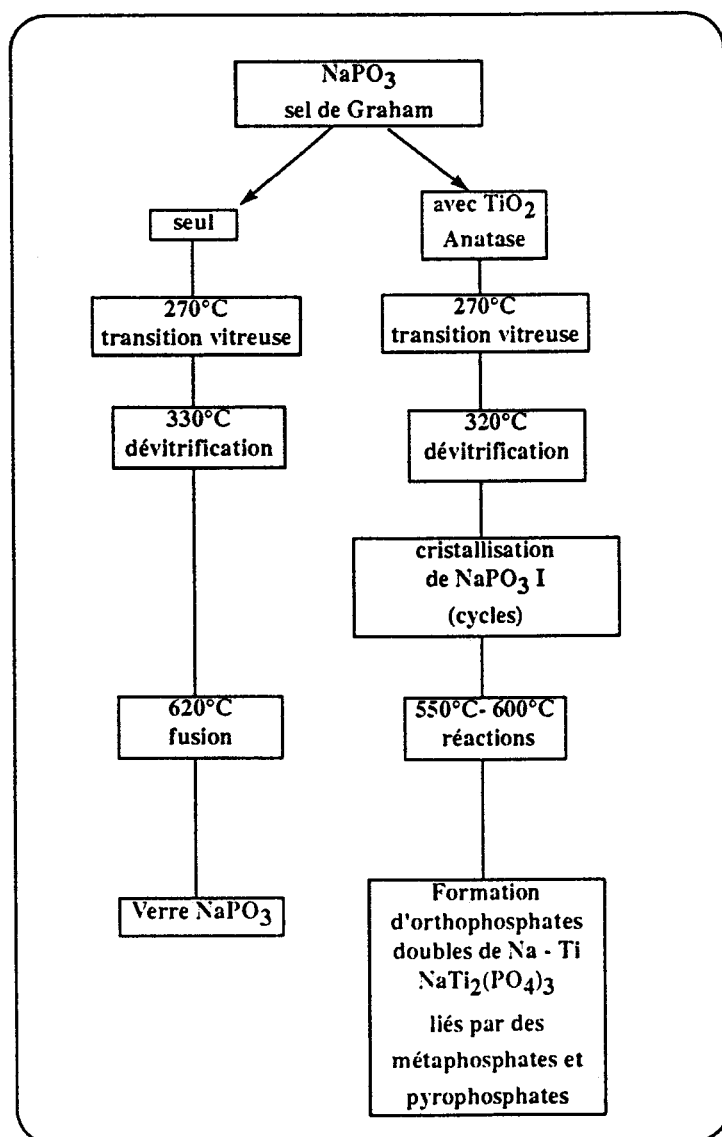


Le mécanisme réactionnel est complexe compte tenu des conditions hors équilibre permanentes. Les espèces intermédiaires caractérisées par les méthodes spectroscopiques nous montrent que ce mécanisme permet d'expliquer l'apparition de l'orthophosphate double

sodium titane comme espèce majoritaire dans le mélange :



Les températures de réaction entre les métaphosphates et l'oxyde de titane dépendent donc de deux critères. Dans un premier temps, la réaction à l'état solide va être gouvernée par les forces du champ électrostatique. Le concept d'oxoacidité, valable uniquement en milieu fondu, intervient pour renforcer le sens de la réaction. Cette étude thermique nous permet de montrer que la réaction principale intervient dans une zone de température proche de la fusion des métaphosphates. Le tableau synoptique suivant résume les principales étapes enregistrées lors du chauffage de mélange métaphosphate de sodium - anatase.



IV.2. RÉACTIVITÉ DU MÉLANGE COACERVAT - ANATASE

La trop grande différence des coefficients de dilatation des verres de phosphates (α de l'ordre de $15 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) avec les alliages de titane (α de l'ordre de $9 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) ne permettra pas d'obtenir un relâchement optimal des contraintes résiduelles. Les céramiques multicomposants possèdent des coefficients d'expansion thermique intermédiaires par rapport aux constituants de base [L]. Nous avons choisi de charger le précurseur de verres avec l'anatase. En effet le choix de l'anatase permet de ne pas introduire un nouvel élément au niveau de la formulation et ainsi de limiter la multiplicité des espèces chimiques au sein du matériau. De plus la réaction avec les métaphosphates donne des composés de type Nasicon biologiquement acceptables [891].

Les mélanges coacervat - Anatase sont réalisés, par encapsulation [81a] afin d'obtenir un mélange homogène grâce aux propriétés d'agents dispersants des coacervats [91f], de la manière suivante:

L'oxyde de titane est mis en suspension dans une solution de sel de Graham, puis la solution de sel de calcium est ajoutée. Le coacervat précipite en enrobant les grains d'anatase (Fig IV.5). Les proportions en calcium, sodium restent les mêmes que dans le cas des coacervats CCaNa. L'addition de l'oxyde de titane ne perturbe que très légèrement l'échange Mg-Na. Les différences au niveau de la formulation en magnésium sont inférieures à 5%. La facilité de mise en œuvre de ce précurseur permet de prévoir un transfert relativement simple sur site industriel.

Analyse thermique

L'étude par analyse thermique a été réalisée après avoir séché l'ensemble à 400°C pendant 1 heure pour enlever la plus grande partie de l'eau. Les mélanges sont ensuite placés dans un creuset platine gainé de carbone et sont chauffés à une vitesse de $10^\circ/\text{mn}$ (FigIV.6&7).

Il n'apparaît, sur les différents thermogrammes, qu'un seul phénomène exothermique irréversible intense vers 700°C quelque soit les rapports coacervat - anatase des mélanges.

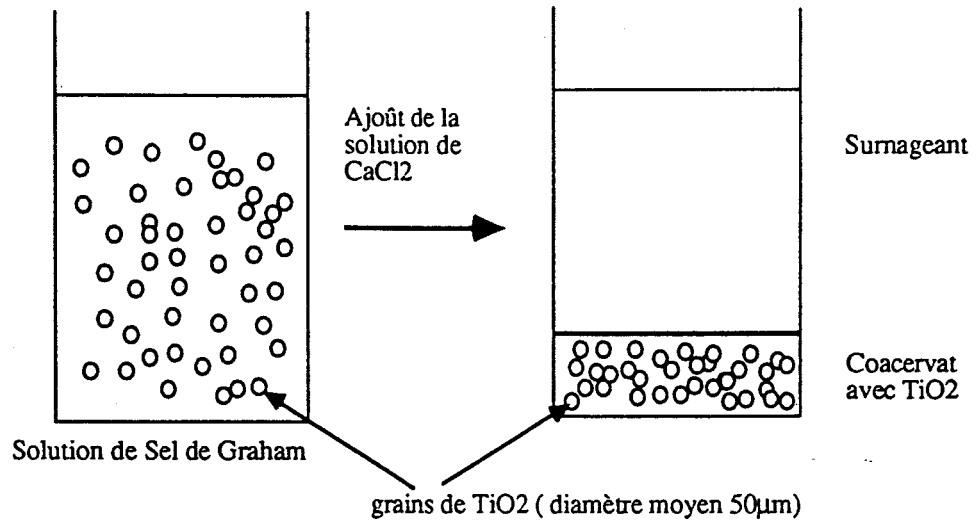


Fig IV.5 : Représentation du procédé d'encapsulation de l'oxyde de titane dans le coacervat de polyphosphates

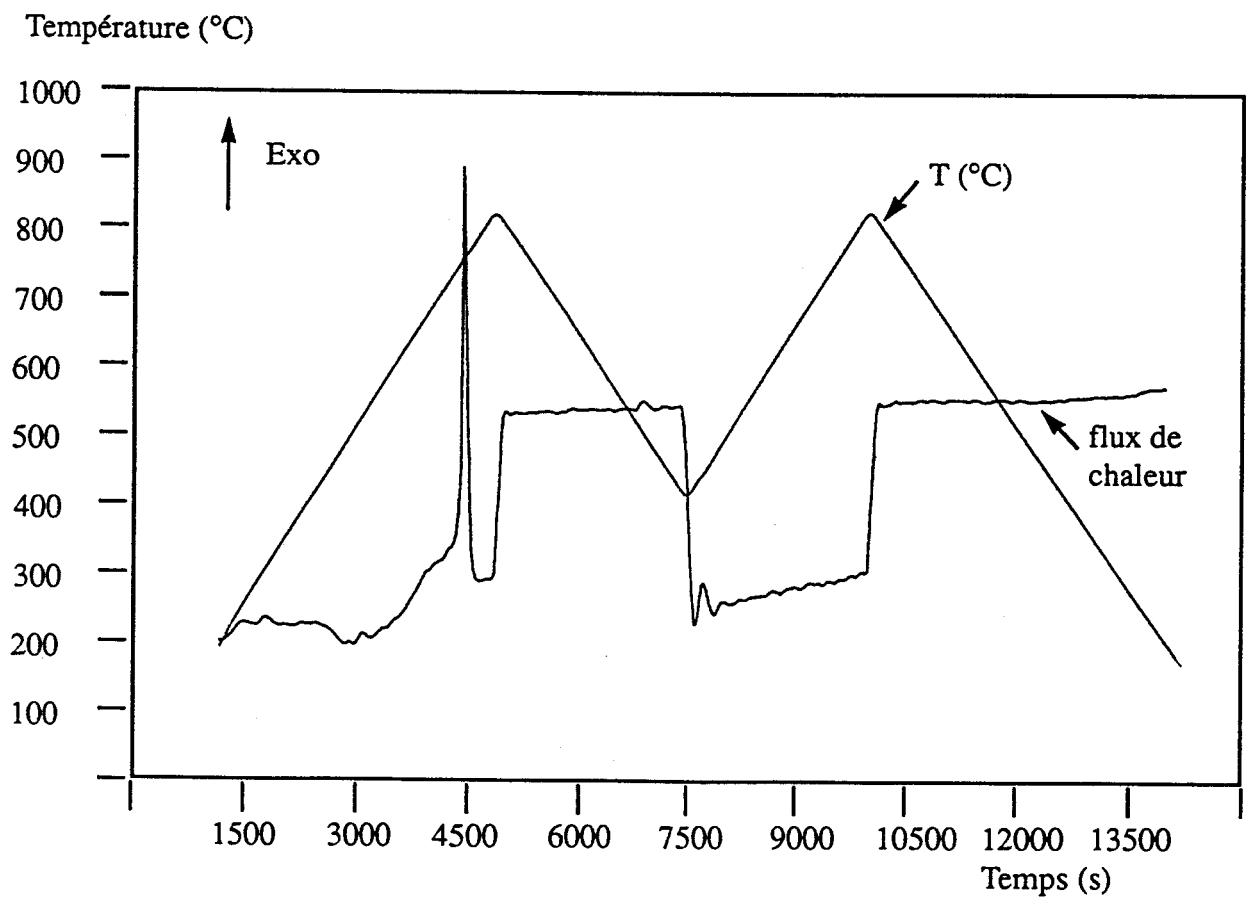


Fig IV.6 : thermogramme du mélange coacervat $\text{CCaMgNa} - \text{TiO}_2$ réalisé à $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ sous argon

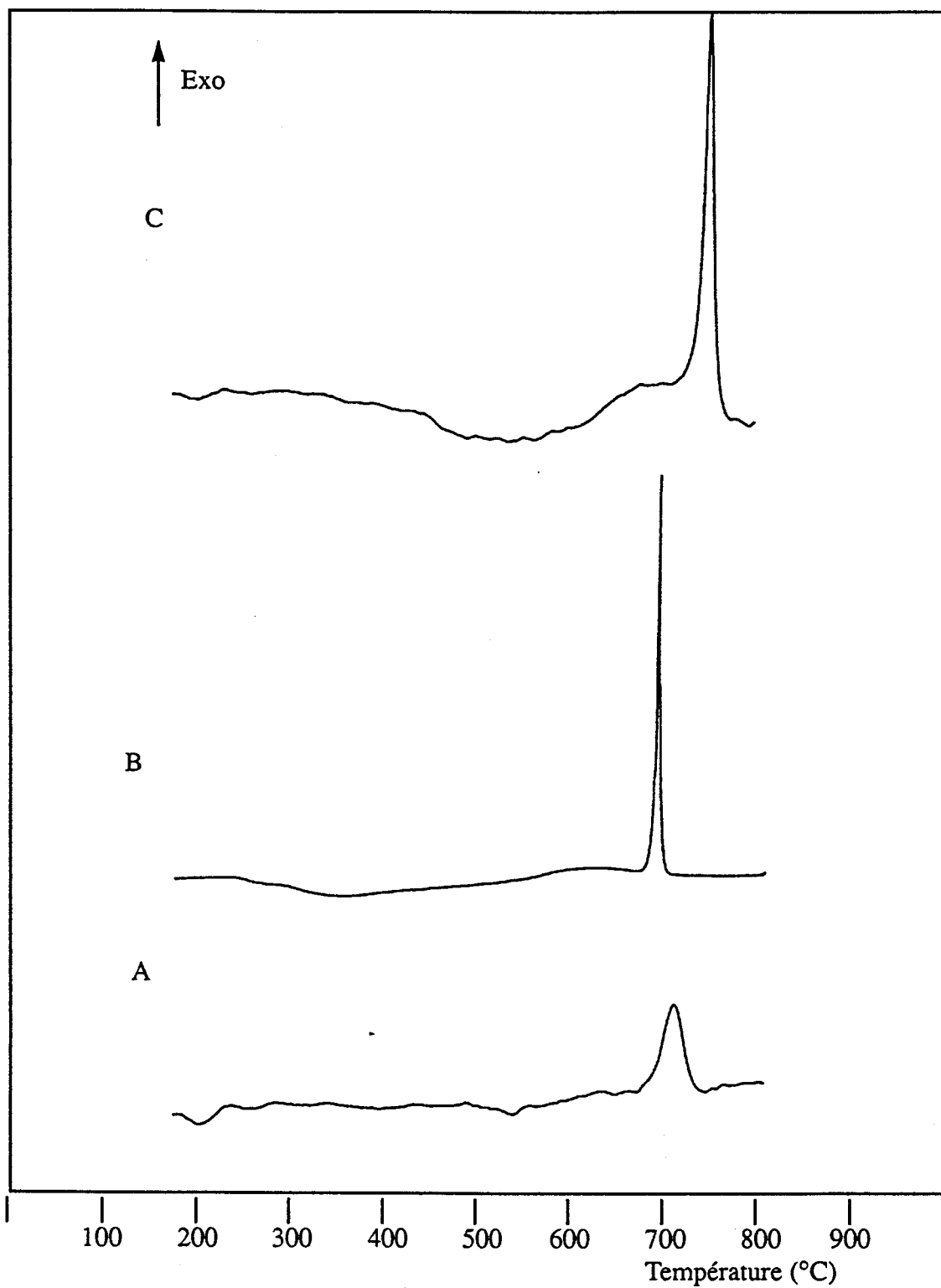


Fig IV.7 : Thermogrammes de différents mélanges coacervats CaMgNa - TiO₂
réalisés à 5 °C/mn sous argon
A = CCaMgNa - TiO₂ (80/20)
B = CCaMgNa - TiO₂ (65/35)
C = CCaMgNa - TiO₂ (50/50)

Spectroscopie Infra-rouge

Les différents mélanges coacervat / anatase sont chauffés pendant une heure par paliers de 100°C, puis refroidis rapidement, dispersés dans du KBr et pastillés afin d'être analysés.

Les trois séries de spectres enregistrées (Fig IV.8&9 et IV.10,12&13) lors de l'évolution peuvent être décrites pratiquement de la même manière:

- à 20 et 100°C, les spectres sont caractéristiques des coacervats mis en évidence dans la partie III.
- à 200°C, de nombreuses bandes apparaissent dans le domaine 1200-900 cm^{-1} , caractérisant des phosphates moins condensés sous forme d'hydrogénophosphates.
- à 300°C, la bande à 1280 cm^{-1} représentent la contribution de ν_s OPO de phosphates sous forme condensée. Cependant la bande à 1100 cm^{-1} indique qu'il s'agit d'espèces peu condensées de type pyro ou tripolyphosphates.
- à 400 et 500°C, on retrouve la même nature de spectre de phosphates condensés que dans le coacervat à la nuance près que les bandes sont larges indiquant la présence de phases non cristallisées.
- à 600°C l'intensité des bandes relatives aux métaphosphates diminue, en particulier la bandes à 1280 cm^{-1} , alors que l'on note l'apparition d'une bande vers 1040 cm^{-1} significative de la présence d'un nouveau composé.
- à 700°C, le recul des bandes vers 1280, 950 et 680 cm^{-1} est très net et laisse place à une bande importante centrée en 1050 cm^{-1}
- à partir de 800°C, on voit la disparition progressive des bandes caractéristiques des métaphosphates. La présence d'un composé de type orthophosphate est confirmée par les bandes à 1040, 1000 et 500 cm^{-1} . Les bandes situées vers 1100, 900 et 700 cm^{-1} semblent indiquer la présence d'espèces pyrophosphates; la bande à 1270 cm^{-1} met en évidence la présence de métaphosphates résiduels. Celles-ci sont essentiellement présentes pour le mélange ayant un rapport coacervat/ TiO_2 d'autant plus faible.



100

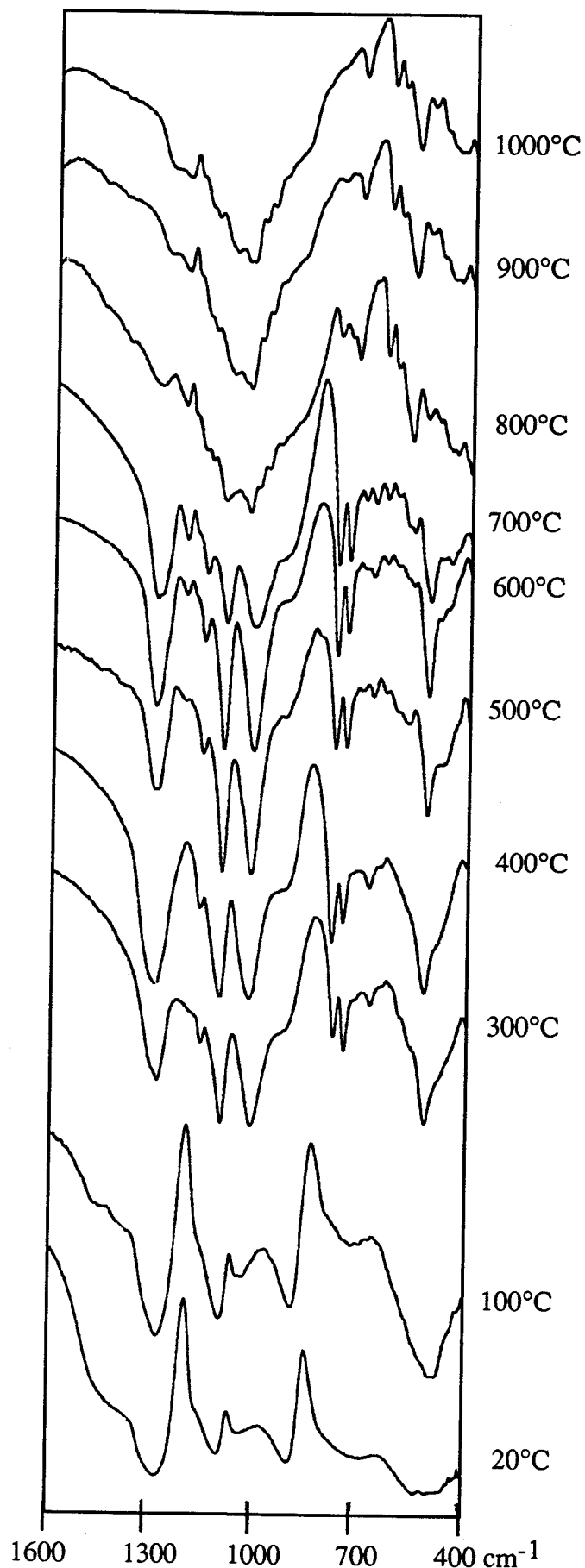


Fig IV.8 : Evolution suivie par spectroscopie infra rouge du mélange CCaNa - TiO₂ (80/20)

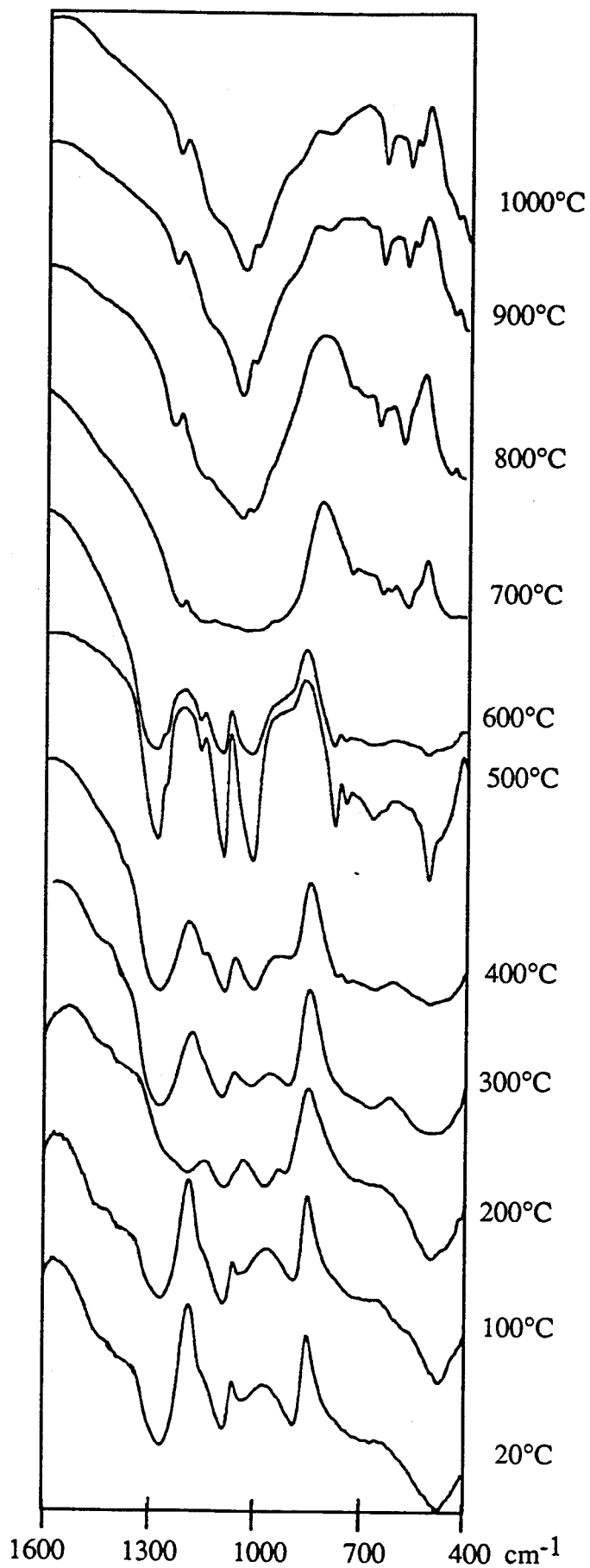


Fig IV.9: Evolution suivie par spectroscopie infra rouge du mélange CCaNa - TiO₂ (50/50)

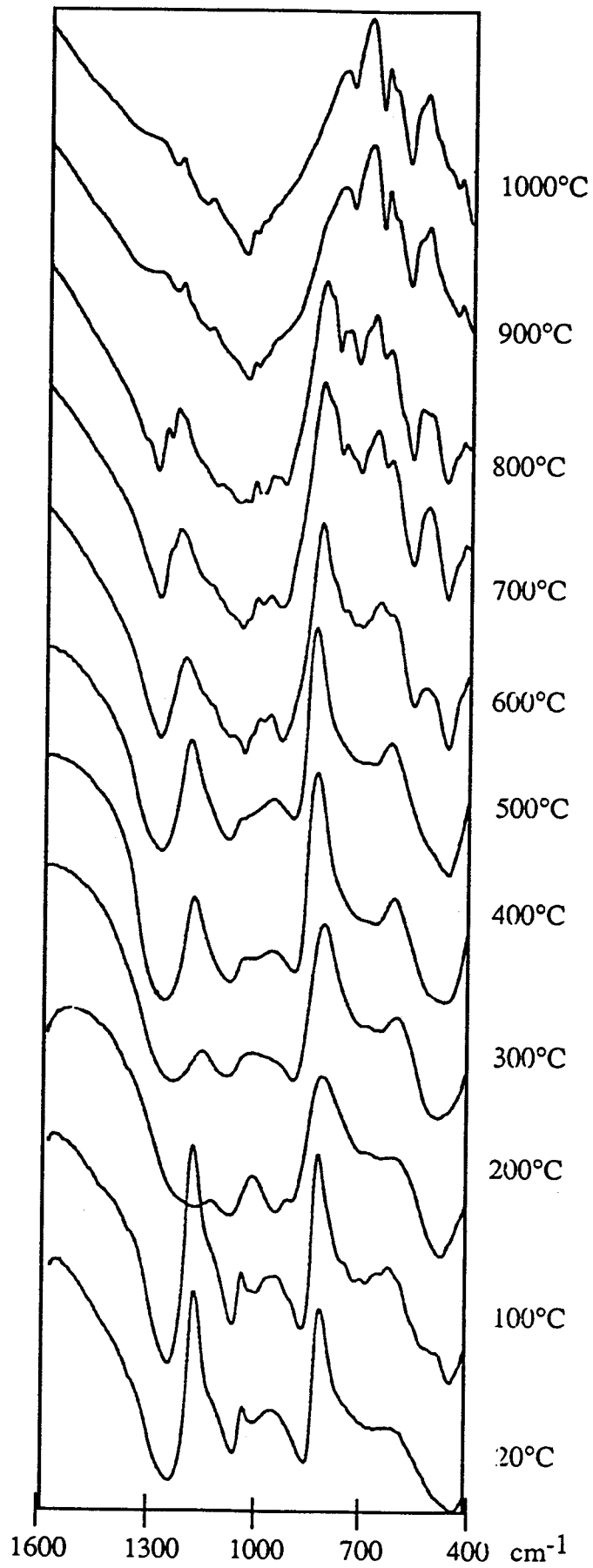


Fig IV.10 : Evolution suivie par spectroscopie infra rouge du mélange CCaMgNa - TiO₂ (80/20)

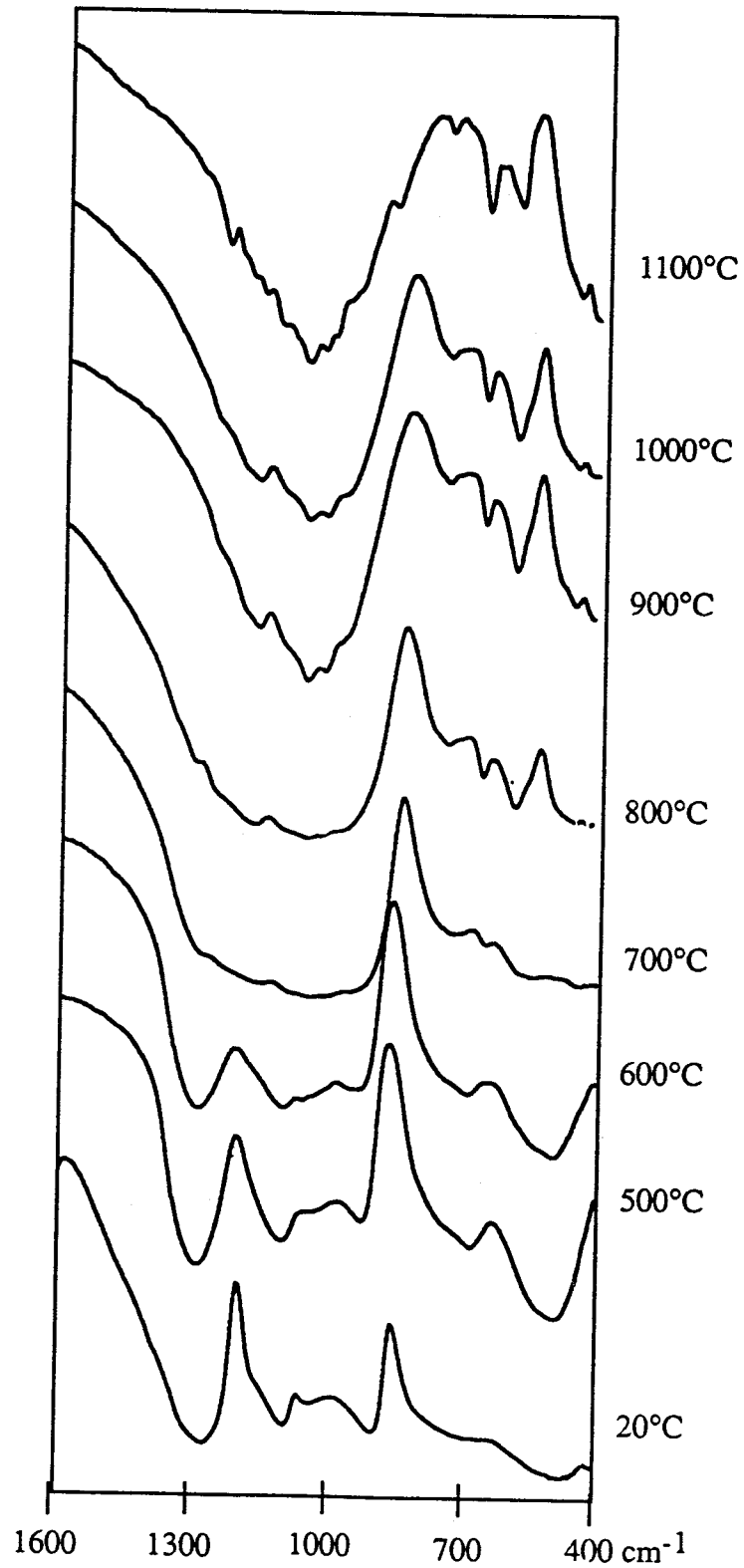


Fig IV.11 : Evolution suivie par spectroscopie infra rouge du mélange $\text{CCaMgNa} - \text{TiO}_2$ (65/35)

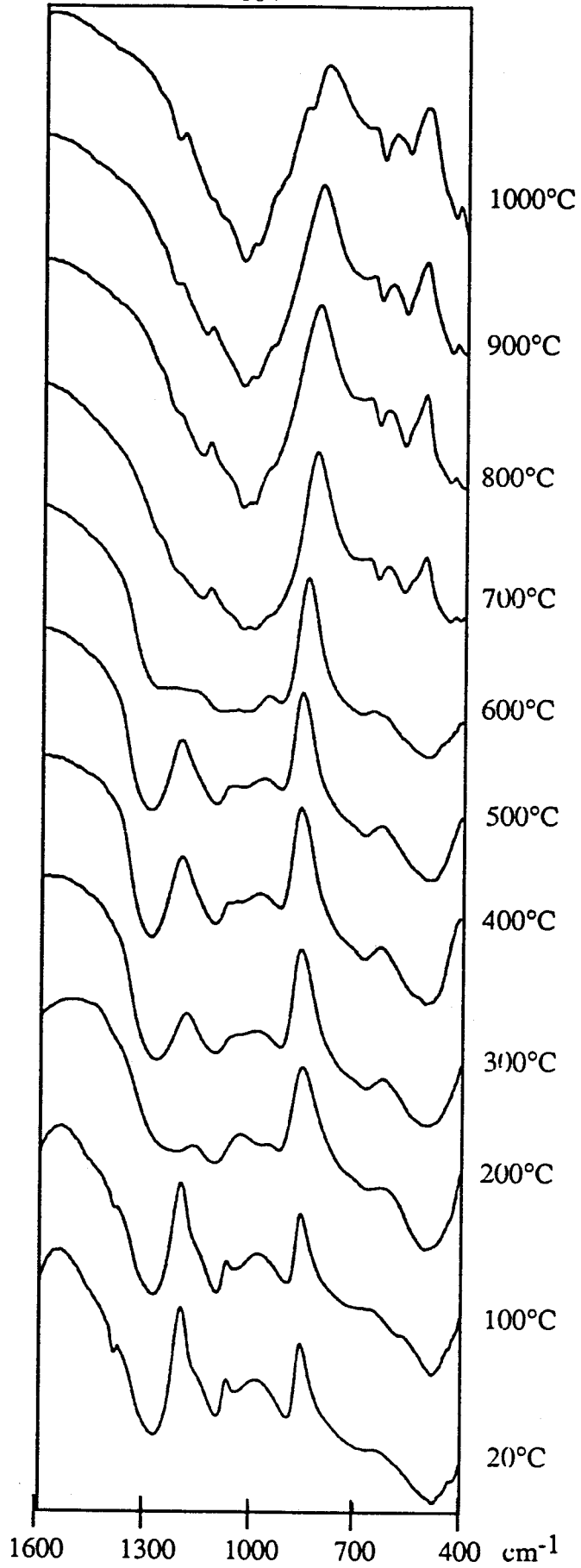


Fig IV.12 : Evolution suivie par spectroscopie infra rouge du mélange CCaMgNa - TiO₂ (50/50)

Diffraction X

Les diffractogrammes des mélanges coacervats CCaNa et CCaMgNa / anatase (Fig IV.13) réalisés après chauffage à 900°C présentent les mêmes spectres que pour le mélange $\text{NaPO}_3 - \text{TiO}_2$ (Fig IV.3). Le produit cristallisé est l'orthophosphate double de sodium titane(n) [fiche ASTM 33 1296].

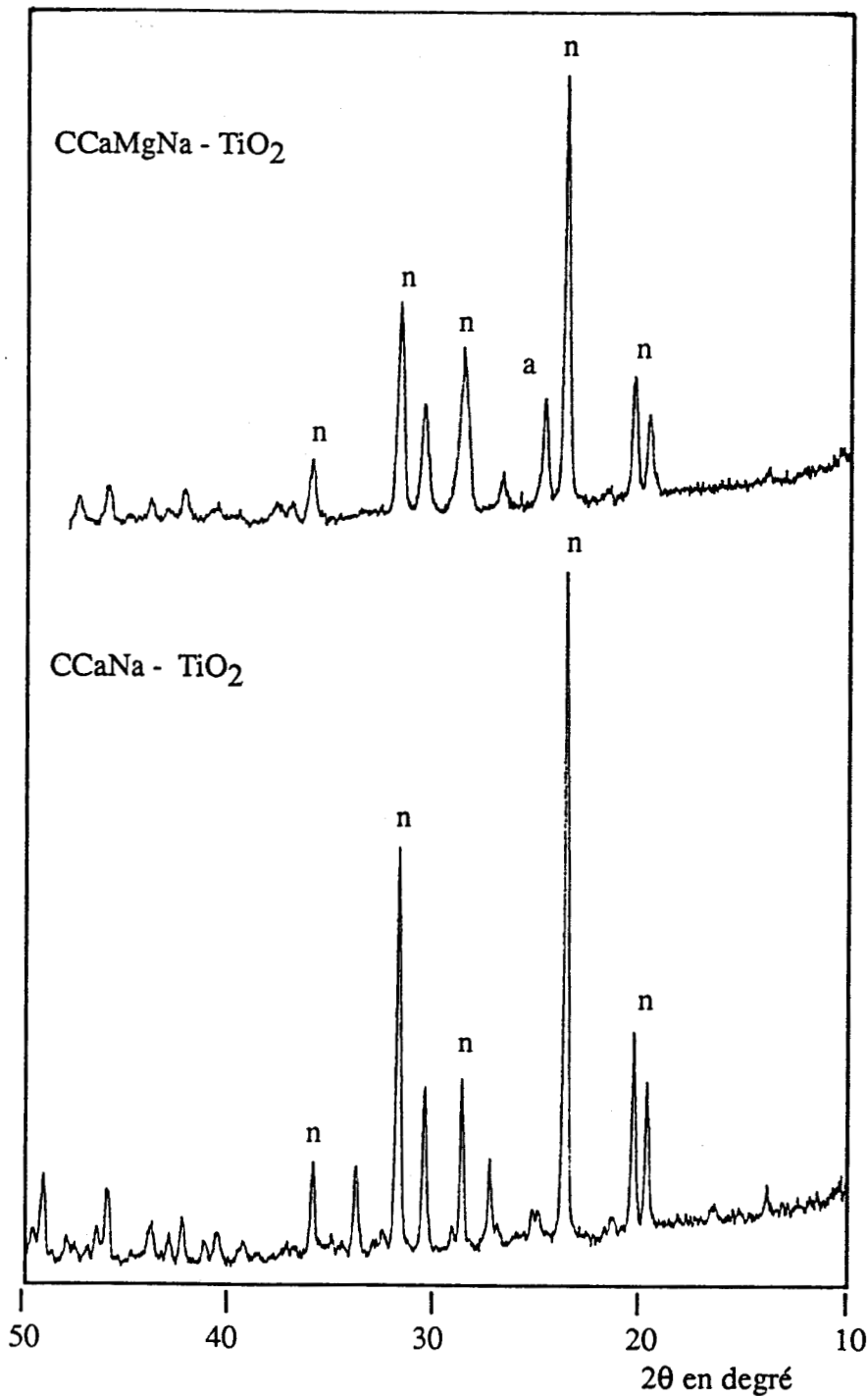


Fig IV.13 : Diffractogrammes X des mélanges coacervats CCaNa et CCaMgNa avec TiO_2 dans un rapport 65/35

Les diffractogrammes des mélanges coacervat - anatase ont été réalisés dans les mêmes conditions que les spectres infra-rouge vus précédemment.

Nous présentons l'évolution pour le mélange CCaMgNa-TiO₂ avec un rapport de 80/20 et 65/35 (Fig IV.14).

- à 200°C, on ne décèle que la présence de l'anatase (a) (tableau IV.1) la ligne de base étant fortement incurvée est caractéristique de la présence de produit amorphe.

- dès 300°C et jusqu'à 700°C, les raies du trimétaphosphate double magnésium-sodium (t) apparaissent (Ch III) et accompagnent les raies caractéristiques de l'anatase (a).

- à partir de 800°C, les raies de l'anatase diminuent de façon continue avec les raies du trimétaphosphate de magnésium-sodium. De plus, le composé (n) du type orthophosphate double sodium-titane apparaît et présente une cristallisation maximale à 900°C.

Pour les mélanges plus riches en oxyde de titane (Fig IV.15), il faut noter que la cristallisation du trimétaphosphate de magnésium-sodium n'apparaît qu'à 600°C ou pas du tout. Le composé (n) du type Nasicon est quant à lui présent dès 600°C.

Il apparaît que les mélanges coacervat - anatase réagissent à haute température pour donner un composé du type orthophosphate double sodium titane. Comme précédemment, le coacervat subit des transformations hydrolytiques pour arriver à des formes condensées. Il se produit par la suite une réaction vers 700°C entre les métaphosphates et l'oxyde de titane. Il est à noter que nous n'avons, à aucun moment, détecté une cristallisation du trimétaphosphate de calcium - sodium dans les mélanges coacervat - anatase dans les systèmes avec CCaNa et CCaMgNa.

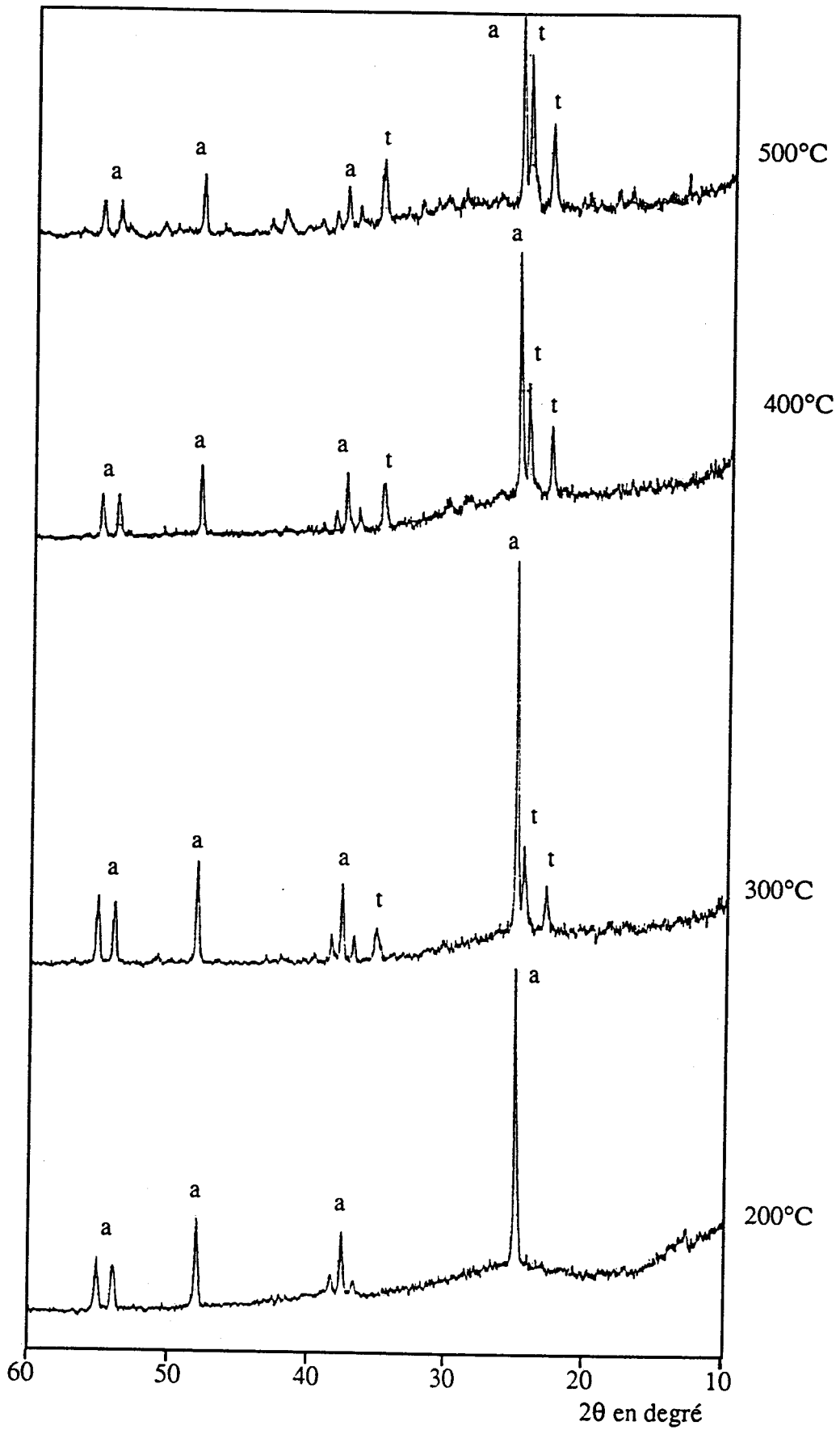


Fig IV.14a: Evolution suivie par diffraction des rayons X du mélange CCaMgNa - TiO₂ (80/20)

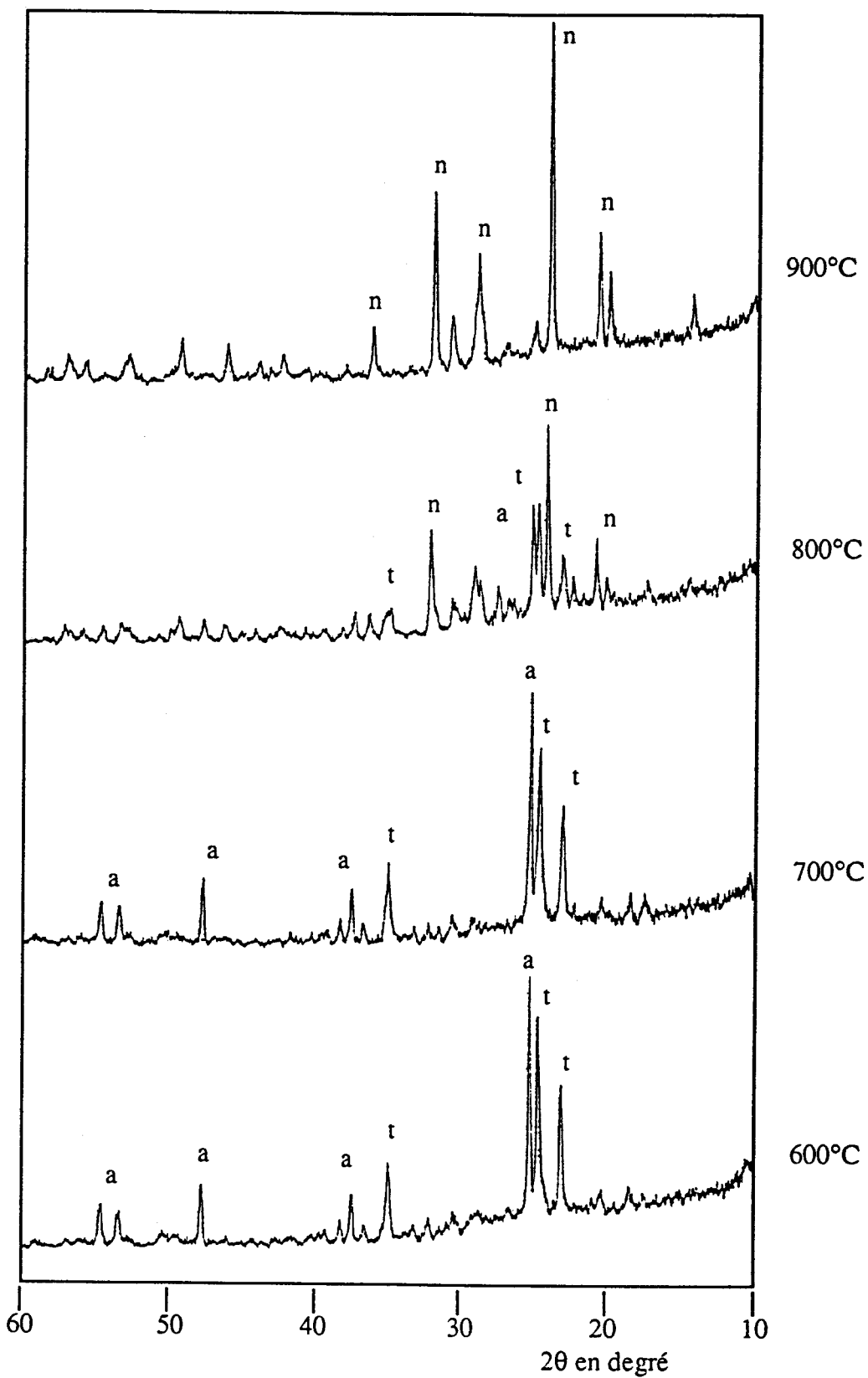


Fig IV.14b: Evolution suivie par diffraction des rayons X du mélange CCaMgNa - TiO₂ (80/20):

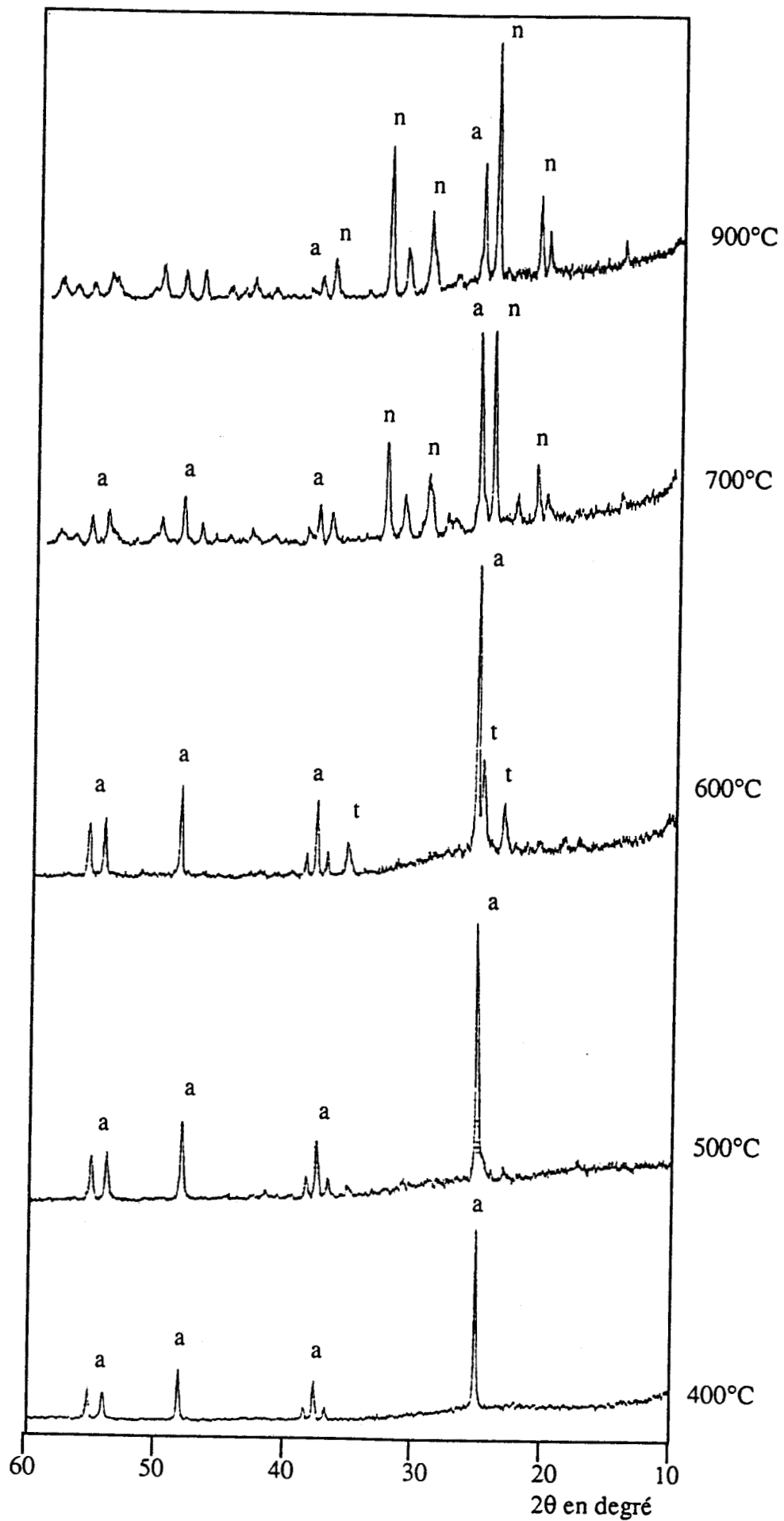


Fig IV.15: Evolution suivie par diffraction des rayons X du mélange CCaMgNa - TiO₂ (65/35):

Discussion

Compte tenu des contraintes que nous nous sommes fixées pour l'élaboration d'un précurseur de céramiques multicomposants et pour modéliser les réactions susceptibles de se produire au sein de l'interface avec la couche d'oxydes, l'étude des systèmes coacervats anatase nous permet de répondre à plusieurs d'entre elles.

Grâce au procédé de coacervation, nous pouvons facilement incorporer une charge oxyde à basse température par encapsulation et ainsi formuler notre précurseur avant application.

La matrice phosphatée que nous avons étudiée auparavant donne à la fusion une phase liquide capable d'assister le frittage. Les réactions, in situ, avec la charge anatase donne un composé de type nasicon. Ce type de composé présente une bonne inertie chimique [89a,89g].

Cependant, on peut s'interroger sur les propriétés de réactivité des coacervats vis à vis de l'anatase. En effet nous avons vu au chapitre III que les coacervats subissent lors de chauffage des transformations hydrolytiques suivies de recondensations en trimétaphosphates principalement. Or, dans le cas où l'on fait réagir du dihydrogénophosphate de calcium $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ avec l'anatase, le diffractogramme X (Fig IV.16) obtenu après réaction à 900°C pendant une heure est caractéristique du pyrophosphate de Titane TiP_2O_7 [88a]. Le produit obtenu par la réaction de l'acide phosphorique et du phosphate tricalcique avec l'anatase présente le même produit majoritaire. Il est donc intéressant de remarquer que la réactivité des coacervats va préférentiellement conduire vers les recondensations et que la réaction avec l'anatase va dépendre essentiellement du modèle décrit par la modélisation avec le métaphosphate de sodium (IV.1) et non pas celui faisant intervenir des réactions acide-base de Bronsted (III.2 α).

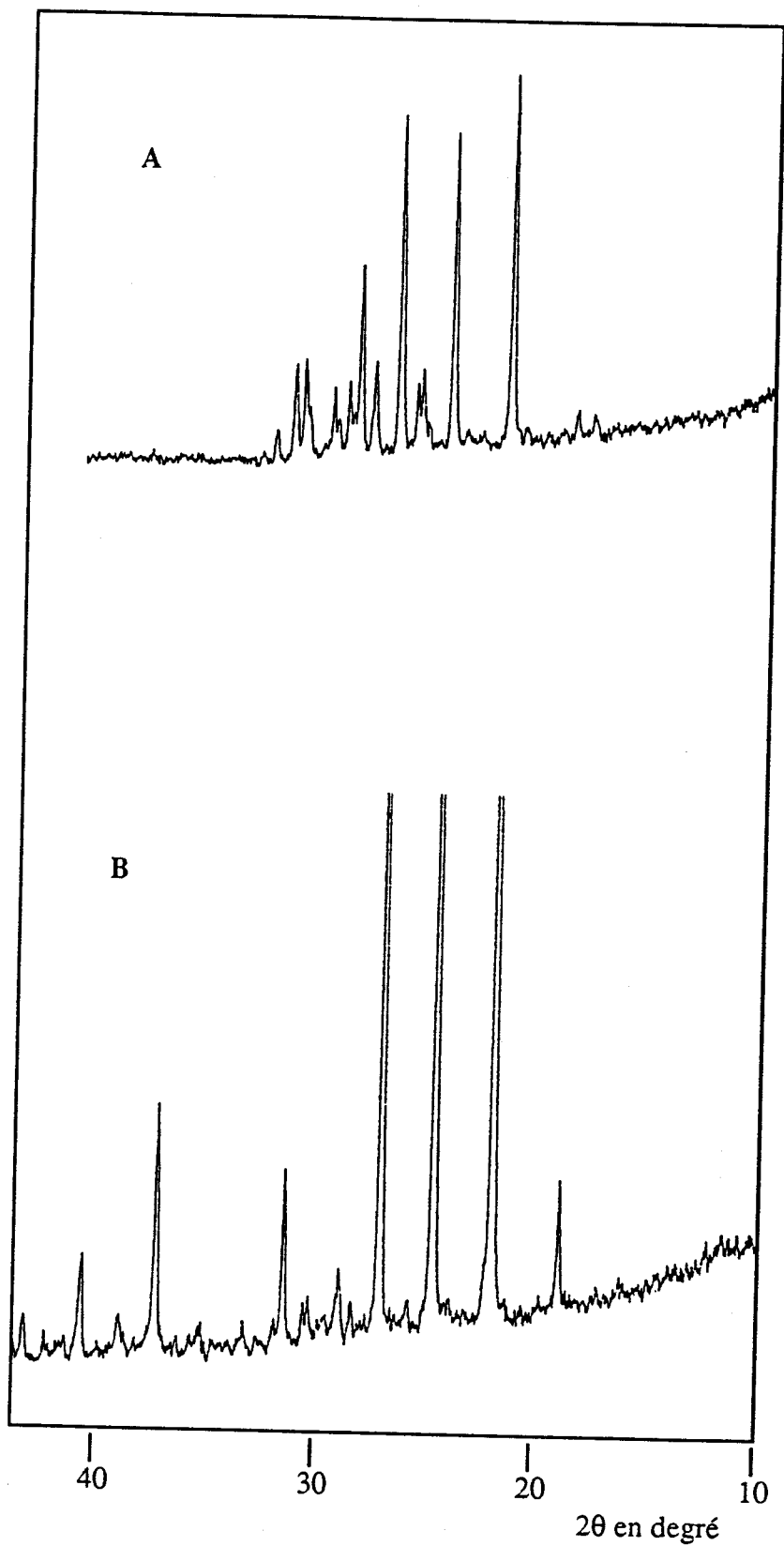


Fig IV.16 : Diffractogrammes X des mélanges A et B chauffés à 900°C 1 heure
A: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - TiO_2 (65/35 rapport molaire)
B: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - H_3PO_4 - TiO_2 (30/30/40)

Adaptation des coefficients de dilatation

L'étude de la réactivité de l'anatase avec les coacervats a permis de mettre en évidence un nouveau composé de type nasicon. Ces orthophosphates doubles de titane associé avec un cation comme le sodium ou le calcium sont connus pour leur faible coefficient de dilatation (de l'ordre de 1.10^{-6}C^{-1})[F]. L'association de matériaux ayant des coefficients de dilatation différents entraîne pour le matériau des valeurs de dilatation proches de la moyenne algébrique des coefficients d'expansion thermique initiaux [L]. Dans notre cas, les verres de phosphates que nous avons développés ont des valeurs de coefficient de dilatation de l'ordre de 12 à 15.10^{-6}C^{-1} . La formation in situ d'un composé comme $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_6$ entraîne une modification sensible des coefficients de dilatation. Nous avons mesuré ceux-ci pour différents mélanges $\text{CCaMgNa} - \text{TiO}_2$. Préparés comme précédemment, les coacervats chargés en anatase sont séchés à 400°C pendant 2 heures, puis broyés et mis en forme sous forme de barreaux par pressage uniaxial. Ils sont ensuite cuits à 900°C trente minutes. Le verre initial présente un coefficient de dilatation $\alpha_{20-350^\circ\text{C}}$ de $12,8.10^{-6} \text{C}^{-1}$. La figure IV.16 montre l'évolution de différents mélanges. Il s'avère que pour des mélanges ayant un rapport $\text{CCaMgNa}/\text{TiO}_2$ de 70/30 à 65/35, les coefficients de dilatation entre 20 et 600°C ($9-9,5.10^{-6} \text{C}^{-1}$) correspondent à des valeurs proches de l'alliage TA6V4 et de l'anatase. Il apparaît donc opportun pour la céramisation en couche épaisse (200 à $400 \mu\text{m}$) d'ajouter de l'anatase aux verres phosphatés pour adapter les coefficients de dilatation au niveau de l'interface revêtement / substrat (Chap V).

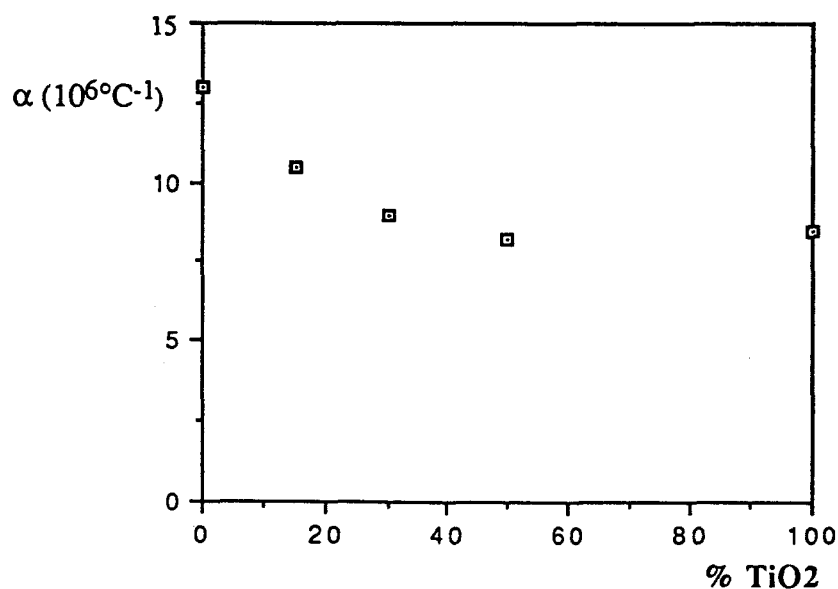


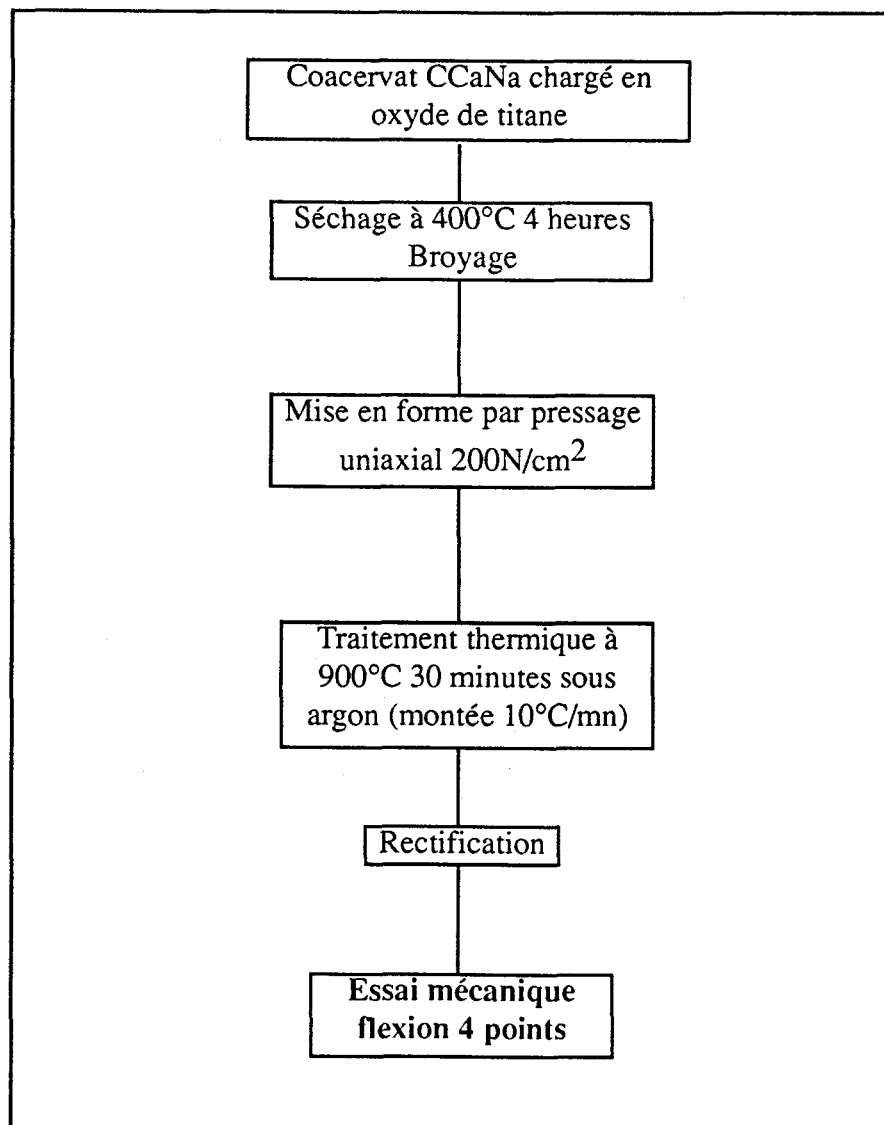
Fig IV.16 : Evolution des coefficients de dilatation thermique des mélanges $\text{CCaMgNa} / \text{Anatase}$

IV.3 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX OBTENUS

Après avoir étudié principalement la réactivité de ces précurseurs par la caractérisation des espèces chimiques en présence, nous avons voulu évaluer leurs performances en tant que matériau avant de les utiliser comme précurseur de revêtement. En effet, un matériau implantable doit nécessairement répondre à un cahier des charges mécaniques

Préparation des éprouvettes

le protocole de préparation d'éprouvettes est résumé sur la figure IV.17:



Le mélange anatase - coacervat CCaNa dans un rapport 35 /65 a été choisi pour réaliser nos tests. Les espèces chimiques présentes dans ce système sont l'orthophosphate double de sodium - titane et des phosphates amorphes riches en calcium.

L'anatase est ajoutée à la solution de sel de Graham (rôle dispersant des polyphosphates) puis la solution de chlorure de calcium est additionnée. Le coacervat se forme instantanément et encapsule la totalité de l'anatase. La viscosité importante du coacervat empêche la décantation de la charge. L'étape de séchage est faite dans un four à 400°C pendant 4 heures afin d'éliminer l'eau de ce mélange. Après broyage, on obtient une poudre de granulométrie inférieure à 100µm.

La mise en forme des éprouvettes est effectuée par pressage uniaxial dans un moule horizontal, sous une pression de 200 N/cm². Ces éprouvettes ainsi mises en forme subissent ensuite un traitement thermique en plusieurs étapes : montée à 10°C/mn jusqu'à 900°C suivie d'un palier à cette température pendant une demie-heure puis un refroidissement in situ à la vitesse de 10°C/mn. Les éprouvettes ainsi obtenues sont ensuite rectifiées pour la réalisation de poutres de flexion. La courbe dilatométrique suivante présente le retrait d'une éprouvette lors de la cuisson (Fig IV.18).

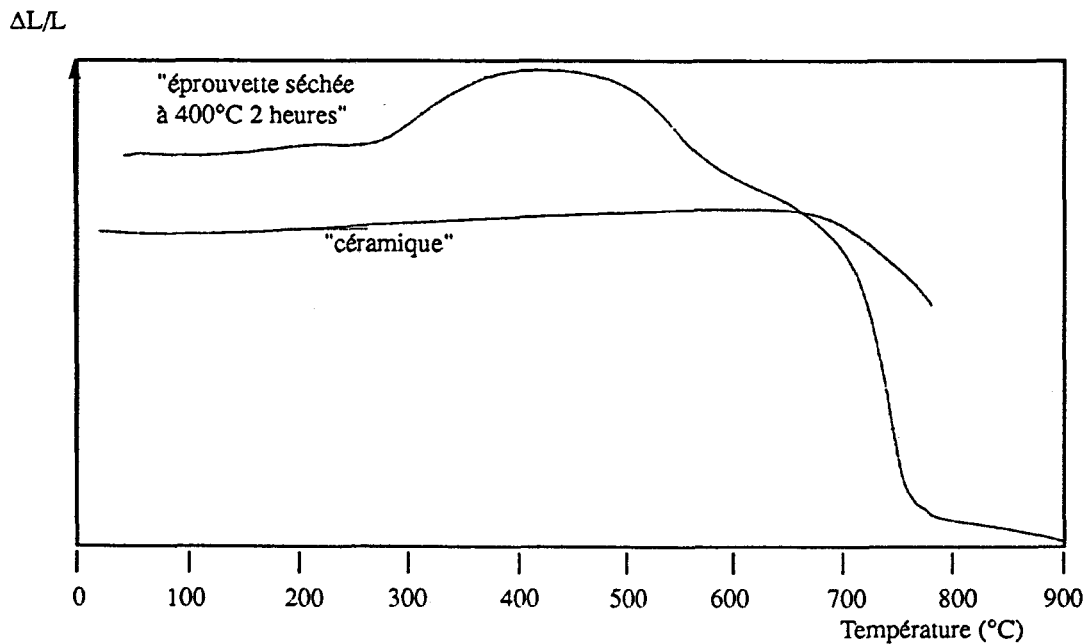


Fig IV.18 . Courbe dilatométrique d'une éprouvette lors de la montée en température pendant la cuisson

Nous avons étudié en parallèle le comportement du verre obtenu par fusion et trempe du coacervat CCaMgNa. Le produit fondu à 1000°C est coulé dans un moule en carbone. Des barreaux sont récupérés pour être recuit à 350°C pendant deux heures avant rectification. Cette étape permet d'obtenir des éprouvettes sous forme de parallélépipède rectangle pour les essais de flexion. Elle est accompagnée d'un polissage (miroir) et d'un nouveau recuit à 350°C pendant 4 heures afin d'éliminer les contraintes résiduelles de surface engendrées par la rectification et pour que le verre retrouve ses propriétés de surface.

Les éprouvettes parallélépipédiques que nous avons utilisées pour les céramiques et les verres, ont des dimensions moyennes de $4(h) - 6,5(b) - 50(l')$ mm (Fig IV.19).

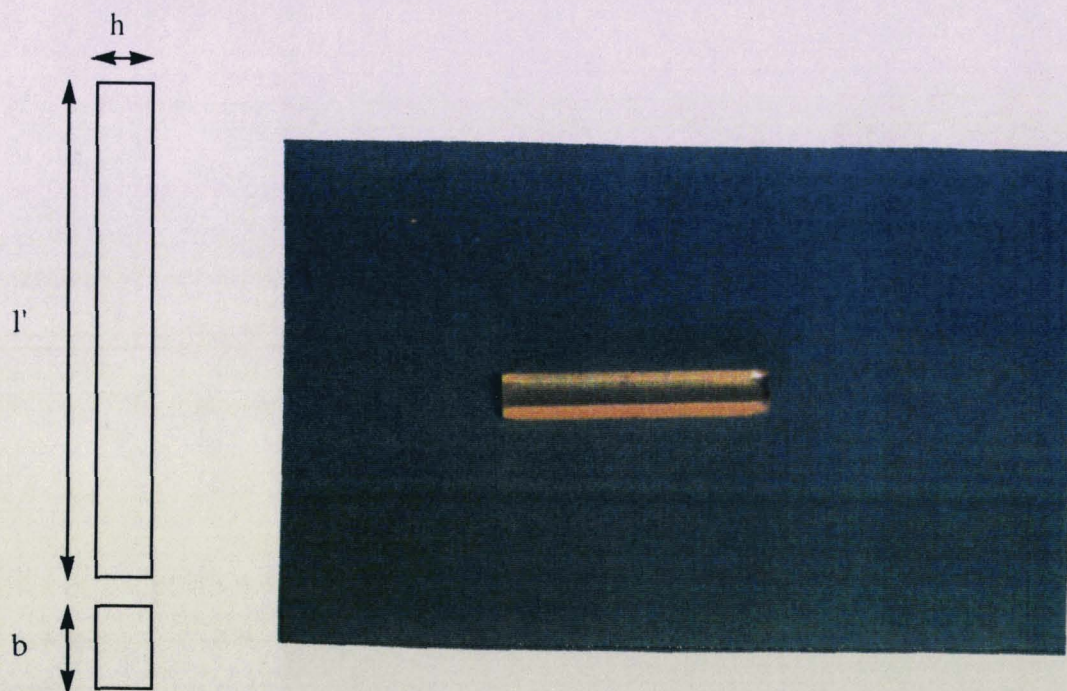


Fig IV.19 : éprouvettes utilisées pour les tests de flexion

Mesures du module d'élasticité et de la charge de rupture

Les mesures du module d'élasticité E et du module de rupture σ_F ont été réalisées sur un montage en flexion 4 points décrit sur le schéma suivant (Fig IV.20).

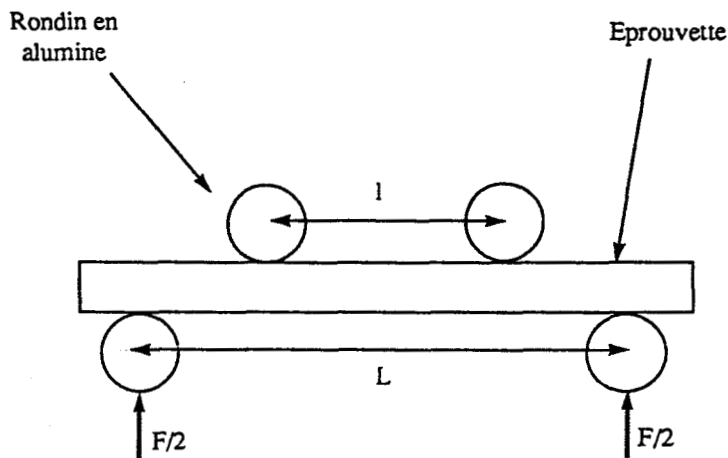


Fig IV.20 : Montage en flexion 4 points (40/10) utilisé pour la caractérisation des matériaux

Nous pouvons facilement accéder à ces valeurs sur une courbe de mesure du déplacement en fonction de la force appliquée. La contrainte normale maximale dans une section droite dans les conditions de résistance à la flexion s'exprime par la relation suivante(I)

(I) $\sigma/v = \mathcal{M}/I$ où σ = module de rupture, \mathcal{M} = moment de la force appliquée, I = moment quadratique de la section par rapport à l'axe neutre et v = distance à l'axe neutre des forces.

Dans notre cas, la relation (I) devient par substitution de :

$$\mathcal{M} = F(L-l)/4 \quad (\text{Voir Fig IV.20}), \quad I = bh^3/12 \quad \text{pour un barreau et } v = h/2$$

$$\text{d'où (II) } \sigma = 3/2 F(L-l)/bh^2 \quad \text{avec } L = 40 \text{ mm et } l = 10 \text{ mm}$$

$$\text{(III) } \sigma = 45F/bh^2 \quad \text{en MPa (} b \text{ et } h \text{ en mm et } F \text{ en N)}$$

D'après la loi de Hooke $\sigma = \epsilon E$ (E = module de Young et ϵ = déformation) et la loi de déformation appliquée à une poutre subissant une flexion 4 points (IV), nous pouvons calculer le module d'élasticité E (V).

(IV) $\epsilon = 6 Yh / (L-l)(L+2l)$ avec Y l'allongement relatif de la poutre et $l = L/4$

on obtient par substitution dans la loi de Hooke : $3/2 F(3/4L) / bh^2 = E \cdot (6Yh) / (3/4L \cdot 3/2L)$

d'où (V) $E = 27L^3 / 128bh^3 \cdot \Delta F / \Delta Y$ avec $\Delta F / \Delta Y$ représente la pente des courbes contrainte / allongement dans le domaine élastique.

Pour notre application, l'expression (V) devient $E = 13,5 / bh^3 \cdot \Delta F / \Delta Y$ en GPa (b , h et ΔY en mm et ΔF en N). Les tableaux suivants présentent les résultats que nous avons obtenus avec les céramiques et les verres de phosphates vus précédemment.

poutre N°	h mm	b mm	F N	σ MPa	Eg GPa
1	4,77	6,98	71,5	20,2	56,4
2	4,69	7,17	63	18	56,8
3	4,71	7,16	56,7	16	57,3
4	4,735	7,09	61,7	17,5	56,8
5	4,70	7,14	48,7	14	55,1
6	4,67	7,18	57,2	16,4	56,6
7	4,295	6,37	42,7	13,4	52,5
8	4,28	6,36	38,2	14,9	53,1
9	4,27	6,38	44,2	17,1	53,4
10	4,32	6,35	48,2	18,3	53,5

Tableau IV. 3 : récapitulatif des valeurs obtenues pour les céramiques préparées avec le mélange CCaNa/TiO₂ (65/35)

poutre N°	h mm	b mm	F N	σ MPa	Eg GPa
1	4,48	6,85	209,6	65,7	58,7
2	4,46	6,89	221,6	72,8	62,1
3	4,38	6,88	242,6	82,7	63,4

Tableau IV. 4 : récapitulatif des valeurs obtenues pour les verres de métaphosphates préparés à partir du coacervat CCaMgNa

Le module d'élasticité a été également apprécié par une méthode de mesures non destructive utilisant la résonance sonore. L'appareillage Grindo-sonic, simple à mettre en œuvre, est basé sur l'analyse de la période naturelle d'une vibration résultant d'une petite perturbation mécanique sur l'éprouvette (Fig IV. 21). Un microphone est placé sous l'éprouvette qui enregistre la réponse du matériau à une sollicitation provoquée par l'opérateur au moyen d'une petite tige métallique. Le signal reçu est amplifié et filtré afin d'en retirer la mesure R de huit cycles de vibration. Le module d'élasticité E correspondant peut alors être calculé sur la base de la valeur R , du poids et des dimensions de l'échantillon. En pratique, la nature complexe des équations entraîne un traitement informatique des valeurs. Les modules d'élasticité E_g obtenus par cette méthode résultent de la moyenne de deux mesures réalisées dans les conditions de la figure IV21 et sont présentés dans les tableaux précédents

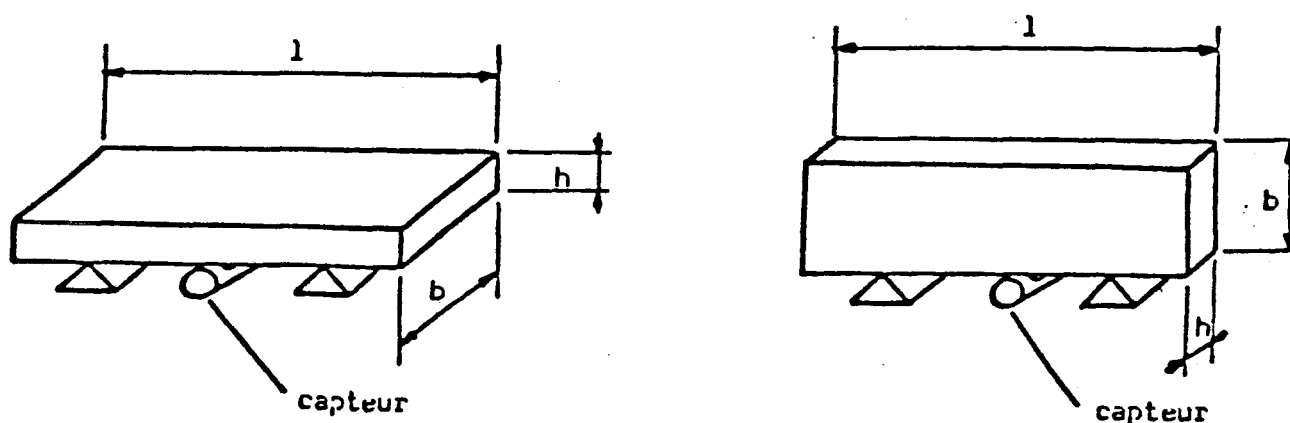


Fig IV.21 : Représentation schématique de la mesure des modules de Young par la méthode Grindo-sonic

Les valeurs que nous obtenons pour ces matériaux se situent dans des domaines comparables aux matériaux phosphatés et vitreux[]. Les modules de rupture, que nous avons enregistrés pour le matériau obtenu par traitement thermique du mélange $CCaNa/TiO_2$, ne sont pas suffisamment élevés pour répondre aux contraintes rencontrées dans l'application. Par contre, les verres obtenus présentent, quant à eux, des propriétés qui correspondent aux précurseurs de revêtement vitreux utilisés dans les biomatériaux. Les profils de rupture que nous observons sont dans le cas du verre représentés par des surfaces lisses classiques dans ce type de matériau fortement densifié.

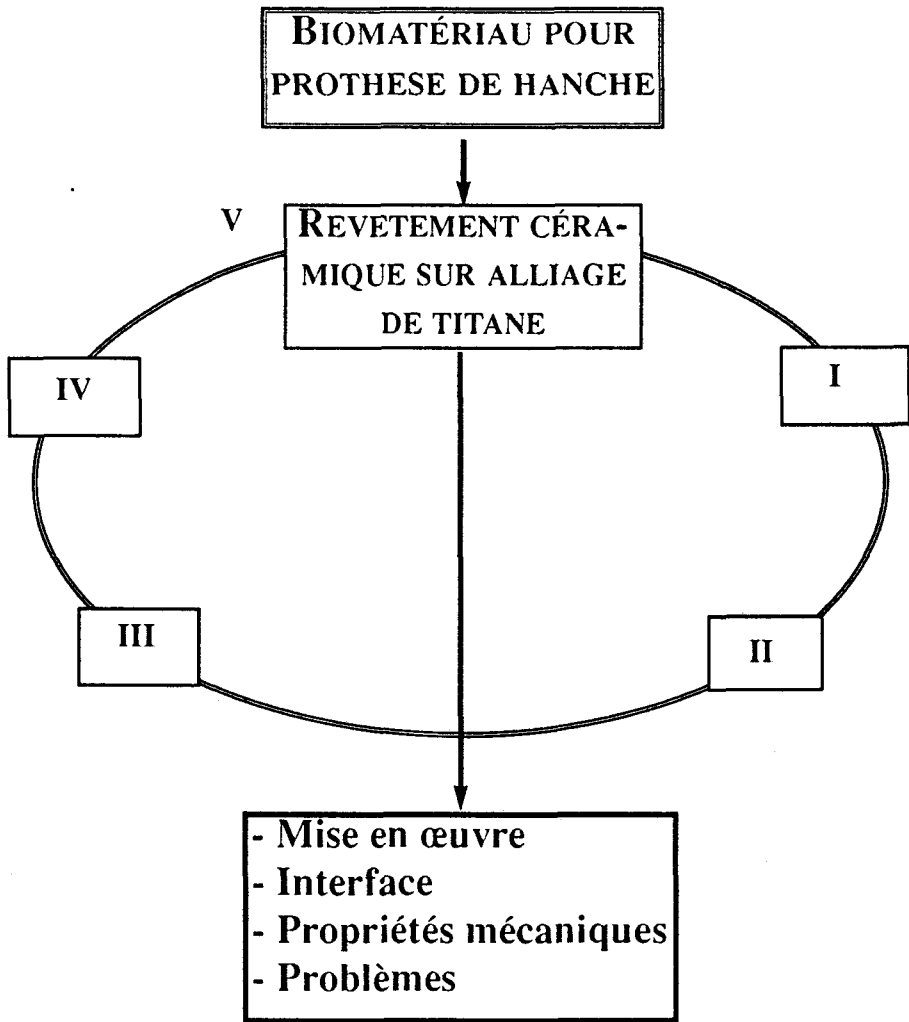
Par contre, les matériaux (CCaNa/TiO₂) présentent une rupture granuleuse correspondant à une cassure au niveau de joints de grains grossiers. Ce type de matériau ne présente donc pas des propriétés intrinsèques intéressantes même s'il possède une bonne adaptation au niveau de la dilatation thermique. C'est pourquoi nous avons choisi de réaliser un composite verre - céramique par mélange de 50% en masse de verre issu de la fusion du coacervat CCaMgNa et de 50% en masse du matériau CCaNa TiO₂ (65/35). Le matériau ainsi obtenu a été utilisé pour la réalisation de revêtement décrit au chapitre V.

CONCLUSION

Nous avons pu donc voir que les coacervats, en tant que tels, ne possèdent pas les propriétés nécessaires pour réaliser des céramiques intéressantes. Par contre, si on les charge en oxyde de titane, nous pouvons former par réaction chimique un nouveau type de matériau phosphaté possédant des qualités pour une bonne adaptation biologique avec un orthophosphate du type nasicon NaTi₂(PO₄)₃ et une adaptation des coefficients d'expansion thermique permettant une bonne adhésion sur substrat.

La dilatation thermique du matériau montre qu'un fluage important intervient dès lors que l'on se rapproche de la fusion des métaphosphates, espèces qui pourront réagir avec le substrat titane pour réaliser une jonction céramique - métal. Le chapitre V y est donc consacré.

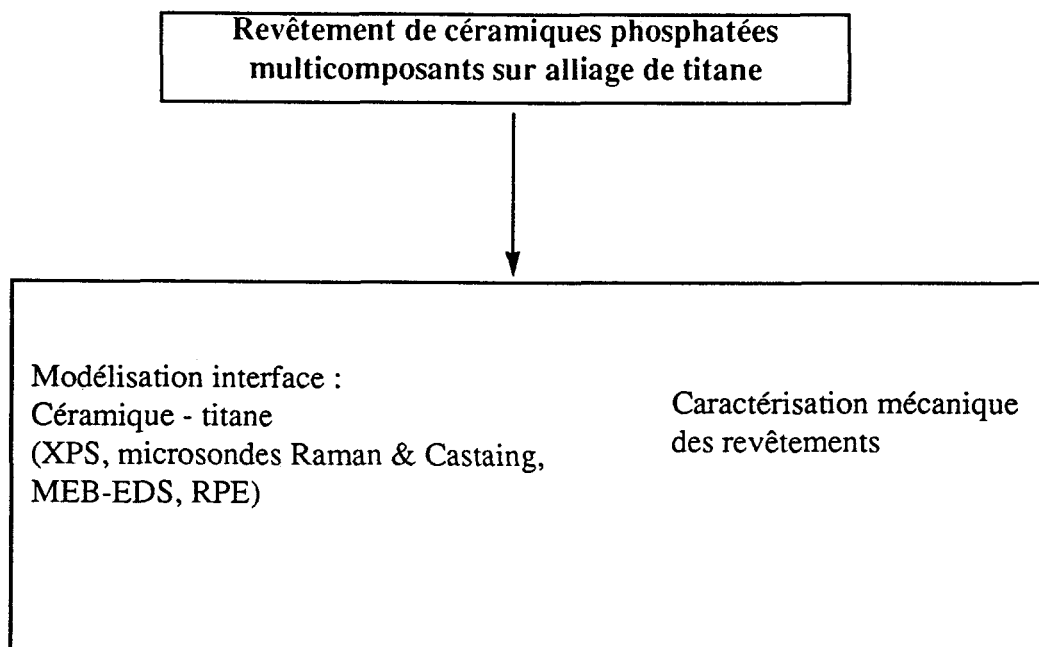
**CHAPITRE V : RÉALISATION ET
ÉTUDE DE REVETEMENT CÉRAMIQUE
SUR TITANE ET ALLIAGES**



INTRODUCTION

Les propriétés chimiques et mécaniques des matériaux obtenus présentent des caractéristiques intéressantes pour l'utilisation de telles céramiques comme revêtement. Cependant, la réalisation de revêtement passe par la maîtrise des mécanismes chimiques intervenant à l'interface, produit du brasage de la céramique et du métal. Pour caractériser cet interface, nous avons cherché à modéliser simplement la réaction des métaphosphates avec les substrats en titane. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons étudié la réaction du métaphosphate de sodium fondu avec le titane par XPS et microsonde Raman. Une étude en microsonde de Castaing a été réalisée sur les verres obtenus par fusion des coacervats sur titane et alliage.

Nous nous sommes également intéressés à la caractérisation mécanique, du revêtement céramique obtenu sur alliage de titane, associée à l'analyse en microscopie électronique à balayage et sonde EDS.



V.1 ETUDE DE L'INTERFACE MÉTAPHOSPHATES -ALLIAGE DE TITANE

Le titane et ses alliages sont naturellement recouverts d'une couche d'oxydes. C'est pourquoi nous avons suivi précédemment leur réactivité vis à vis de l'anatase. Cependant, compte tenu du caractère très corrosif des métaphosphates fondus, la modélisation de l'interface passe par l'étude des phases présentes et l'observation de la diffusion des espèces lors de la création de la liaison verre de métaphosphates - titane.

Pour cela, nous avons traité des éprouvettes de titane (Fig V.1) dans un bain de métaphosphate de sodium fondu à 650°C (température de brasage à la fusion du métaphosphate) pendant une heure. Après trempe du système nous effectuons un lavage à l'eau 80°C pour éliminer le verre de métaphosphates de sodium très soluble et nous récupérons ainsi les éprouvettes. Elles se présentent revêtues d'une fine couche noire extrêmement résistante aux attaques chimiques classiques (acides et bases). Seuls l'acide phosphorique à chaud et le mélange acides fluorhydrique et nitrique l'attaquent efficacement. Nous avons utilisé l'XPS afin de déterminer la nature des espèces en surface du substrat titane.

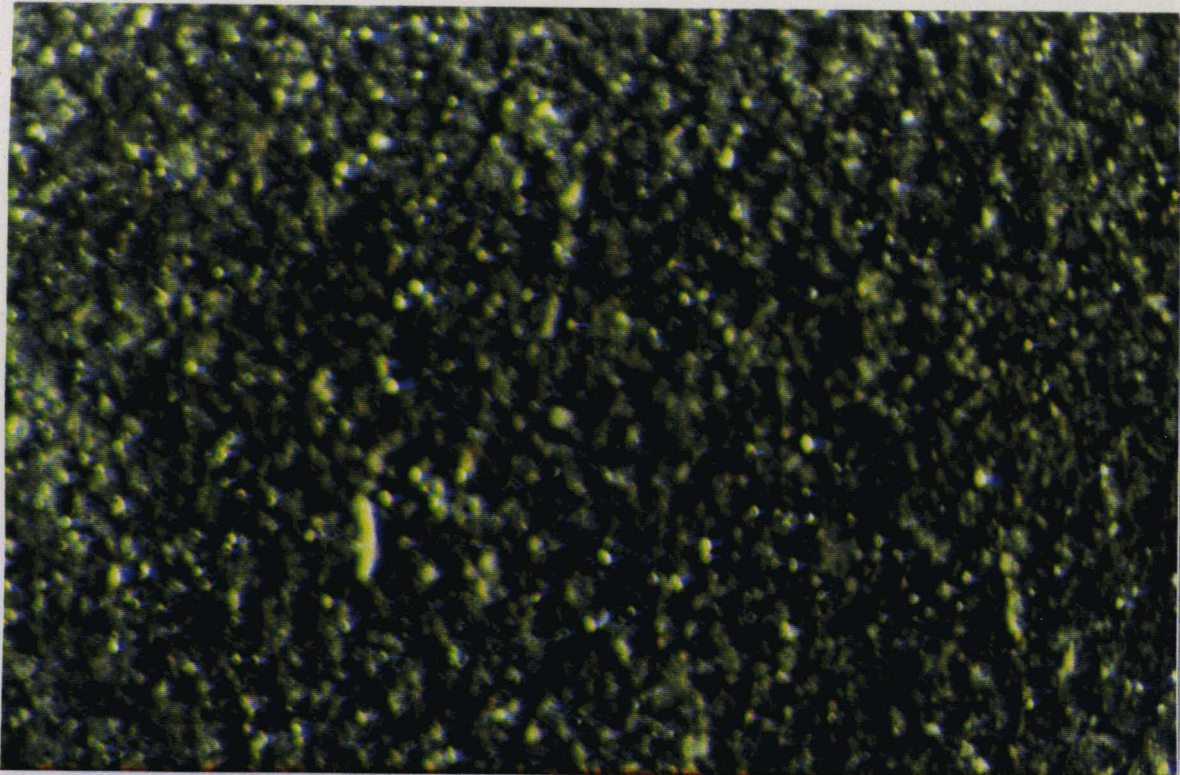


Fig V.1 : Photo d'une éprouvette en titane traitée par le métaphosphate de sodium fondu

Etude par XPS .

Phosphore

Les phosphates ont été bien étudiés par XPS, en particulier dans le cas de la phosphatation des aciers. Leurs énergies de liaison varient entre 129eV(phosphure) et 135eV(P₂O₅). Dans un mélange, les différences d'énergies sont faibles néanmoins deux tendances se dégagent [91f]:

- la densité électronique sur le noyau P diminue avec le degré de polymérisation d'où une énergie de liaison plus élevée.
- les énergies de liaison augmentent avec l'acidité des phosphates, la perturbation a pour effet de diminuer la densité électronique sur le phosphore.

Le pic 2p du P est composé d'un doublet dû aux contributions 3/2 et 1/2. Le rapport d'amplitude est de 1/2 (Fig V.2).

Le pic basse énergie à 132,5eV est attribué aux phosphates de type ortho ou bout de chaînes, le pic à 133,5eV est attribué aux milieux de chaînes (méta). Le pic 2s contient les mêmes contributions et n'apporte pas d'informations supplémentaires.

Dans notre cas, le pic attribuable (FigV2) au phosphore 2p est situé à 135 eV correspondant à des phosphates condensés (Tableau V.1).

Oxygène

Dans le cas des verres des phosphates, le niveau 1s de l'oxygène permet de distinguer les oxygènes pontants, formateurs de réseau, et les non-pontants (modificateurs) [91f]. Le pic enregistré à 533 eV est caractéristique de la présence de phosphates condensés en surface. De plus la largeur à mi-hauteur du pic de 3,5 eV indique que nous avons plusieurs contributions d'éléments. Sans déconvolution de pic, nous pouvons dire que ce phénomène est dû à la contribution de l'oxygène lié au Titane IV (Tableau V.2) dans TiO₂[90].

Titane

le niveau 2p (Fig V.3) du titane permet de différencier les différents degrés d'oxydation du titane (Tableau V.2) [77a,90]. Le pic 2p_{3/2} situé à 459 eV est à rapprocher des valeurs de TiIV dans un environnement oxygène octaédrique.

Nous avons donc en surface, une couche mono et/ou dimoléculaire des phosphates condensés en présence de titane IV.

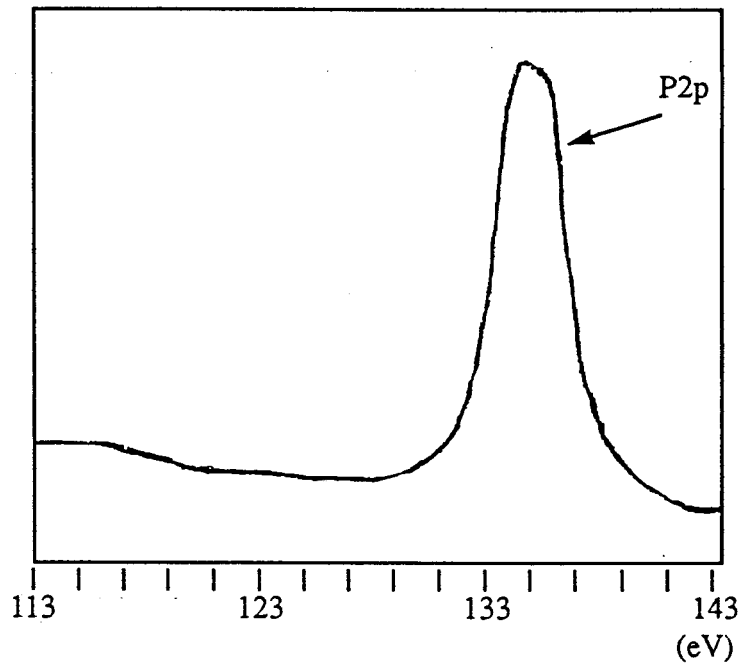


Fig V.1 : Spectre XPS : Niveau 2p du phosphore

O1s	P-O non pontant	531,5
	P-O pontant	533
P2p	P ₂ O ₅	135,5
	verres	134,1 à 135,5 ([Na ₂ O])
Ti2p	Ti(0)	454
	Ti(IV)	458,4
	ΔBE(Ti2p-O1s)	74,6

Tableau V.1 : valeurs des énergies de liaison des différents éléments dans notre cas

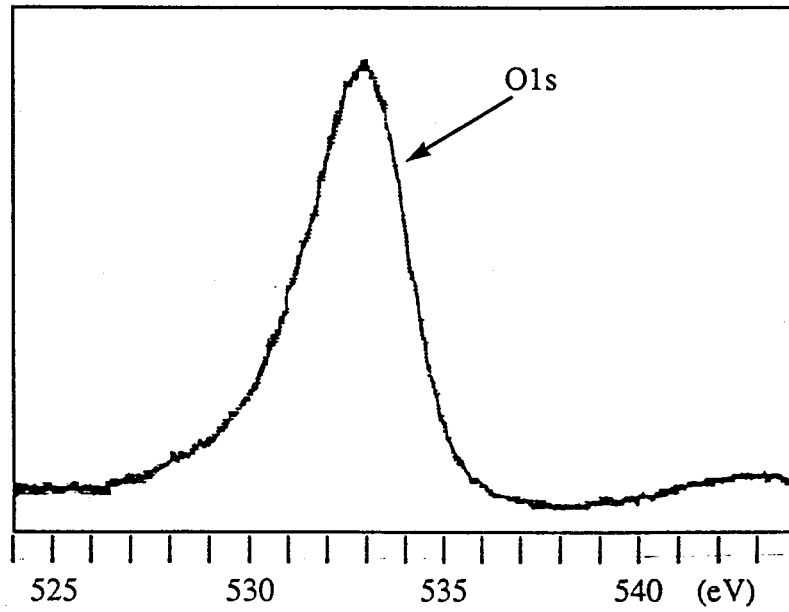


Fig V.2 : Spectre XPS : Niveau 1s de l'oxygène

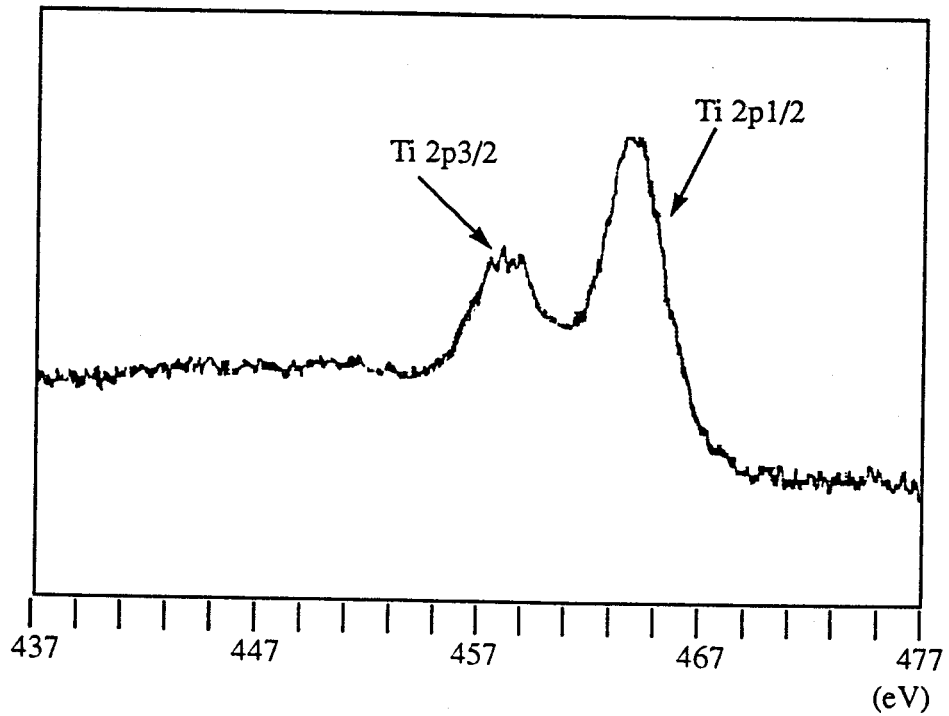


Fig V.3 : Spectre XPS : Niveau 2p du titane

Etude en microsonde Raman

En parallèle, nous avons réalisé sur des plaquettes polies et dégraissées de titane des revêtements obtenus par fusion, à 650°C pendant une demie-heure, de poudre de sel de Graham. Le revêtement obtenu se présente avec des fissures compte tenu de la différence des coefficients de dilatation entre le verre de métaphosphate de sodium ($25.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) et le substrat titane ($9.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

Si les méthodes d'analyse électronique comme l'ESCA permettent de rendre compte de la nature des éléments présents en surface du titane, l'analyse spectrochimique peut nous renseigner plus précisément sur la nature chimique de l'interface tant au niveau des liaisons chimiques que des espèces. C'est pourquoi nous avons réalisé cette étude sur le revêtement vitreux obtenu par fusion du métaphosphate de sodium sur titane. La figure V.4 représente schématiquement les zones analysées ($1\mu\text{m}^3$) par microsonde Raman dont les spectres sont reportées sur la figure V.5 et le tableau V.2.

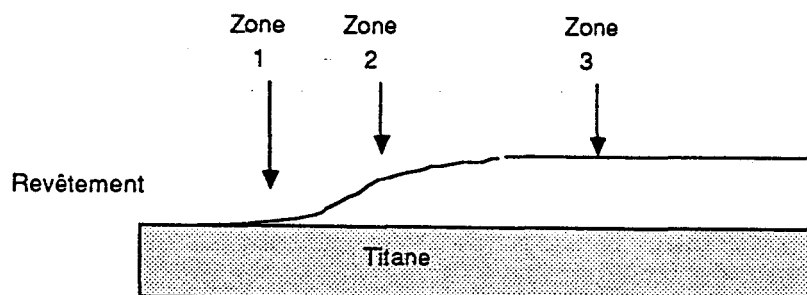


Fig V.4 : Représentation schématique des zones analysées par microsonde Raman

Zone1	Zone2	Zone3	Attributions	NaPO ₃
	1292 f	1294 f	VasPO ₂	1315
	1270 m	1272 m		1272
	1170 F	1174 TF	VsPO ₂	1177
	1160 TF	1161 TF		
	1140 m	1143 m		
1098 M	1108 uf	1110 uf	vPO ₄	1101
	1081 uf	1085 f	vasPOP	
1023 m	1042 m	1044 uf	vPO ₄	1014
1010 TF	1015 f	1026 f	vsPOP	
984 F	964 m	968 f		
734 uf	730 m	732 m		718
560-640	684 F	680 F	Ti-O	685
542 uf	600-500	600-500	δPO ₃	591
432 TF	430 uf	434 uf		471
	402 uf	406 uf	liaison de réseau	
	378	380	Phosphures	
	358	350		
343 F	346	330		
308 F	330	308		
272 M	270	272		

Tableau V.2: Fréquences relevées en microsonde Raman en fonction de la zone d'analyse

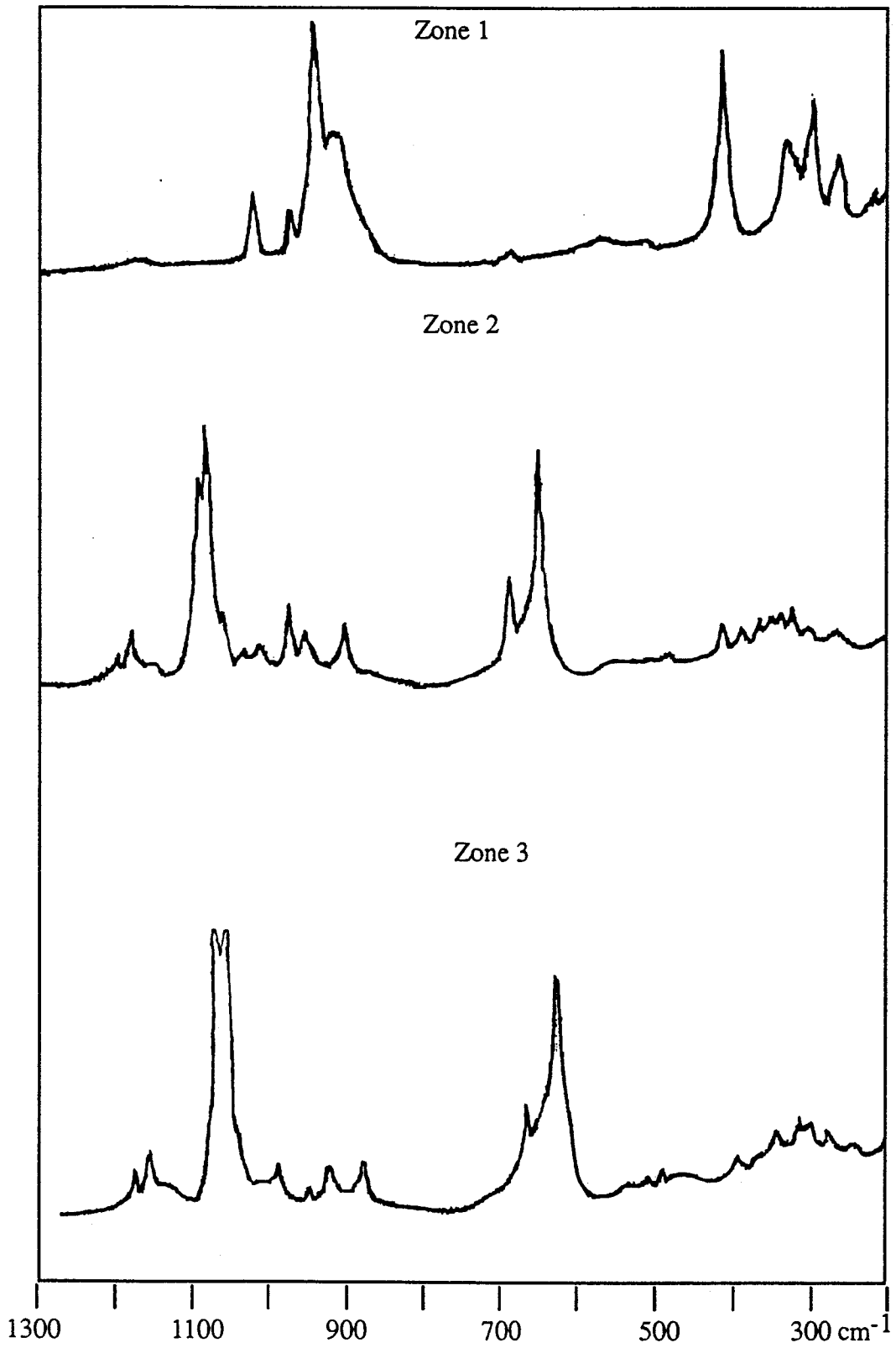


Fig V.5 : Spectres de diffusion raman enregistrés en fonction de la zone d'analyse

Les spectres obtenus dans les zones 2 et 3 sont identiques et sont caractéristiques du métaphosphate de sodium (tableau V.2). Par contre la zone 1, située en bordure du revêtement sous l'aspect d'une bande noire, donne un spectre d'orthophosphate. La bande située à 1010 cm^{-1} , due aux vibrations des PO est caractéristique du tétraédre PO_4 [83b,90h]. Les bandes enregistrées à basse fréquence ($432, 343, 308$ et 272 cm^{-1}) sont importantes et rendent compte de la symétrie tétraédrique du phosphore et de l'environnement du titane. Comme nous l'avons vu au chapitre IV, la réaction du métaphosphate de sodium avec l'oxyde de titane [86c] donne un orthophosphate double de sodium et de titane. Le spectre obtenu est caractéristique de ce type de phosphate double. La profondeur analysée en microsonde Raman est nettement plus importante, il apparaît que l'une des espèces intervenant au niveau de l'interface est de l'orthophosphate. La modélisation réalisée auparavant nous permet donc de rendre compte de la réaction des oxydes superficiels avec le métaphosphate.

Cependant, on ne peut pas résumer l'interface métaphosphate-titane à la formation d'une espèce orthophosphate obtenue par la réaction de l'oxyde avec le métaphosphate. En effet, l'étude de revêtement sur titane met en évidence son comportement particulier. Le caractère réducteur du titane vis à vis d'oxydes comme la silice entraîne la formation de siliciures [89g]. La céramisation avec l'alumine met en jeu la formation d'une solution solide, à l'interface, par diffusion de l'alumine [90,85g] du fait de la grande solubilité de l'aluminium et de l'oxygène dans le titane. La réaction interfaciale du titane métal avec des phosphates comme l'hydroxyapatite a été bien étudiée. Si la projection plasma donne essentiellement un accrochage mécanique, les études de Ducheyne sur l'interface obtenue par le frittage de poudre de phosphates de calcium sur titane et alliages ont montré la présence de phosphures due à la réduction des phosphates par le titane [84c,85k,90]. Nous avons donc fait une étude sur les profils de diffusion des éléments accessibles par microsonde de Castaing pour compléter l'information sur cet interface.

Etude par microsonde de Castaing

Des échantillons sont préparés par fusion (après séchage à 250°C -2heures, 900°C -1heure montée à $100^\circ\text{C}/\text{min}$ sous argon et refroidis par trempe à 350°C -1/2 heure Fig V.10) d'un coacervat CCaNa (CCaMgNa) sur Titane (TA6V4). Ils sont ensuite enrobés dans une résine puis polis transversalement au micron afin de réaliser un balayage linéaire perpendiculaire à l'interface verre-métal. Nous avons choisi de travailler avec ces verres pour suivre la concentration en cations (Ca (Ca & Mg)) dans le verre.

La concentration en sodium ne peut pas être mesurée avec précision ; les atomes de sodium migrent trop rapidement dans le verre sous l'impact du faisceau d'électrons.

La figure V.6 montre les répartitions atomiques mesurées sur une coupe transversale de l'interface d'un échantillon titane traité par du coacervat CCaNa. La présence de plusieurs types de phosphates à l'interface ne permet pas de calculer précisément les concentrations atomiques des différents éléments. Il est intéressant de noter que le titane diffuse dans la totalité du verre et de façon très homogène. De plus le taux de phosphore par rapport aux autres éléments au niveau de l'interface entre les points 7 et 10) augmente de façon notable et indique une solubilité du phosphore à la surface du titane.

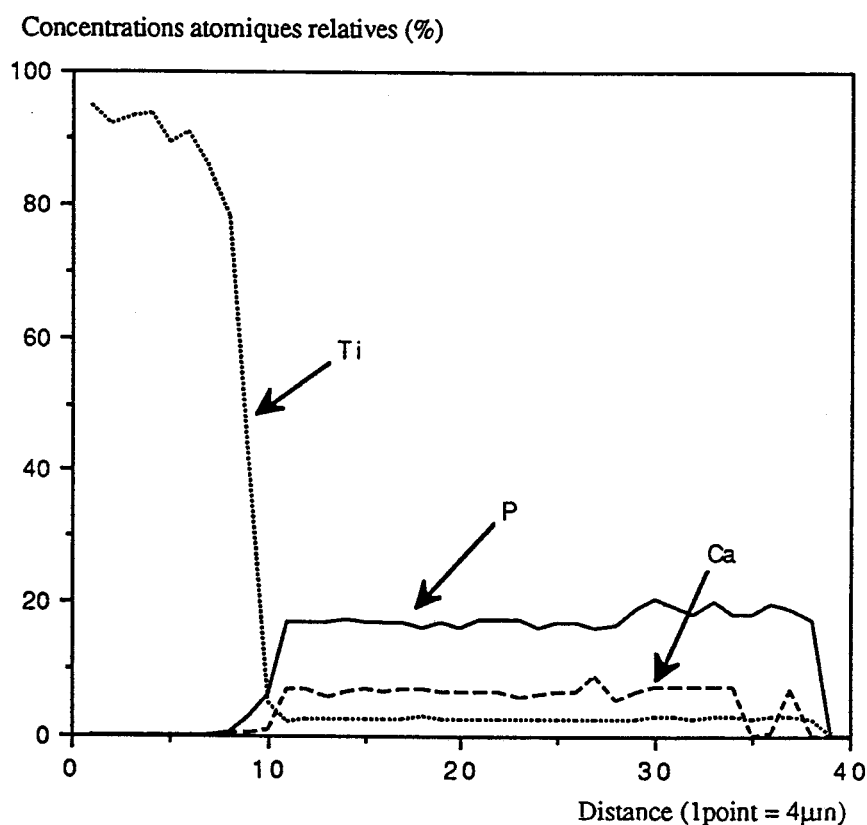


Fig V.6 : Profils de la répartition des éléments enregistrés en microsonde de Castaing pour le revêtement Verre CCaNa sur titane

L'étude, dans les mêmes conditions, d'un revêtement de verre (CCaMgNa) sur l'alliage TA6V4, est présentée sur la figure V.7. La présence supplémentaire de l'aluminium, vanadium et magnésium complique le spectre. Cependant, il nous permet de voir que l'aluminium et le vanadium contrairement au titane ne diffuse pas dans le revêtement. Le taux de diffusion du titane a d'ailleurs diminué. Il est intéressant de voir que le taux de phosphore présente la même augmentation à la surface du titane que précédemment.

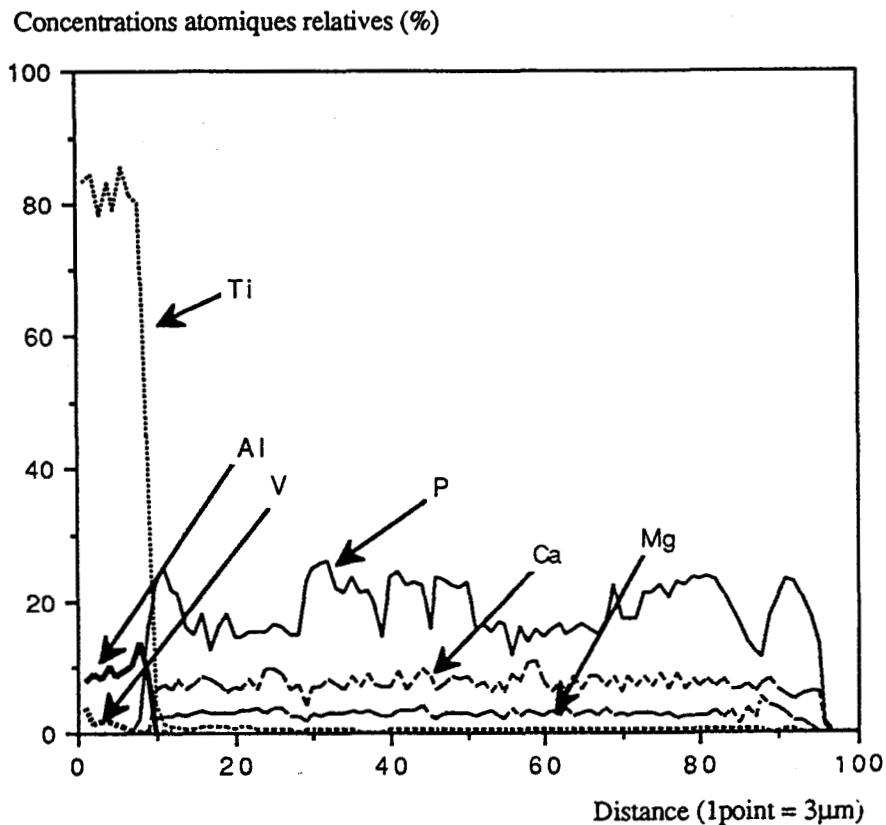


Fig V.7 : Profils de la répartition des éléments enregistrés en microsonde de Castaing pour le revêtements Verre CCaMgNa sur alliage de titane TA6V4

Plusieurs observations se dégagent de ces analyses à savoir que l'interface étudiée par XPS met en évidence des phosphates condensés et montre que le titane est au degré d'oxydation IV. L'analyse ainsi réalisée ne nous renseigne que sur les premières couches atomiques et nous limite dans l'interprétation de l'interface. L'étude en microsonde Raman nous précise par contre que la nature réelle de l'interface est plus complexe et qu'en profondeur, on est en présence d'un système Ti-O-P avec des espèces orthophosphates doubles avec le titane et le sodium. Le système Ti-O-P à l'interface est en effet le siège de réactions entre la couche d'oxydes attaquée par les métaphosphates mais aussi de réactions d'oxydo-réduction entre le

titane métal et les composés oxygénés du phosphore. La grande solubilité de l'oxygène et du phosphore (voir la formation de verres métalliques) est par ailleurs confirmée par l'augmentation importante du taux de phosphore enregistré à l'interface titane-Verre en microsonde de Castaing.

On peut donc tenter une interprétation pour rendre compte des phénomènes enregistrés au niveau de l'interface titane - verre de métaphosphates (Fig V.8).

Les métaphosphates condensés réagissent avec l'oxyde de titane pour donner des orthophosphates double sodium titane. L'oxyde de titane très peu adhérent sur le métal est ainsi digéré et la création d'une espèce intermédiaire permet de limiter l'épaisseur de cet oxyde. A la température de réaction, ces orthophosphates peuvent réagir avec le métal de plusieurs manières: les réactions d'oxydoréduction entre le titane et les phosphates peuvent donner des phosphores à différents degrés d'oxydation (ex phosphures) et de l'oxygène très soluble dans le titane pour former une solution solide dans le système Ti-O-P [54b,76a,59b] . De façon concomittente les métaphosphates fondus très réactifs par le caractère oxoacide (accepteurs de O^{2-}) entretiennent la formation de la phase orthophosphate à la périphérie de l'interface. Nous avons donc une zone "tampon" orthophosphate entre le verre et la solution solide obtenue par la solubilité de l'oxygène et du phosphore dans le titane. De plus nous avons constaté la présence d'une coloration mauve dans le verre caractéristique du degré d'oxydation III du titane provenant des réactions d'oxydoréduction entre les phosphates et le titane [59a,89a].

Dans le cas de l'utilisation de coacervats, nous sommes, à basse température, en présence d'un système réactif par la voie acide due aux P-OH (Ch III). Nous avons donc regardé la réaction du titane avec l'acide phosphorique à chaud (90°C). La montée rapide en température favorise la formation d'acide phosphorique intermédiaire très réactif.

Caractérisation du titane III (RPE) et Phosphine (PH₃)

Dans une solution de 20 ml d'acide phosphorique commercial (85% H₃PO₄), du titane en poudre (500 mg) est incorporé. Un chauffage à 90°C provoque de façon quasi-instantanée la coloration en bleu-mauve de la solution avec un dégagement de phosphine (odeur caractéristique alliagée) récupérée dans une solution de nitrate d'argent et caractérisée par la précipitation de phosphure d'argent noir. Un revêtement de verre phosphaté sur titane est récupéré et broyé. La présence de titane III caractérisée par la couleur mauve du broyat est confirmée par son spectre RPE (Fig V.9).

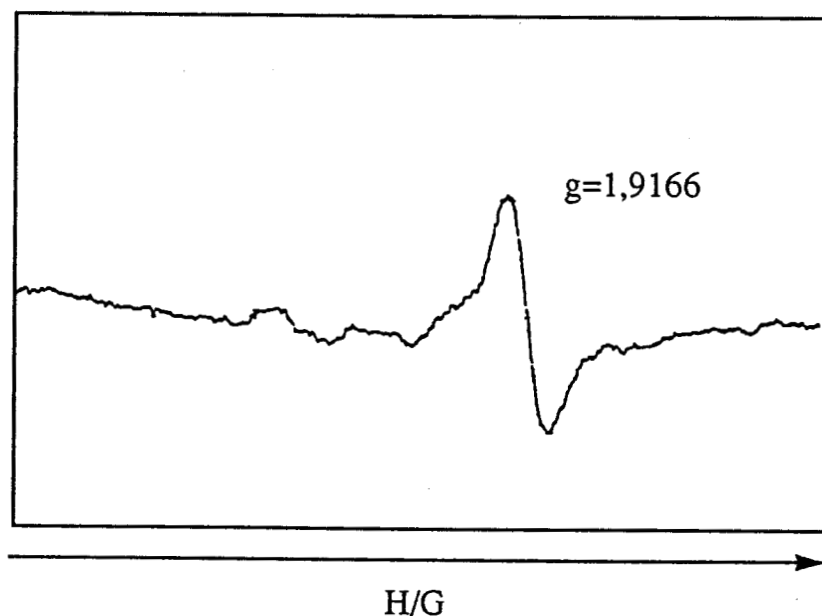


Fig V.9: Spectre RPE Ti III du verre broyé obtenu après fusion et trempe d'un coacervat CCaNa sur titane

Il est à noter que la majorité du titane à l'interface est représenté par son degré d'oxydation IV caractérisé en XPS. La présence du degré III n'est décelable que par la légère coloration à l'interface. Celle-ci intervient dès que nous sommes en présence d'une concentration de centres colorés de l'ordre de 0,1% [89a] (non détectable en XPS).

La présence de points mauves à l'interface du revêtement après arrachement (FigV.13) montre qu'une réaction a donc lieu avec des dérivés de l'acide phosphorique au niveau de l'interface et donc que la voie de formation intermédiaire de l'acide décrite sur le schéma III.5 existe en présence de titane métal. Les mécanismes intervenant à l'interface mettent donc en jeu des réactions à basse température. La photo (Fig V.12) montre que nous avons une phase qui mouille la surface du titane dès 250°C.

Il nous faut donc compléter le schéma réactionnel par la présence de réactivité à basse température. La présence de cette réaction au niveau intermédiaire conduit à la formation de

pyrophosphate de titane (chap IV) par réaction entre l'oxyde avec l'acide mais aussi par oxydoréduction avec le métal à la formation de Ti^{III} . Ce titane III est facilement soluble dans les verres à la température de brasage. La phosphine formée intermédiairement confirme la présence de phosphures. En ce qui concerne son devenir elle se décompose au delà de $600^{\circ}C$ et pourra donc donner de l'hydrogène qui s'évacuera sous forme gaz; le phosphore quant à lui peut participer à la formation de solution solide Ti-O-P.

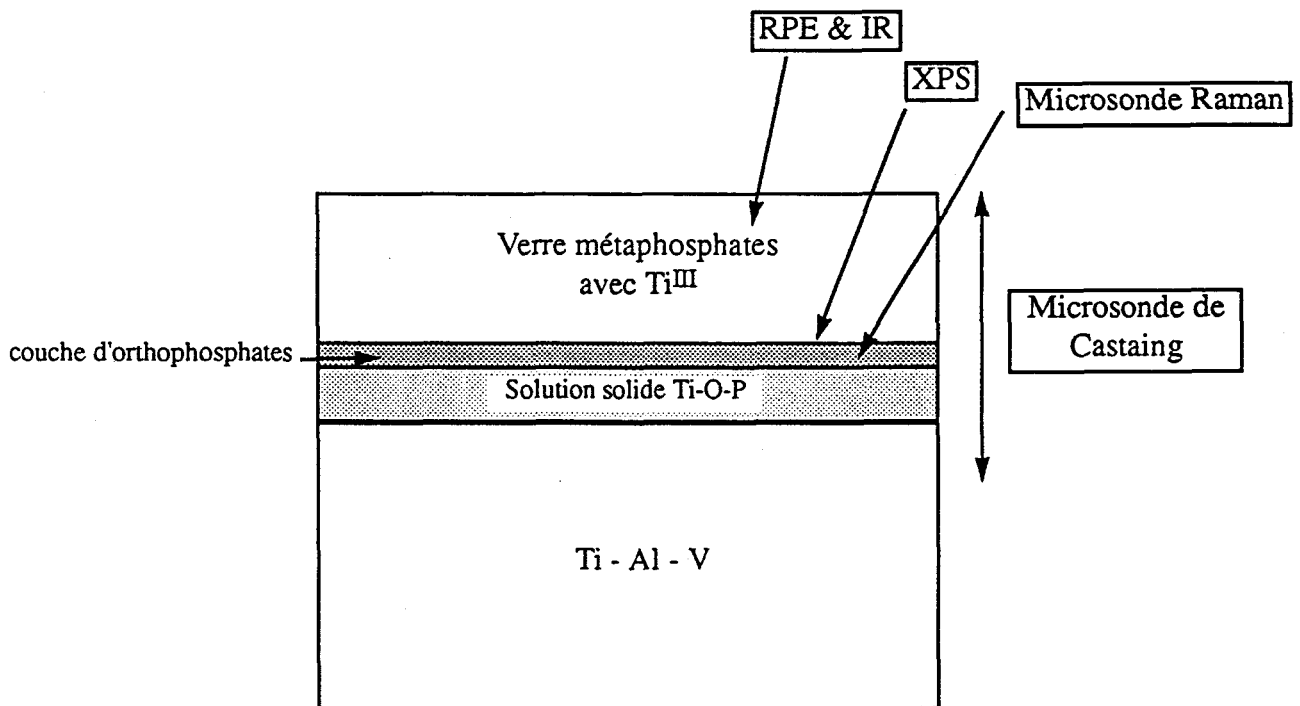


Tableau V.3 : schéma de l'interface des coacervats-verres de métaphosphates avec le titane

Test de biocompatibilité

Un essai d'implantation *in vivo* a été réalisé chez la souris avec des pastilles en alliage de titane pour vérifier la tolérance des tissus vivants vis à vis de l'interface verres phosphatés - alliage de titane. Deux lots ont été testés :

- l'un avec des pastilles en TA6V4 n'ayant subi aucun traitement afin de servir de référence à la fois en ce qui concerne la forme de l'éprouvette et pour la réponse histologique.
- l'autre avec des pastilles en TA6V4 traitées par du métaphosphate de sodium fondu à 650°C puis lessivées dans les mêmes conditions que précédemment pour mettre en évidence l'interface verre-métal.

Les éprouvettes de titane, après stérilisation à 180°C pendant 90 minutes, ont été implantées chez la souris en position supra-cranienne, supra-périostée et sous cutanée, au niveau d'un tissu conjonctif non minéralisé. Après quatre mois d'implantation sur dix souris, les pastilles et le tissu environnant ont été biopsiés. Après traitement histologiques de ces biopsies, des coupes de 5µm colorées au bleu de toluidine sont observées au microscope optique.

Il n'a été observé aucun rejet des matériaux implantés.

Les pastilles de TA6V4 non traitées sont entourées par un tissu conjonctif de nature fibreuse, parfaitement vascularisé; les fibroblastes sont disposés parallèlement à la surface du matériau. Les cellules de la lignée inflammatoire sont peu nombreuses.

Des résultats histologiques analogues sont observés avec les pastilles en alliage de titane traité. Il existe, cependant, par place à distance du matériau, quelques particules optiquement denses, entourées par des cellules de nature inflammatoire. Ces particules pourraient provenir du matériau soit par le biais de la corrosion, soit d'impuretés présentes au niveau de la préparation des éprouvettes.

V.2 RÉALISATION DE REVETEMENTS PHOSPHATÉS SUR ALLIAGE DE TITANE

Procédure expérimentale

Les revêtements sur alliage de titane ont donc été préparés de la façon suivante afin de répondre à toutes les conclusions partielles auxquelles nous avons abouties intermédiairement :

- Dans un coacervat CCaNa, nous ajoutons un mélange correspondant à celui de la céramique multicomposants décrite au chapitre IV (Verre CCaMgNa et Céramique CCaNa+TiO₂ (65/35) dans une proportion de 80% en masse). A cette "barbotine" est additionné de l'alumine (5% en masse) afin de limiter d'une part la réaction acide base intermédiaire avec le substrat en alliage titane et favoriser une mise en œuvre de ciment lors de chauffage [91e] et d'autre part des céramiques à base de métaphosphates de calcium associé avec l'alumine ont été développées pour des applications dans les biomatériaux [78c]. Nous déposons cette "barbotine" sur un pion en TA6V grenailé. La figure V.10 présente le programme de chauffe que nous avons utilisé pour céramiser les éprouvettes.

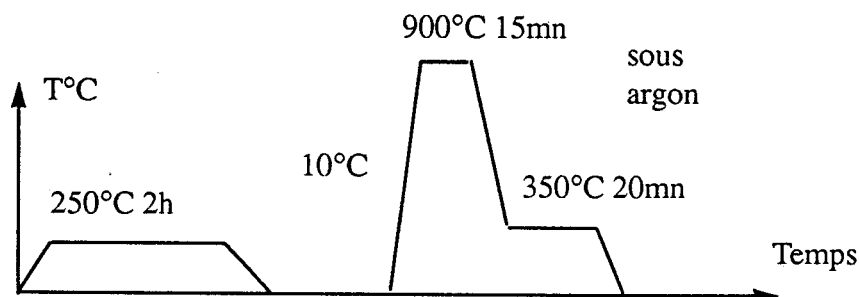
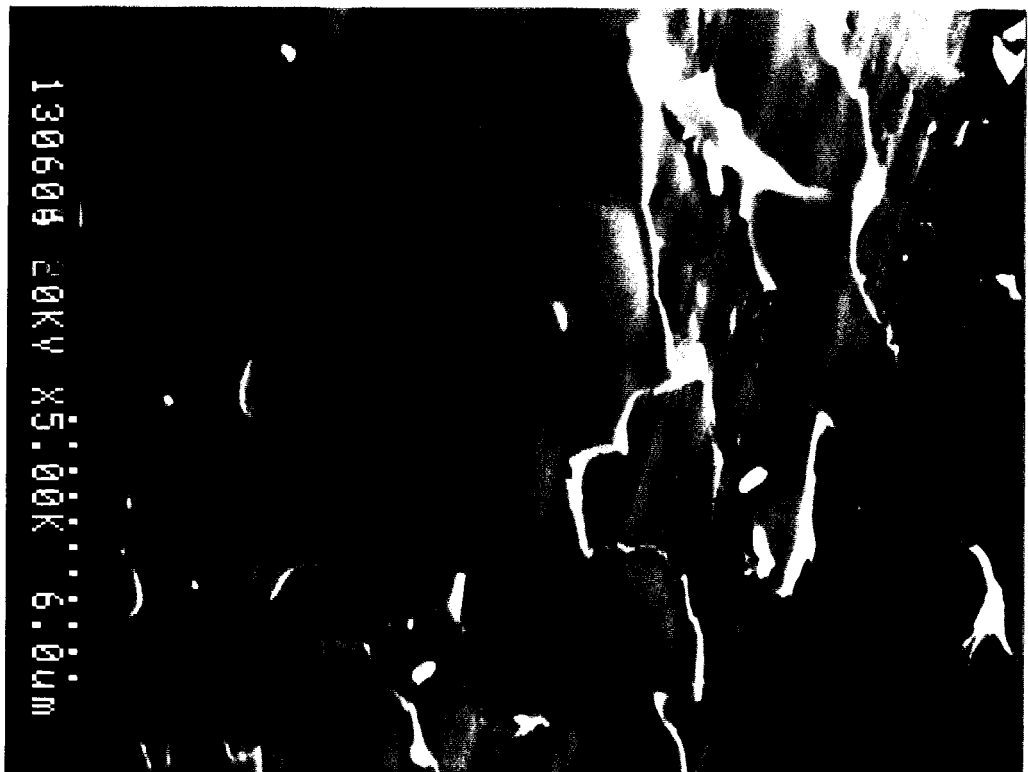


Fig V.10 : Programme de traitement thermique pour la réalisation d'un revêtement multicomposants sur alliage de titane

Etude en microscopie électronique à balayage



*Fig V.11: Photo de microscopie électronique à balayage
de revêtement obtenu à 250°C 2 heures*



*Fig V.12: Photo de microscopie électronique à balayage
de l'interface obtenue à 250°C 2 heures après arrachement*

Nous présentons, sur les photos réalisées en microscopie électronique à balayage (Fig V.11&12), l'aspect du revêtement après le traitement de "séchage". Comme nous l'avons vu précédemment, lors de l'évolution du coacervat, le revêtement se présente ici sous forme d'agglomérats de grains scellés associés à une microporosité. Le scellement de ces grains est dû essentiellement aux réactions acide-base rencontrées dans la formation de ciment dans la chimie des phosphates [91f]. La figure V.12 est obtenue après arrachement du revêtement à ce stade intermédiaire. Elle est significative d'une phase qui a mouillé la surface du substrat titane. Ce qui confirme l'hypothèse d'un passage par une phase liquide acide à basse température et qui forme intermédiairement des phosphates de titane III (caractérisée par une couleur mauve). Cette étape peut aussi être retenue comme une activation du substrat dans les conditions de préparation de revêtement. Les figures V.14 et V15 mettent en évidence que le revêtement obtenu après le traitement de céramisation subit un frittage. En effet, après arrachement du revêtement céramisé, un aspect fondu apparaît et la présence de microporosité résiduelle confirme qu'une opération de frittage a eu lieu. La présence de plusieurs espèces est caractérisée par EDS mais le faciès de rupture nous permet déjà de tirer des conclusions partielles. Trois zones de fracture sont mises en évidence :

- la première est liée à la présence de la porosité importante; celle-ci provient de deux phénomènes à savoir des bulles de gaz issues de la réaction à l'interface, mais aussi de l'arrangement issu du frittage du précurseur. Celui-ci présente à basse température une microporosité (Fig V.11) que nous retrouvons à l'intérieur des trous en particulier, et une macroporosité due au phénomène de moussage avec les départs d'eaux.
- une deuxième zone est caractérisée par des faciès lisses provenant de la cassure dans la matrice vitreuse.
- enfin, une rupture intervient avec un profil plus granuleux. La cassure intervient, comme nous le verrons par étude EDS, au niveau de la charge céramique avec l'oxyde de titane mais aussi au niveau de la jonction avec le métal.

Dans le cahier des charges des biomatériaux, la présence en surface d'une macroporosité est souhaitable pour la repousse osseuse. En jouant sur l'étape de séchage et sur le rapport coacervat / verre lors de la préparation, nous pouvons obtenir un revêtement d'épaisseur de 300 à 500 μm présentant une porosité de l'ordre de 250 μm (Fig V.13). L'étape de séchage est extrêmement importante car elle conditionne cette macroporosité que nous aurons dans le revêtement final. Cependant pour caractériser nos revêtements pour leur tenue mécanique, nous avons choisi de travailler sur des revêtements plus massifs afin de nous libérer de ce paramètre susceptible de modifier et de disperser les mesures d'arrachement toujours délicates.

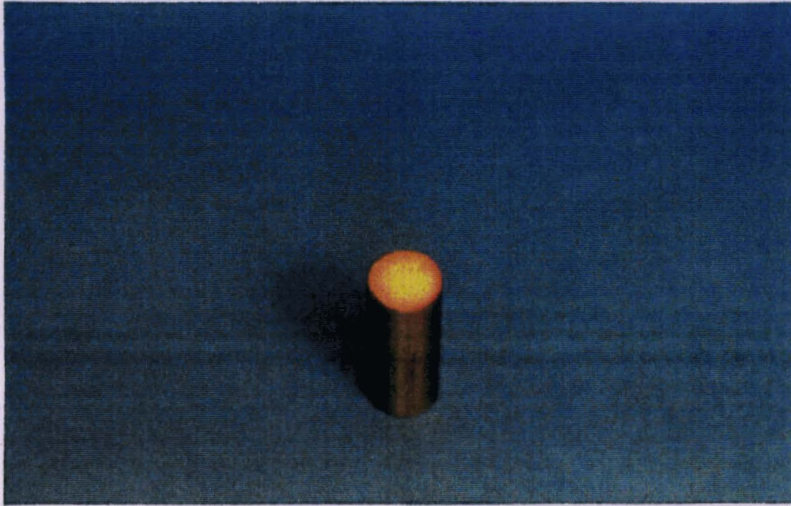


Fig V.15 : Photo de revêtement obtenu après céramisation

Etude en microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse par EDS

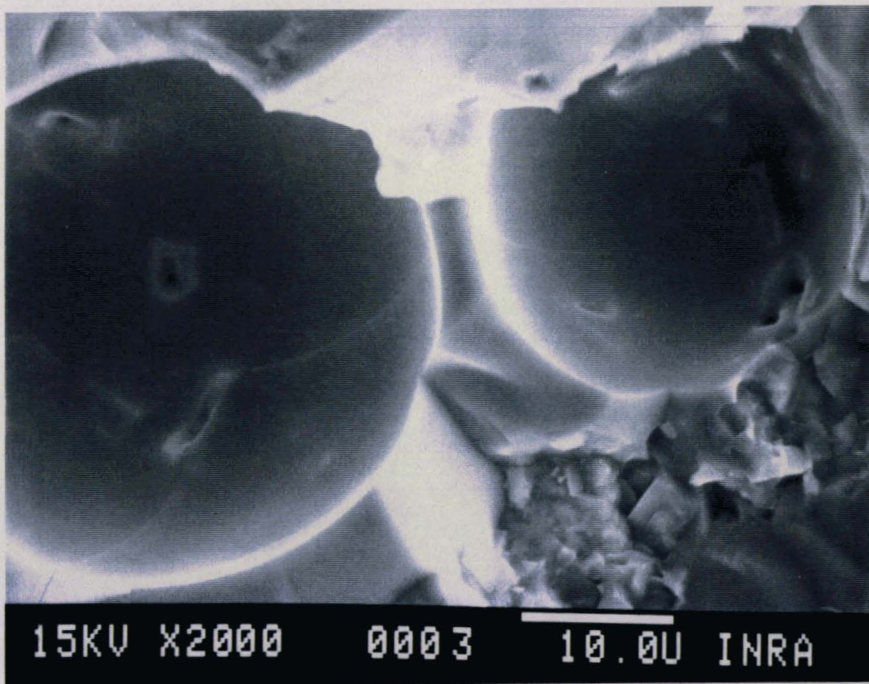


Fig V.14 Photo de microscopie électronique à balayage du revêtement obtenu après le traitement de céramisation et arrachement

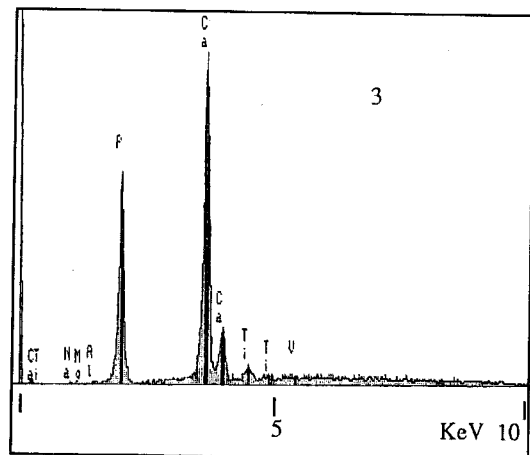
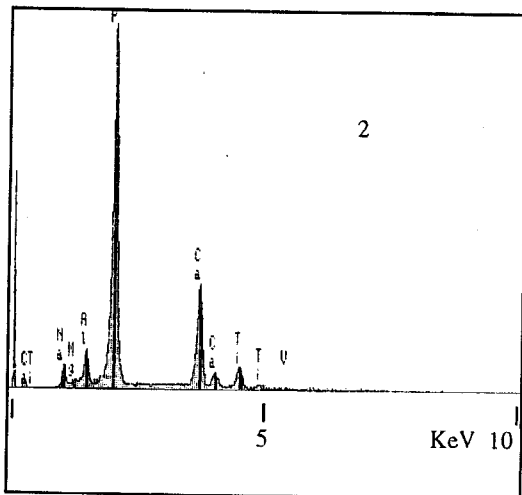
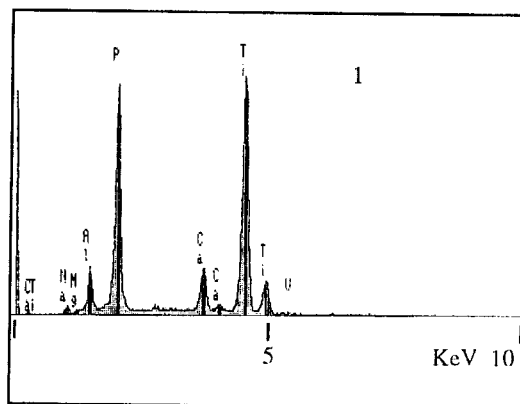
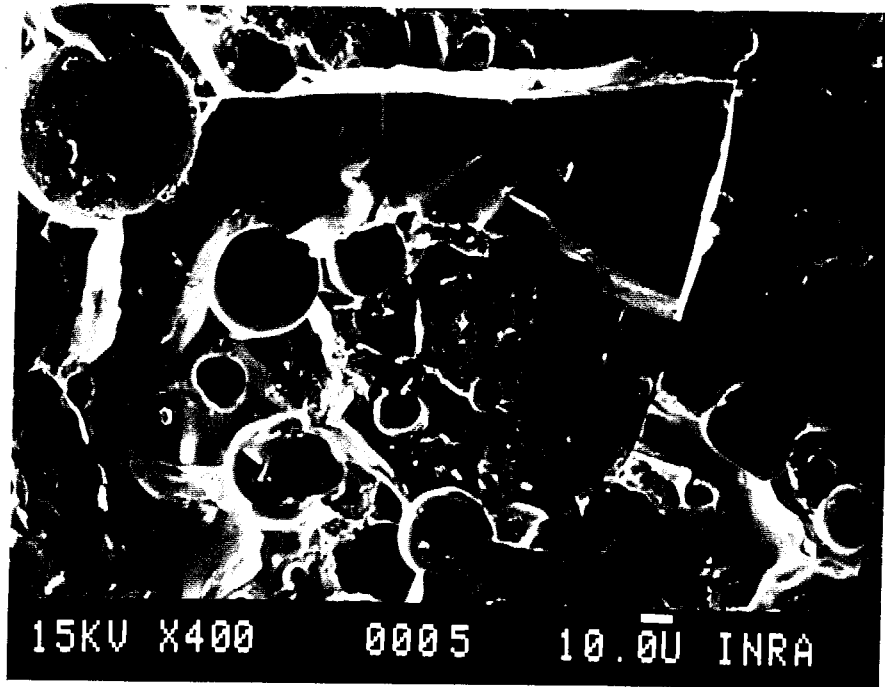


Fig V.15: Photos de microscopie électronique à balayage et analyses élémentaires de l'interface obtenu après arrachement mécanique du revêtement céramique sur alliage titane

Analyse par sonde électronique

Les trois zones de fracture décrites auparavant, se retrouvent avec des profils de concentration en éléments (Fig V.16) correspondant à la distribution des composants de l'interface céramique - métal.

En effet la zone 1 granuleuse qui apparaît avec un rapport Ti/P important est à rapprocher de l'interface métal-céramique. Il est à noter que nous ne détectons pas de vanadium à ce niveau.

La zone 2 caractérise l'intérieur d'une bulle où l'on voit que le rapport Ca/P augmente de façon considérable. De plus le faciès lisse dû à une fracture nette confirme la nature vitreuse de cette partie du revêtement.

Enfin la troisième zone significative du revêtement est à rapprocher de la composition du matériau issue de la réaction du coacervat CCaNa avec l'oxyde de titane. Nous obtenons une rupture avec un faciès granuleux classique dans ce type de matériau.

L'analyse par EDS confirme donc que la rupture que nous observons comporte plusieurs composantes. Les forces d'arrachement, que nous mesurerons, dépendront à la fois de la liaison céramique - métal, de la fracture au sein du verre qui nous sert de liant et dans la céramique qui nous permet d'adapter les coefficients de dilatation.

Dilatométrie

L'adaptation des coefficients de dilation thermique fait partie des contraintes que nous nous étions fixées au départ. La figure V.16 présente la dilatométrie d'une éprouvette céramique comparée à celle du substrat TA6V4. Nous pouvons remarquer que la céramique obtenue après cuisson possède une expansion thermique identique à l'alliage de titane jusqu'à 750°C puis un fluage intervient. Celui-ci confirme la présence de phases moins visqueuses provenant de la matrice vitreuse des métaphosphates.

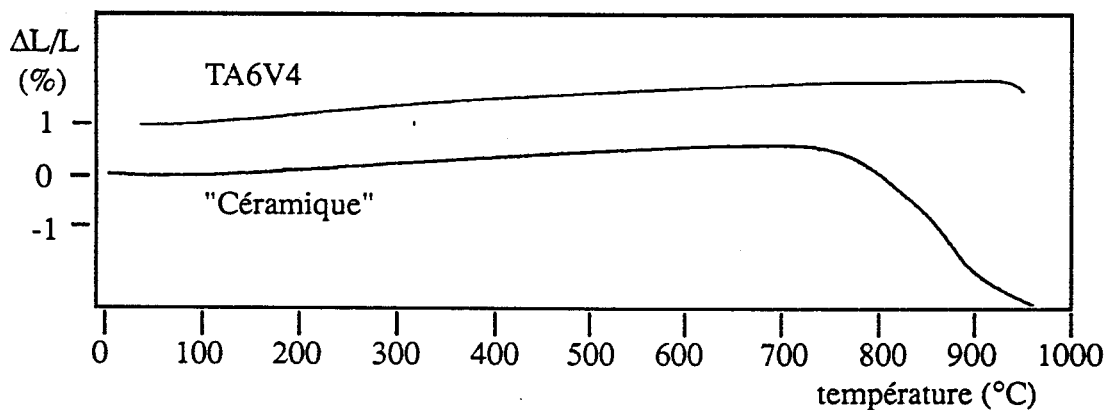


Fig V.16 : courbes dilatométriques de la céramique multicomposants et du substrat TA6V4

Cette adaptation nous permet donc d'obtenir après recuit des éprouvettes un relâchement des contraintes interfaciales toujours dommageables pour les propriétés mécaniques. Le recuit à une température proche mais inférieure à la transition vitreuse du verre se justifie pour éviter une cristallisation trop importante dans le verre. Celle-ci pourrait induire un fragilisation dans la céramique multicomposants.

V.3 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE

Dans le monde des biomatériaux, la caractérisation mécanique est délicate car il n'est pas aisé de modéliser l'ensemble des contraintes que subit un implant. Un implant fémoral, en particulier, se trouve dans une situation extraordinairement complexe. Se situant à la charnière du corps, ce type d'implant fait l'objet d'effets mécaniques de tous genres : torsion, compression, cisaillement ... De plus ces contraintes sont augmentées par la corrosion sous fluide biologique.

La caractérisation de revêtement fait l'objet de nombreux travaux [90,91,travaux AFNOR]. Nous avons retenu une méthode d'arrachement utilisant un montage de flexion 4 points (Fig V.17)

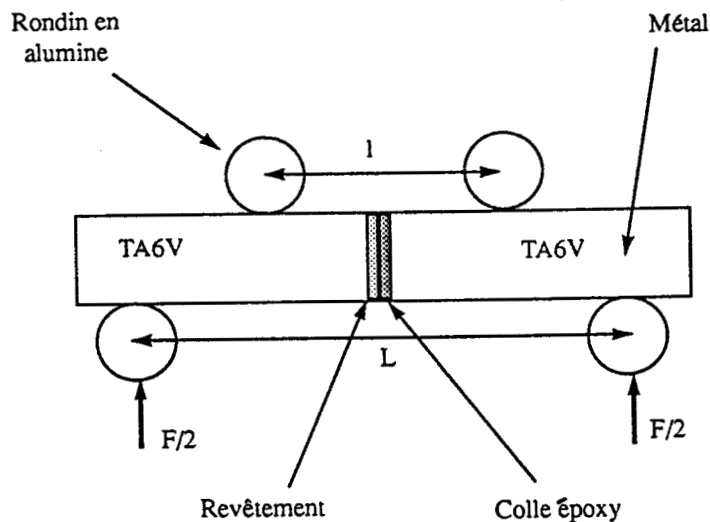


Fig V.17 : Montage en flexion 4 points retenu pour les tests d'arrachement

Les éprouvettes cylindriques revêtues ont les dimensions suivantes : longueur 30 mm et diamètre 13 mm. Le revêtement légèrement bombé est ramené par polissage (papier grade 800) à une surface plane ; son épaisseur moyenne est de 300 μm . La porosité de surface dans les conditions de préparation est limitée et devient un facteur négligeable pour notre test. Les pions antagonistes sont collés avec une colle époxy commerciale (Araldite) puis étuvés à 60°C pendant 3 heures. Celle-ci a été testée dans les conditions opératoires et s'est avérée satisfaisante pour ce type de test. La figure V.18 présente des pions éprouvettes avant et après arrachement. Le tableau V.4 présente les valeurs des forces de rupture à la vitesse de déplacement de 0,5 mm/mn.

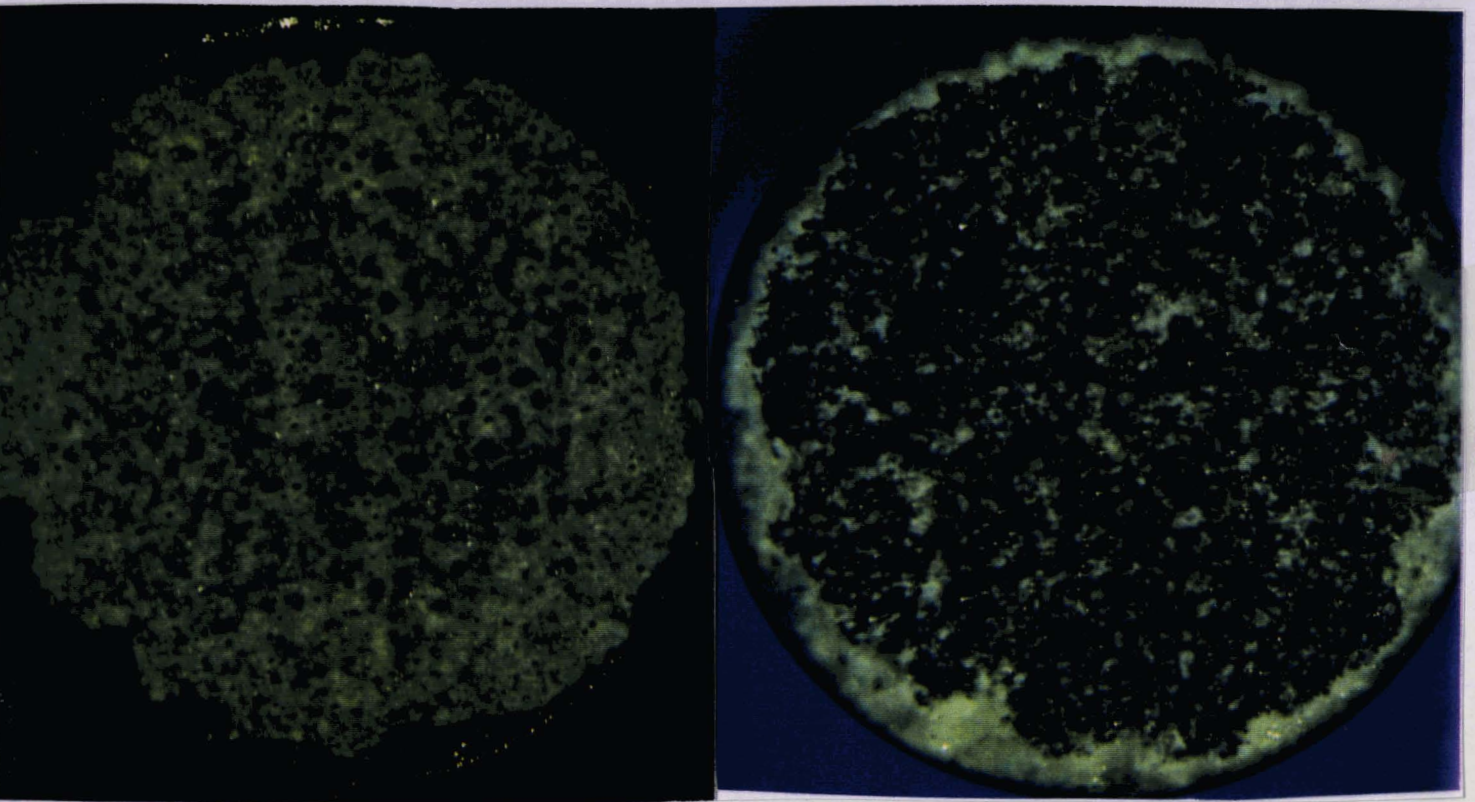


Fig V.18 : Photos représentant les éprouvettes avant et après arrachement du revêtement

N°	P N	d' mm	σ MPa
1	319	11,3	19,4
2	234	10,28	20,8
3	401	11	27,2
4	362	10,96	24,9
5	295	10,65	22,8
6	134	10,99	9,1
7	344	11,33	20,7
8	111	10,57	8,8
9	307	10,52	24,8
10	268	10,19	24,6
11	417,3	10,65	32,2

Tableau V.4 : valeurs des forces de rupture des revêtements céramiques sur alliage de titane

La contrainte normale maximale dans une section droite dans les conditions de résistance à la flexion que nous appliquons dans ce type de test d'arrachement s'exprime de la même façon (chap IV) par la relation suivante(I) :

(I) $\sigma/v= \mathfrak{M}/I$ où σ = module de rupture, \mathfrak{M} = moment de la force appliquée, I = moment quadratique de la section par rapport à l'axe neutre et v = distance à l'axe neutre des forces.

Dans notre cas, la relation (I) devient par substitution de :

$\mathfrak{M} = P(L-l)/2$ (P = charge à la rupture, $I= \pi d^4/32$ pour un cylindre de diamètre d (ici 13 mm)
d'où (II) $\sigma = P(L-l)/2.v/(\pi d^4/32)$

v est la distance à l'axe neutre des forces appliquées et correspond pour un cylindre homogène à $d/2$ d'où

(III) $\sigma_{\max} = 8P(L-l)/\pi d^3$ cas des pions antagonistes collés par la colle époxy seule

Nous obtenons ainsi une valeur du module de rupture de 126 MPa pour les pions de référence, valeur largement supérieure à la tenue de revêtement céramique habituellement obtenue en émaillage.

Cependant, pour les essais d'arrachement des revêtements, cette relation n'est pas applicable directement car les surfaces arrachées ne correspondent pas à la totalité du revêtement. Un facteur correctif doit donc intervenir dans le rapport I/v qui correspond au module principal de résistance à la flexion. Le moment quadratique I relatif au cylindre est modifié et devient $\pi d'^4/32$ (d' correspond par approximation au diamètre de la surface circulaire équivalente d'arrachement). Par contre, on peut estimer que v , la distance à l'axe neutre, reste $d/2$ (d diamètre du cylindre principal). Nous avons donc introduit, par calcul de la surface arrachée, le diamètre de cercle équivalent dans la relation pour corriger les valeurs du module de rupture σ .

(IV) $\sigma_{\max} = 8P(L-l).d/\pi d'^4$

Nous obtenons par cette méthode une valeur moyenne de 21,5 MPa avec un diamètre moyen d'arrachement d' de mm ce qui représente une surface arrachée de 83 % par rapport à la surface totale de départ (diamètre 13 mm). Cette valeur est intéressante car elle est comparable à celles obtenues par la caractérisation de dépôts céramiques projetés par plasma

(Valeur de l'ordre de 15 à 25 MPa test ASTM Arrachement). De plus sur la figure V.18 et par l'analyse par microscopie électronique, nous avons vu que cette rupture est complexe. Compte tenu des informations que nous avons pu mettre en évidence pour l'interprétation de l'interface, nous pouvons dire que deux fractures sont possibles à savoir :

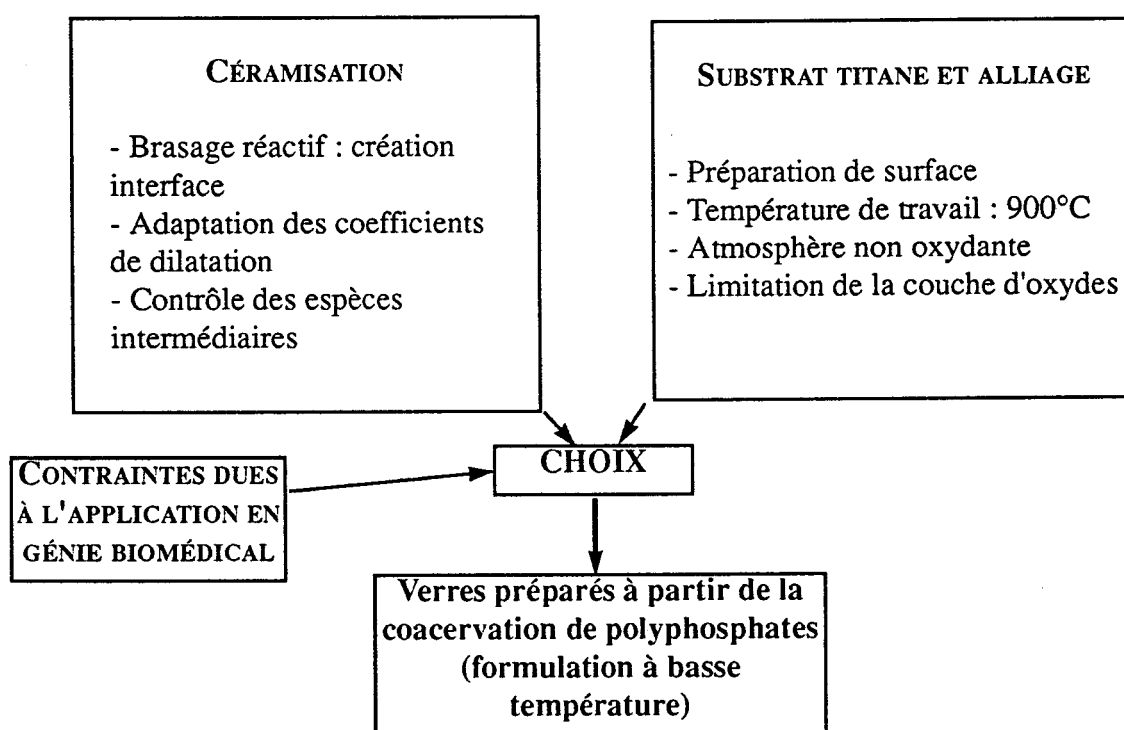
- au niveau de l'interface solution solide Ti-O-P céramique que nous pouvons qualifier de rupture adhésive (Zone 1 en EDS) ;
- dans la céramique multicomposants (Zones 2 & 3 en EDS) que nous qualifierons de rupture cohésive.

Cette étude permet de montrer que l'utilisation de céramiques multicomposants présente un intérêt pour les applications en revêtements en génie biomédical.

CONCLUSION

Lors de cette étude de faisabilité, nous avons pu montrer que des revêtements céramiques phosphatés sur alliage titane sont réalisables à partir d'un traitement thermique adapté sur des précurseurs préparés par la coacervation de polyphosphates.

Les chapitres I et II, consacrés à la mise au point sur les contraintes liées à la céramisation en couche épaisse de métaux et à celles dues au comportement thermique particulier du titane et de ses alliages, nous ont permis de fixer des paramètres au niveau de la préparation des surfaces ainsi que les températures de travail. Le schéma ci-dessous rappelle ces différents points.

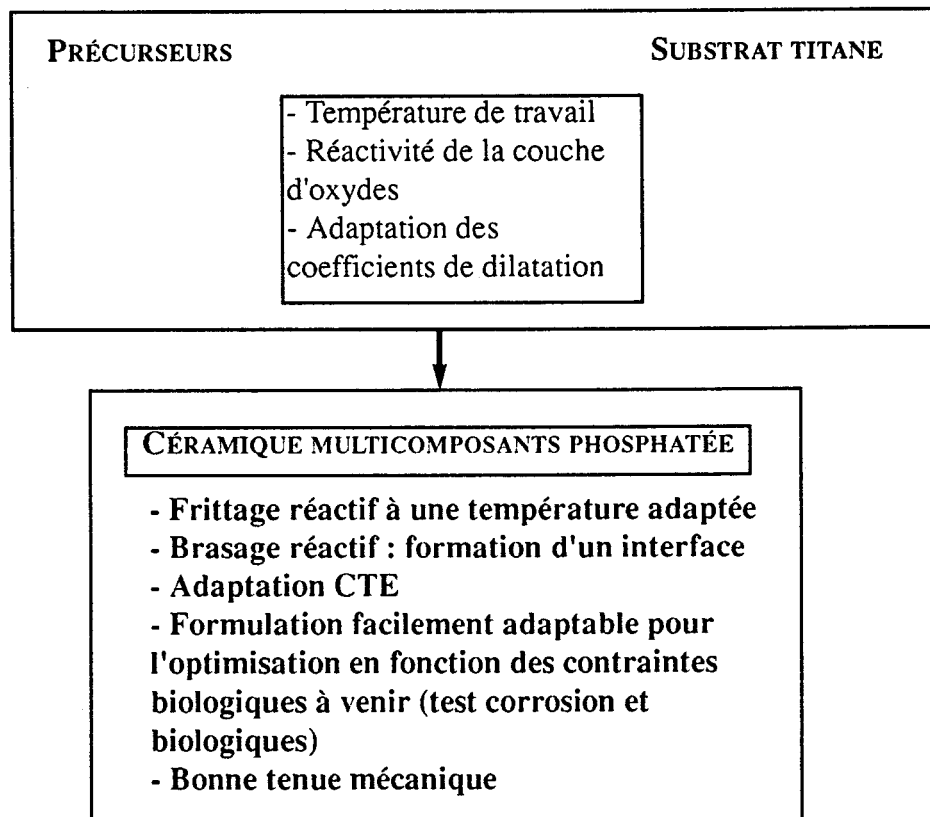


L'étude des précurseurs de verres au chapitre III a montré l'intérêt de l'utilisation des coacervats pour les raisons suivantes:

- leur préparation à basse température;
- leur réactivité à basse température (étape ciment par réaction acide base);
- leur réactivité à la fusion intervenant dans un domaine acceptable pour le brasage sur titane et alliages et le rôle qu'ils peuvent jouer en tant que liant vitreux céramique.

Le chapitre IV est essentiellement consacré à la modélisation de la réactivité de l'oxyde de titane avec les métaphosphates et, par voie de conséquence, à l'amélioration des coefficients de dilatation de la céramique. La formation d'un nouveau composé de type orthophosphate double sodium titane permet en effet de modifier et d'adapter la formulation du futur revêtement.

La réalisation d'un revêtement et la caractérisation de la jonction céramique-métal font l'objet du chapitre V. Nous avons pu apporter de nouvelles données sur l'interface complexe issue de la réaction entre les métaphosphates fondus et le substrat titane. La connaissance des paramètres physicochimiques de ce système nous a permis d'obtenir des valeurs de tenue mécanique du revêtement intéressantes (de l'ordre de 50MPa à l'arrachement). Les différentes étapes que nous avons étudiées sont résumées sur le schéma suivant.



Cette étude, réalisée dans un cadre industriel constamment évolutif, a été menée dans le souci de répondre au maximum d'exigences imposées par le cahier des charges. Une partie des résultats faisant l'objet d'un dépôt de brevet n'a pu être exposée dans ce manuscrit, néanmoins il nous semble qu'au niveau de la formulation des précurseurs, de nombreux paramètres sont encore à optimiser. Le coacervat, grâce à ses propriétés de dispersants et de défloculants en milieu aqueux et à ses propriétés en tant que liants, peut servir de base pour la réalisation de formulations complexes pour des matériaux adaptés aux exigences médicales.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie:**1929**

a: H.G.Bungenberg de Jong, H.R.Kruyt; Proc.Kon.Wed.Akad.Wetensch, 32, 849 (1929)

1947

a: H.Flood, T.Förland; Acta.Chem.Scand. 1.592-604 (1947)

1950

a: J.R. Van Wazer; J.Am.Chem.Soc.72, 906 (1950)

1952

a: G.W.Morey; J.Am.Chem.Soc. 74,5783 (1952)

1954

a: D.E.C.Corbridge, E.J.Lowe; J.Chem.Soc. 493-502 (1954)

b: N.Schönberg; Acta.Chem.Scand. 8,1460-65 (1954)

1956

a: R.Pfanstiel, R.K.Iler; J.Am.Chem.Soc, 78,4, 5510-11 (1956)

b: A.O.McIntosh, W.J.Jablowski; Analytical Chem. 28,4,1424-1427 (1956)

1958

a: H.R.Perkins, P.G.Walker; J.Bone & Joint Surg. 40B,2, 333-9 (1958)

1959

a: D.E.Harrison, F.A.Hummel; J.Am.Cer.Soc. 42,10,487-490 (1959)

b: R.Vogel, B.Gießen; Archiv für das eisenhüttenwesen, 9,565-76 (1959)

c: U.P.Straus, P.D.Ross; J.Am.Chem.Soc. 12,443-9 (1959)

1960

a: B.Schreiber; Thèse Paris (1960)

b: V.N.Andreeva, Yu.K.Delimarskii; Russ.J.Inorg.Chem. 5,5,1008-11 (1960)

1962

Ya.S.Bobovich; Opt.Spectr, 13,274-278 (1962)

1964

a: F.Liebau, H.P.Williams; *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 3,4,315 (1964)

1966

a: R.Castro, L.Séraphin; *Mém.Sci.Rev.M  tall.* LXIII,12,1025-55 (1966)

1968

a: B.Thonnerieux, J.C.Grenier, A.Durif, C.Martin; *C.R.Acad.Sc.Paris t 267 ser C*, 968-970 (1968)

b: S.Morin; *Bull.Soc.Chim.Fr*

c: S.I.Berul', NK.Vooskresenskaya; *Russ.J.Inorg.Chem.* 13,2,218-21 (1968)

1969

a: M.D.Francis; *Calcif.Tissue.Res.*, 3, 151-162 (1969)

1970

a: J.C.Grenier, C.Martin, A.Durif; *Bull.Soc.Fr.Mineral. Cristallog.*, 93, 52-55 (1970)

b: C.L.Venable, W.S.Treffner; *Ceram.Bull.* 47,7,660-663 (1970)

1972

a: T.K.Greenlee, C.A.Beckham, A.R.Crebo, J.C.Malmorg; *J.Biomed.Mater.Res.*, 6,235-244 (1972)

b: A.Durif; *C.R.Acad.Sc.Paris t 275 ser C*, 1379-82 (1972)

1973

a: A.Bertoluzza, M.A.Morelli-Bertoluzza, C.Fagnano; *Lincei-Rend.Sc.Fis.Mat e Nat*, LIV, 944-56 (1973)

b: T.Umegaki, T.Kanazawa, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 46,3587-88 (1973)

c: W.Feldmann; *Z.Anorg.Allgem.Chem.*, 400,2,97 (1973)

1974

a: C.G.Pantano, A.E.Clark, L.L.Hench; *J.Am.Cer.Soc.*,57,9,412-13 (1974)

b: J.Majling, A.Vojtechkova, J.Petrovic; *Chem.Zvesti* 28,3, 289-93 (1974)

c: T.Kanazawa, T.Umegaki, Y.Kitajima, T.Ogawa; *Bull.Chem.Soc.Japan.* 47,6, 1419-21 (1974)

1975

a: N.H.Ray; *Glass.Tech.*, 16,5, 107-8 (1975)

b: M.Watanabe, S.Sato, H.Saito; *Bull.Chem.Soc.Japan*, 48,9,893-895 (1975)

c: L.Arsov, M.Froelicher, M.Froment, A.Hugot-Le Goff; *J.Chim.Phys.*, 72,3,275-279 (1975)

d: T.Umegaki, T.Kanazawa, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 48,5,1452-4 (1975)

- e: M.Watanabe, S.Sato, H.Saito, Bull.Chem.Soc.Japan, 48,3,896-8 (1975)
f: M.Watanabe, S.Sato, H.Saito, Bull.Chem.Soc.Japan, 48,12,3593-7 (1975)

1976

- a: Ya.A.Ugai, A.A.Illarionov, O.Ya.Gukov; Izvest. Akad.Nauk.SSSR.Neorg.Mater. 12, 10, 1863-64 (1976)
b: V.M.Ust'yantsev, M.G.Tretnikova, Ogneupory, 5, 53-57 (1976)
c: T.Umegaki, Y.Nakayama, T.Kanazawa, Bull.Chem.Soc.Japan, 49,8,2105-7 (1976)

1977

- a: N.R.Armstrong, R.K.Quinn; Surf.Sci, 67, 451-68 (1977)

1978

- a: A.Kishioka; Bull.Chem.Soc.Japan, 51,9,2559-61 (1978)
b: H.Kawazoe, M.Nishino, H.Hosono, K.Isozaki, K.Ametani, M.Imai, T.Kanazawa; Bull.Chem.Soc.Japan, 51, 10, 2882-85 (1978)
c: F.Pernot, J.Zarzycki, F.Bonnel, P.Rabischong; C.R.Acad.Sc.Paris. 286 Ser C 533-36 (1978)
d: T.Glonek; Phosphorus& sulfur, 4,235-8 (1978)

1979

- a: F.Pernot, J.Zarzycki, F.Bonnel, P.Rabischong, P.Baldet; J.Mater.Sci, 14, 1694-1706 (1979)
b: T.Umegaki, T.Kanazawa; Bull.Chem.Soc.Japan, 52, 7,2124-26 (1979)
c: S.M.Reckhson; Glass.Technol. 20,4,132-43 (1979)
d: S.M.Reckhson; Glass.Technol. 20,1,27-35 (1979)
e: A.Patel, F.Honnart, G.Guillemain, J.L.Patat, M.Chetail, J.Fournie; SOFCOT 54^e Réunion (1979)
f: W.Carello-Cabrera, T.Lundström, Acta.Chem.Scand.A33,5,401-2 (1979)
g: G.S.Manni.; J.Am.Chem.Soc, 81,529 (1979)

1980

- a: M.Ogino, L.L.Hench; J.Non Crystal.Solids, 38/39, 673-78 (1980)
b: R.Jabra, J.Phalippou, J.Zarzycki; J.Non.Cryst.Solid. 42,489-98 (1980)
c: J.B.Park, A.F.Recum, G.H.Keener, B.G.Kelly, W.W.Coffeen, M.F.Grether; J.Biomed.Mater.Res, 14,269-77 (1980)
d: F.C.M.Driessens; Z.Naturforsch. 35C,357-62 (1980)
e: M.Ogino, F.Ohuchi, L.L.Hench; J.Biomed.Mater.Res. 14,55-64 (1980)

1981

- a: A.Gayot; Sci.Tech.Pharm, 10, 4, 141-157 (1981)

- b: A.Bertoluzza, C.Fagnano, V.Fawcett, D.A.Long, L.H.Taylor; *J.Raman.Spectro*, 11, 1, 10-13 (1981)
c: J.B.Park, A.F.Recum, G.H.Keener, B.G.Kelly, W.W.Coffeen, M.F.Grether; *J.Biomed.Mater.Res*, 15,103-10 (1981)
d: G.Montel, G.Bonel, J.C.Heughebaert, J.C.Trombe, C.Rey; *J.Cryst.Growth*, 53,74-99 (1981)

1982

- a: T.Kokubo, M.Shigematsu, Y.Nagashima, M.Tashiro, T.Nakamura, T.Yamamuro, S.Higashi; *Bull.Inst.Chem.Res.Kyoto Univ.*, 60,3/4, 260-8 (1982)
b: Y.Abe, M.Hosoe, T.Kagusa, H.Ishikawa, Y.Suzuki, J.Nakayama; *J.Am.Cer.Soc.* 65,11,189-90 (1982)

1983

- a: G.Fisher; *Ceram.Bull*, 62,11,1237-1244 (1983)
b: M.Barj, M.Perthuis, P.Colomban; *Solid.State.Ionics*, 9-10,2,845-50 (1983)
c: D.Muster; *Materiaux & Tech.* 243-47 sept oct (1983)
d: L.C.Bonar, A.H.Roufousse, W.K.Sabine, M.D.Grynpas, M.J.Glimcher; *Calcif.Tissue.Int*, 35,202-9 (1983)

1984

- a: B.C.Bunker, G.W.Arnold, J.A.Wilder; *J.Non Crystal.Solids*, 64, 291-316 (1984)
b: J.L.Lacout, J.Assarane, J.C.Trombe; *C.R.Acad.Sc.Paris. Ser II*, 298, 5,173-5 (1984)
c: W.Van Raemdonck, P.Ducheyne, P.de Meester; *J.Am.Cer.Soc.* 67,6, 381-4 (1984)
d: V.A.Urikh, O.Yu.Fishbein; *Russ.J.Inorg.Chem*, 29,1,30-32 (1984)
e: I.V.Tananaev; *Russ.J.Inorg.Chem.* 29,2,267-78 (1984)
f: S.Kihara, A.Watanabe, Y.Abe; *J.Am.Cer.Soc*, C100-1 (june1984)
g: Y.Abe, T.Kagusa, H.Hosono, K.de Groot; *J.Am.Cer.Soc*, C142-44 (july1984)

1985

- a: M.T.Sokolov, E.D.Dzyuba, V.V.Pechkovskii; *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 5,9,1929-34 (1984)
b: T.Kokubu, M.Yamane; *J.Mater.Sci*, 20, 4309-16 (1985)
c: C.T.Lee, D.E.Clark; *Appl.Surf.Sci*, 20,397-412 (1985)
d: T.Kokubo, S.Ito, M.Shigematsu, T.Yamamuro; *J.Mater.Sci*, 20,2001-4 (1985)
e: Vu Thi Bich, M.Prod'homme, M.Jouan, Nguyen Quy Dao; *Verres Refrac*, 39, 1, 13-19 (1985)
f: A.Krajewski, A.Ravaglioli, G.de Portu, R.Visani; *Ceram.Bull*, 64,5,679-83 (1985)
g: M.G.Nicholas, D.A.Mortimer; *Mater.Sci.& Technol.* 1,657-65 (1985)
h: G.Lascar; *Verres.Refract*, 39,4,569-84 (1985)
i: L.N.Shchegrov, O.P.Vdovenko, N.M.Antraptseva; *Russ.J.Inorg.Chem*, 30,1, 36-38 (1985)
j: S.V.Golubchenko, V.V.Men'shikov, L.V.Potemkin, R.G.Aziev; *Vest.Moskov.Univ.Khim.*, 40, 2,224-225 (1985)

- k: P.Ducheyne; *J.Biomed.Mater.Res.* 19, 273-91 (1985)
 l: M.Draoui, G.Palavit, P.Vast; *Rev.Chim.miné.*22,256-267 (1985)
 m: M.Draoui; Thèse Lille (1985)
 n: C.H.Hsuer, A.G.Evans; *J.Am.Cer.Soc.* 68,5,241-248 (1985)

1986

- a: D.F.Williams; *Mat.Res.Symp.Proc.* 55, 117-125 (1986)
 b: M.Rajaram, D.E.Day; *J.Am.Cer.Soc.*69,5,400-3 (1986)
 c: M.K.Rodionov, N.P.Evtushenko, N.S.Slobodyanik, P.Y.Nagorny; *Ukr.Khim.Zh.* 53, 3, 232-5 (1986)
 d: S.V.Golubchenko, V.V.Men'shchikov, L.V.Potemkin, R.G.Aziev, A.V.Poloznikov, T.A.Oralov ;
Vest.Moskov.Univ.Khim., 41,1,79-81 (1986)
 e: P.Guiraldenq; *Ann.Chim.Fr.* 11,459-69 (1986)
 f: S.M.Perren, V.Geret, M.Tepic, B.A.Rahn; *Biol. & Biomech.Perf.Biomater* Ed P.Christel & coll, 397-402
 Elsevier (1986)
 g: M.Semlitsch; *Proc Int.Conf. on Ti Prod & Appli.* (1986)
 h: I.V.Tananaev, V.P.Orlovskii; *Russ.J.Inorg.Chem.* 31,8,1107-11 (1986)
 i: S.I.Lopatin, G.A.Semenov, Yu.L.Kutuzova; *Izves.Akad.Nauk.SSSR.Neorg.Mater.* 22,9,1506-9 (1986)
 j: J.E.Lemons; *Mat.Res.Symp.Proc.* 55, 127-150 (1986)
 k: L.L.Hench, J.Wilson; *Mat.Res.Symp.Proc.* 55, 65-75 (1986)
 l: P.Christel; *Med./Sci.* 10,2,573-8 (1986)
 m: H.Oonishi, S.Miyamoto, A.Khoda, H.Ishimaru, E.Tsuji; *Biol. & Biomech.Perf.Biomater* Ed P.Christel &
 coll, 69-74 Elsevier (1986)
 n: A.M.Bera; Thèse Lille (1986)
 o: R.Legros, N.Balmain, G.Bonel; *J.Chem.Res.* S,8-9 (1986)

1987

- a: V.P.Titov, S.V.Yakubovskaya, N.A.Akulich, R.Ya.Mel'nikova; *Russ.J.Inorg.Chem.* 32,12, 2948-52 (1987)
 b: J.C.Pivin, F.Pons, J.Takadoun, H.M.Pollock, G.Farges; *J.Mater.Sci.* 22, 1087-96 (1987)
 c: J.F.Joanny, *J.Chim.Phys.*, 84, 2,197-98 (1987)
 d: V.A.Sinyaev, T.A.Deiko, E.S.Shutstikova, B.A.Bekturov; *Russ.J.Inorg.Chem.* 32,3,347-349 (1987)
 e: Yu.G.Airapetyan, G.S.Damazyan, R.A & A.L.Manukyan, Yu.G.Petrosyan; *Arm.Khim.Zh.* 40, 3, 198-9 (1987)
 f: C.Coddet, A.M.Chaze, G.Beranger; *J.Mater.Sci.* 22,2969-74 (1987)
 g: C.Coddet, A.M.Chaze; *J.Mater.Sci.* 22, 1206-14 (1987)
 h: D.Chatain, I.Rivollet, N.Eustathopoulos; *J.Chim.phys.* 84,2,201-3 (1987)
 i: J.A.Pask; *Ceram.Bull.* 66,11,1587-92 (1987)
 j: A.T.Zdukos, T.Kh.Vaimakis; *Russ.J.Inorg.Chem.* 32,10,1373-76 (1987)
 k: T.Kagusa, K.Nakagawa, M.Yoshida, E.Miyade; *J.Mater.Sci.* 22, 3721-24 (1987)

- l: R. Van Noort; *J.Mater.Sci.* 22,3801-11 (1987)
- m: V.A.Sinyaev, T.A.Deiko, E.S.Shustikova, A.B.Bekturov; *Russ.J.Inorg.Chem*; 32,3,347-9 (1987)
- n: K.de Groot, R.Geesink, C.P.A.T.Klein, P.Serekian; *J.Biomed.Mater.Res*, 21,1375-81 (1987)
- o: K.A.Thomas, J.F.Kay, S.D.Cook, M.Jarcho; *J.Biomed.Mater.Res*, 21,1395-1414 (1987)
- p: K.de Groot, R.Geesink, C.P.A.T.Klein; *Clin.Ortho.&Rel.Res.* 225,147-69 (1987)
- q: D.F.Williams; *J.Mater.Sci.*; 22,3421-45 (1987)
- r: T.Kokubo, T.Hayashi, S.Sakka, T.Kitsugi, T.Yamamuro, M.Tagaki, T.Shibuya; *High Tech Ceramics Ed P.Vincezini 175-84 Mater.Sci.Monographs*, 39, Elsevier (1987)
- s: S.Quinquenet, C.Gabrielle-Madlmont, M.Ollivon, M.Serpelloni; *Proc 8th Int.Symp.Sol.Solv.Interaction (Regensburg 1987)*
- t: S.Quinquenet; *Thèse UTC* (1987)
- u: B.Deffontaines; *DEA Spectrochimie Lille* (1987)

1988

- a: V.P.Titov, S.V.Yakubovskaya, N.A.Akulich, R.Ya.Mel'nikova, Yu.G.Zonov; *Russ.J.Inorg.Chem*, 33,3,563-8 (1988)
- b: S.D.Cook, N.Thongpreda, R.C.Anderson, R.J.Haddad; *J.Biomed.Mater.Res*, 22,287-302 (1988)
- c: Y.T.Lee, M.Peters, G.Wirth; *Mater & Sci.Eng.A* 102, 105-14 (1988)
- d: S.Nourbakhsh, T.D.O'Brien; *Mater & Sci.Eng.*100, 109-14 (1988)
- e: M.Niimomi, T.Kobayashi, N.Sasaki; *Mater & Sci.Eng.*100, 45-55 (1988)
- f: N.S.Sibodyanik, P.G.Nagornyi, Z.I.Kornienko, E.S.Lugovskaya; *Russ.J.Inorg.Chem.* 33 , 2 , 247-50 (1988)
- g: J.E.E.Baglin; *Mater.Sci.& Eng.* B1, 1-7 (1988)
- h: B.R.McAuslan, G.Johnson, G.W.Delamore, M.A.Gibson, J.G.Steele; *J.Biomed.Mater.Res.*, 22,905-17 (1988)
- i: N.Bruneel, J.A.Helsen; *J.Biomed.Mater.Res*; 22,203-14 (1988)
- j: S.G.Steinemann, P.A.Mäusli; *Proc.6th world conf. on Ti Cannes* (1988)
- k: J.Hu, D.Agrawal, R.Roy; *J.Mater.Res*, 3,4,772-80 (1988)
- l: J.Hu, D.Agrawal, R.Roy; *Cement & concrete Res.* 18, 103-8 (1988)
- m: M.Nagai, T.Nishino, T.Kanazawa; *J.Mater.Sci.Letters.* 7,991-2 (1988)
- n: H-G.Von Schnering, W.Hönle; *Chem.Rev.* 88,243-273 (1988)

1989

- a: H.Hosono, Z.Zhang, Y.Abe; *J.Am.Cer.Soc.* 72, 9, 1587-90 (1989)
- b: V.P.Titov, L.V.Kul'vitskaya; *Russ.J.Inorg.Chem* , 34, 7, 1879-84 (1989)
- c: M.P.Kanddinskii, P.S.Gordienko, A.M.Ziatdinov; *Russ.J.Inorg.Chem*,34,4,823-6 (1989)
- d: M.Dalas, P.G.Koutsoukos; *J.Mater.Sci.* 24, 999-1004 (1989)
- e: E.Rolinski; *Mater & Sci.Eng.A*108, 37-44 (1989)
- f: P.Music, M.Gotic, S.Popovic; *J.Mater.Sci.* 8,1389-90 (1989)

- g: F.Hong, D.Holland; Surf. & Coat.Technol. 39/40, 19-27 (1989)
h: T.Finch, J.H.Sharp; J.Mater.Sci. 24, 4379-86 (1989)
i: G.Heimke; Adv.Mater, 10,345-48 (1989)
j: N.Passuti, G.Daculsi; Press.Med. 18,1,28-30 (1989)
k: H.Boutigny, E.Delcourt-Debruyne, G.Palavit, P.Vast, Y.Parent; Proc,1st Euro.Ceram. (Maastricht) (1989)
l: G.Daculsi, N.Passuti, C.Duedon. Biomat 89
m: R.S. Chambers, F.P.Gerstle Jr, S.L.Monroe; J.Am.Cer.Soc 72,6,929-32 (1989)

1990

- a: S.Senbhagaraman, A.M.Umarji; J.Solid.State.Chem, 85, 169-172 (1990)
b: L.Bennouna, M.R.Lee, R.Brochu, M.Quarton; C.R.Acad.Sci.Paris Ser II. 310727-31 (1990)
c: L.Singheiser, H.W.Grünling, K.Schneider; Surf. & Coat.Technol. 42,101-17 (1990)
d: H.Polleck; Surf. & Coat.Technol.43/44, 245-58 (1990)
e: M.A.Saltzberg, Y-H.Hu; J.Am.Cer.Soc, 73,10,2970-73 (1990)
f: D.K.Agrawal, A.R.Maslowski, J.H.Adair; J.Am.Cer.Soc. 72,2,430-34 (1990)
g: L.Montagne, G.Palavit, P.Vast, M.Morcellet; JCAT 90
h: Y.Yong, P.Wenqin; J.Mater.Sci. (1990)
i: D.K.Agrawal, J.H.Adair; J.Am.Cer.Soc. 73,7,2153-55 (1990)
j: Ö.H.Andersson, G.Liu, K.H.Karlsson, L.Niemi, J.Miettinen, J.Juhanoja; J.Mater.Sci.Med. 1,219-27 (1991)
k: P.Ducheyne, S.Radin, M & JC.Heughebaert; Biomaterials. 244-54(may 1990)

1991

- a: M.Therin, A.Meunier, P.Christel; J.Mater.Sci.Medicine. 2, 1-8 (1991)
b: P.Wange, G.Carl, K.Naumann, J.Vogel, W.Vogel, V.Götz, W.Höland; Silicates Indus. 1/2,21-7 (1991)
c: C.Lavernia, J.M.Schoenung; Ceram.Bull. 70,1,95-100 (1991)
d: A.Pichat, L.M.Robbe, J.Rieu, A.Rambert, C.Chabrol, M.Robelet; Surf&Coat. 45,15-22 (1991)
e: L.Montagne, B.Deffontaines, P.Vast, G.Palavit; JCAT91
f: L.Montagne; Thèse Lille (1991)
g: J.G.C.Wolke, C.P.A.T.Klein, K.DeGroot; Proceedings of inorganic phosphate materials . Tokyo (1991)
h: L.L.Hench; J.Am.Cer.Soc. review(july 1991)
i: P.Royer, C.Rey; Surf & coat,45,171-7(1991)

Livres:

- A: G.Champetier, L.Monnerie; "Introduction à la chimie macromoléculaire" Ed Masson (1969)
- B: P.Souchay; "Polyanions et polycations" Ed Gauthier-Villars (1963)
- C: J.Bernard, A.Michel, J.Philibert, J.Talbot; "Métallurgie générale" Ed Masson (1969)
- D: K.de Groot; "Bioceramics of Calcium Phosphate" Ed CRC Press (1983)
- E: J.R.VanWazer; Phosphorus and its compounds Voll" Ed Interscience publishers N.Y. (1958)
- F: T.Kanazawa; "Inorganic phosphate materials" Ed Elsevier, Mater.Sci.Monographs,52 (1989)
- G: G.Charlot, B.Tremillon; "Réactions dans les solvants et les sels fondus" Ed Gauthier-Villars (1963)
- H: V.V.Pechkovskii, R.Ya.Mel'nikova, E.D.Dzuba; "Atlas of infra-red spectra of phosphates: orthophosphates" Ed Izv.Nauk.Moscow (1981)
- I: I.V.Tananeev; " Atlas of infra-red spectra of phosphates: condensed phosphates" Ed Izv.Nauk.Moscow (1985)
- J: R.P&J.Ficat; "Pathologie mécanique de la hanche" Ed Masson (1981)
- K: Mel.M.Schwartz; "Ceramic joining" Ed ASM international (1990)
- L: M.H.Lewis; "Glass & Glass-ceramics" Ed chapman &Hall (19)
- M: W.D.Kingery; "Introduction to ceramics" Ed



RÉSUMÉ

Nous présentons une étude pour la réalisation de revêtement céramique sur alliage de titane utilisé en génie biomédical, plus particulièrement, sur la tige fémorale de prothèse de hanche. Compte tenu des contraintes de type médical, industriel et celles liées à la réalisation de jonction céramique-métal, nous avons étudié un précurseur de céramiques élaboré à température ambiante à partir de la coacervation des polyphosphates.

Les coacervats, formulés dans le système CaO , Na_2O , MgO , P_2O_5 , sont des polymères inorganiques. Leur évolution en fonction de la température a été étudiée et nous a permis de les utiliser comme liant grâce aux réactions acide-base donnant une étape ciment et à leur réactivité à la fusion.

L'adaptation du précurseur en vue de réaliser un revêtement a été modélisé par l'étude de la réaction des coacervats avec l'oxyde de titane. Elle nous a permis de mettre en évidence la présence d'un orthophosphate de type nasicon compatible avec les exigences médicales et celles requises pour réaliser une jonction céramique-titane.

L'étude de la liaison céramique-titane a montré que nous sommes en présence d'une interface complexe qui présente une bonne tenue mécanique.

Mots clés :

Métaphosphates

Coacervat

Liant

Céramique multicomposants

Revêtement

Interface

Titane

Biomatériaux