

Synthèse du phosphate tricalcique apatitique et sa céramisation en β -TCP

Hicham Elmsellem^a, Mohammed Elgadi^a, Mustapha Kolli^b

^a*Laboratoire de Chimie du Solide Minérale et Analytique (LCSMA), Département de chimie, Faculté des sciences, Université Mohamed I, Oujda, Maroc*

^b*Laboratoire des matériaux non métalliques, Département d'optique et de mécanique de précision, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie.*

Résumé

La maîtrise des conditions de synthèse du phosphate tricalcique (TCP) par la double décomposition, apparaît très utile vu la simplicité et la rapidité de cette méthode.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé cette technique pour synthétiser du phosphate tricalcique apatitique (TCPa). Nous avons conduit les réactions dans un milieu eau-éthanol à pH=7 et nous avons varié la température. Nous avons constaté que T=50°C est la température optimale de préparation du phosphate tricalcique apatitique (Ca/P=1,5). La calcination du TCPa à 900°C a donné lieu à la formation du phosphate tricalcique β -TCP pure qui persiste même à 1150 °C. Ensuite, nous avons mis en forme notre matériau selon deux méthodes différentes: coulage en barbotine et compaction. Le frittage réalisé entre 1050°C et 1150°C a permis de consolider le β -TCP sans transformation de la phase β du phosphate tricalcique en phase α . Nous avons montré que le compactage permet d'obtenir des meilleures résistances mécaniques (75 MPa à 1150 °C) et que lorsque la température augmente la résistance mécanique augmente aussi.

Mots clés: Phosphate tricalcique, méthode de double décomposition, biocéramique, β -TCP, compaction, barbotine.

1. Introduction

Avec le vieillissement des populations et l'espérance de vie prolongée, il apparaît une demande croissante de greffons osseux ou synthétique qui peuvent potentiellement remplacer, réparer ou régénérer les os perdus, blessés ou malades [1].

Les céramiques en phosphate de calcium denses ou poreuses représentent une famille de biomatériaux de substitution osseuse grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques et biologiques spécifiques (biocompatibilité, propriétés mécaniques acceptables,...) [2]. En effet, les phosphates de calcium constituent la phase minérale majeure des tissus durs [3,4]. Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique, le pH et la surface spécifique [5].

Parmi les nombreuses variétés possibles de ces phosphates de calcium, les deux céramiques qui ont retenu le plus d'attention sont l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, de rapport Ca/P égal à 1.67) et le phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, dit TCP, de rapport Ca/P égal à 1.5) ainsi que leurs mélanges [5,6]. Le phosphate tricalcique peut se présenter sous différentes formes, en

fonction notamment de la température. Sous le nom générique de TCP, on retrouve les formes amorphes, apatitiques (cristallographie proche de celle de l'hydroxyapatite), β (rhomboédrique) et α (monoclinique) [7,8]. La phase β -TCP est la plus utilisée et la plus privilégiée vu ses bonnes propriétés mécaniques, sa bonne compatibilité au tissu, son aptitude à se lier directement au tissu osseux sans aucun tissu conjonctif intermédiaire. De plus, la régénération osseuse rapide et la vitesse appropriée de la biorésorbabilité sont d'autres attributs supplémentaires de cette phase [3,8-10].

Pour la préparation des phosphates de calcium, plusieurs techniques peuvent être utilisées : la réaction à l'état solide et la voie humide qui comprend la précipitation, le traitement hydrothermique et l'hydrolyse d'autres phosphates de calcium [11]. La technique de synthèse du β -TCP la plus conventionnelle est celle de la précipitation dans une solution aqueuse [12]. La double décomposition [13] du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et du phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ comme matières de départ donne naissance à des précipités hydratés (amorphes ou cristaux apatitiques hexagonaux) qui après cuisson (~ 900 °C) se décomposent en β -TCP et en eau [12,14,15]. Cependant, la synthèse par précipitation nécessite un contrôle parfait de nombreux paramètres tels que, le pH de réaction, la température, le temps de maturation et la

stoechiométrie des matières premières. Une faible variation de ces paramètres expérimentaux peut engendrer des variations importantes dans la composition du produit final [12,13,16].

Durant le service comme implants chirurgicaux, la résistance mécanique des céramiques β -TCP reste le plus important paramètre à considérer [9]. Celle-ci dépend de la densité, la taille et la morphologie des grains, les caractéristiques des joints de grains...etc. [10]. Ces caractéristiques structurales et microstructurales dépendent elles-mêmes de la technique et des conditions de synthèse et de la technique de mise en forme. Généralement, l'amélioration de la résistance mécanique des céramiques s'effectue par la densification s'opérant au cours du frittage, opération qui n'est pas toujours facile [9]. En effet, le frittage des céramiques β -TCP doit être effectué à basse température (inférieure à 1200°C) afin d'éviter la transformation en α -TCP [8,16].

L'objectif de ce travail est la synthèse du phosphate tricalcique par la méthode de la double décomposition, sa céramisation en β -TCP et l'étude de l'effet de la température de frittage et de la technique de mise en forme de cette céramique sur sa résistance mécanique.

2. Protocole et techniques expérimentales:

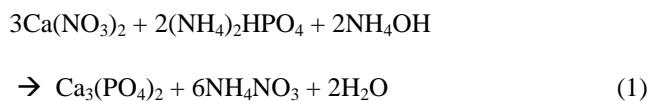
2.1. Synthèse de la poudre

La synthèse de la poudre du phosphate tricalcique a été effectuée par la technique de la double décomposition. Avant tout, nous avons préparé deux solutions différentes:

- **Solution A :** On dissout 10g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans un volume de 30 ml d'eau décarbonatée et 30 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 min à la température ambiante.
- **Solution B :** On dissout 3,728g du dihydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans un mélange de 30ml d'eau décarbonatée et 30ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité pendant 30min à la température ambiante.

Après cela, on a ajouté la solution B à la solution A et on a soumis le mélange à l'agitation magnétique, pendant 30 min, sous différentes températures (30, 40, 50, 60, 70, 80 et 90 °C). Le pH a été ajusté à 7 par l'ajout graduel d'une solution d'ammoniaque.

Les quantités des réactifs ont été prises en proportions stoechiométriques selon l'équation de la réaction suivante (le rapport atomique Ca/P est égal à 1,5) :



Le précipité obtenu a été filtré sous vide et ensuite rincé abondamment avec de l'eau décarbonatée puis séché dans l'étuve à 80°C.

2.2. Mise en forme de la céramique

Le phosphate tricalcique bêta (β -TCP) a été préparé par cuisson à 900 °C du précipité synthétisé. Ensuite, il a été broyé et homogénéisé dans un mortier en agate. La poudre obtenue a été mise en forme par deux voies distinctes: pressage uniaxial (ou compactage) et coulage en barbotine.

2.2.1. Compaction

La mise en forme de la poudre a été effectuée par pressage uniaxial dans une matrice cylindrique, par l'intermédiaire de poinçons, tous en acier de traitement thermique (nuance 42 CD 4). L'opération a été menée sur une presse de type TONS-ON-RAM en utilisant les pressions suivantes : 150, 200, 250 et 300 MPa. Les comprimés obtenus d'environ 2g de masse sont cylindriques : 12mm de diamètre et près de 6mm d'épaisseur.

2.2.2. Coulage en barbotine

La méthode du coulage en barbotine dans des moules poreux (généralement en plâtre) permet de réaliser des pièces de diverses formes. Dans notre cas, on a préparé la barbotine par ajout de l'eau décarbonatée au phosphate tricalcique bêta (β -TCP) sous forme de poudre. La quantité d'eau utilisée a été ajustée de façon à donner un bon compromis entre la densité et la viscosité. Le coulage a été effectué dans un moule en plâtre contenant les empreintes des éprouvettes à réaliser. L'ensemble a été placé dans l'étuve à la température $T=80$ °C pour dégager l'humidité qui a servi au façonnage.

2.3. Frittage

Afin de les consolider, les échantillons mis en forme ont été traités thermiquement aux températures : 1050, 1100 et 1150°C pendant deux heures.

2.4. Caractérisation

2.4.1. Caractérisation physico-chimique

La caractérisation physico-chimique des échantillons a été réalisée par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX).

L'analyse spectrométrique infrarouge des échantillons a été faite par l'intermédiaire d'un spectromètre de type Shimadzu IR solution 1.30 FTIR de nombre d'onde compris entre 4000 et 600 cm^{-1} . La préparation des pastilles

à examiner s'effectue comme suit: environ 2mg de la poudre à analyser est mélangée avec 98 mg de KBr sec.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre à compteur de type XRD_6000 (Shimadzu) en utilisant un rayonnement émis par une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

2.4.2. Caractérisation mécanique

La caractérisation mécanique des éprouvettes frittées a été effectuée par mesure de la résistance mécanique en compression. L'échantillon cylindrique placé entre deux appuis plats est continuellement chargé jusqu'à la rupture.

La contrainte à la rupture en compression (σ) est calculée selon la formule suivante :

$$\sigma = F/A \quad (2)$$

Avec :

F : Force à la rupture.

A : Section de l'échantillon cylindrique.

Tableau 1

Position et attribution des bandes d'absorption infrarouge du phosphate tricalcique apatitique.

| Position des bandes (cm^{-1}) | Attribution |
|--|--|
| 474 | PO_4^{3-} (déformation symétrique) |
| 530 | HPO_4^{2-} (déformation HO- PO_3) |
| 571 - 601 | PO_4^{3-} (déformation antisymétrique) |
| 630 | OH^- (bande de libration) |
| 875 | HPO_4^{2-} (élongation P-OH) |
| 962 | PO_4^{3-} (élongation symétrique) |
| 1046-1087 | PO_4^{3-} (élongation antisymétrique) |
| 1180-1200 | HPO_4^{2-} (déformation dans le plan des groupements OH^-) |
| 1630 | H_2O (déformation des molécules d'eau liées par des ponts H) |
| 3000 - 3400 | H_2O (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H) |
| 3560 | OH^- (élongation symétrique) |

3. Résultats

3.1. Caractérisation de la poudre synthétisée

Les résultats de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge (IRTF) des précipités synthétisés à différentes températures sont présentés sur la figure 1 alors que le tableau 1 récapitule les positions et les attributions des bandes d'absorption notées. La figure 2 montre le spectre d'absorption infrarouge du précipité synthétisé à 50 °C puis calciné à 900°C.

Les spectres de DRX des précipités synthétisés à 50°C puis calciné à des températures supérieures à 900°C sont illustrés sur les figures 3 et 4.

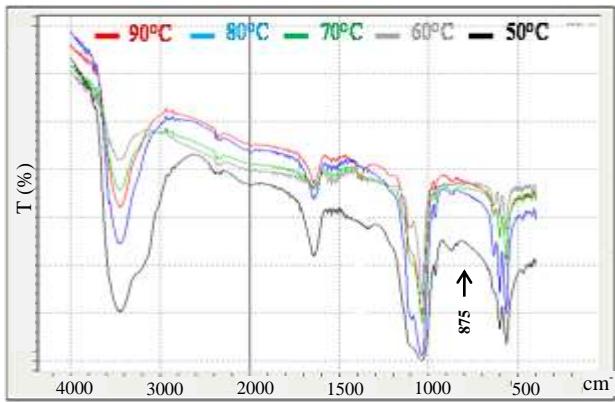


Fig. 1. Spectres d'absorption infrarouge des produits obtenus (phosphate tricalcique apatitique).

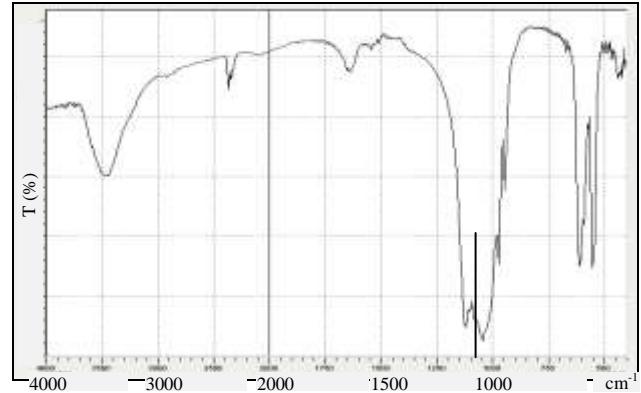


Fig. 2. Spectre d'absorption infrarouge du phosphate tricalcique préparé à 50°C et calciné à 900°C.

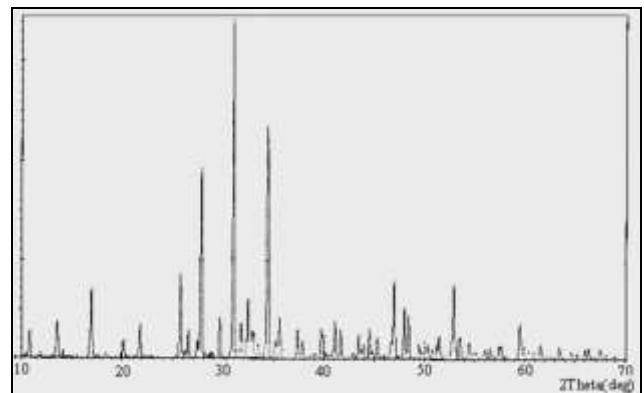


Fig. 3. Diagramme de diffraction des rayons X du TCP préparé à 50°C et calciné à 900°C, (Références normatives: ASTM 1088-87 NFS 94-065/066/067).

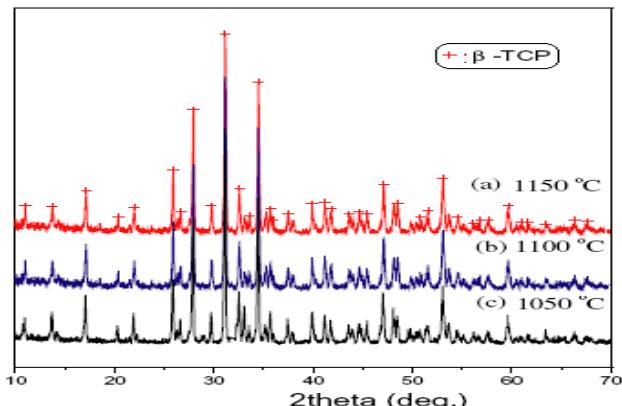


Fig. 4. Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques préparées.

3.2. Analyse chimique

Les méthodes du dosage des éléments constitutifs du β -TCP préparé sont décrites ci-dessous :

- Le calcium est déterminé par la méthode du dosage complexométrique en retour par l'EDTA.
- Le phosphore est déterminé par colorimétrie à $\lambda = 460$ nm en utilisant le complexe phosphovanadomolybdate en milieu acide.

L'analyse quantitative des éléments présents dans les solides permet de déterminer sa composition aux erreurs expérimentales près. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2

Composition chimique des produits préparés à différentes températures.

| Température de la réaction de synthèse (°C) | % Ca | % P | Rapport atomique Ca/P ($\pm 0,02$) |
|---|-------|-------|--------------------------------------|
| 30 | 34,60 | 26,41 | 1,31 |
| 40 | 35,57 | 25,96 | 1,37 |
| 50 | 35,96 | 24,13 | 1,49 |
| 60 | 36,13 | 23,31 | 1,55 |
| 70 | 36,99 | 23,12 | 1,60 |
| 80 | 37,22 | 22,97 | 1,62 |
| 90 | 38,50 | 23,33 | 1,65 |

3.3. Forme et aspect des éprouvettes obtenues

La figure 5 montre l'aspect des éprouvettes réalisées par coulage en barbotine. Il apparaît que la forme n'est pas parfaitement cylindrique ce qui nous a obligé à leur faire subir des opérations d'usinage afin de les soumettre aux essais mécaniques de compression. Généralement, on effectue un ponçage des bases pour les rendre planes, bien parallèles et perpendiculaires à l'axe de l'éprouvette en plus d'un usinage au tour pour rendre les génératrices bien cylindriques. Les éprouvettes obtenues par pressage

uniaxial sont parfaitement cylindriques ce qui permet leur utilisation dans les essais de compression, sans préparation préalable.



Fig. 5 Forme des éprouvettes mises en forme par coulage en barbotine.

Tableau 3

Résistance à la compression axiale (en MPa) des céramiques mises en forme par pressage uniaxial et frittées à différentes températures.

| Température de frittage (°C) \ Pression (MPa) | 1050 | 1100 | 1150 |
|---|------|------|------|
| 150 | 29 | 31 | 33 |
| 200 | 35 | 35,5 | 36 |
| 250 | 47 | 48 | 52 |
| 300 | 60 | 64 | 75 |

Tableau 4

Résistance à la compression axiale des céramiques mises en forme par coulage en barbotine et frittées à différentes températures.

| Température de frittage (°C) | 1050 | 1100 | 1150 |
|--|------|------|------|
| Résistance à la compression axiale (MPa) | 31 | 35 | 43 |

4. Interprétation des résultats

L'ensemble des résultats de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier réalisée sur les précipités obtenus (fig 1) montre qu'il est possible d'obtenir du phosphate tricalcique apatitique pur ($\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$) par la méthode de la double décomposition dans un milieu eau-éthanol, $\text{pH}=7$ et à la température $T=50^\circ\text{C}$. Le phosphate tricalcique apatitique (TCPa) est identifiable par les bandes de vibration des groupements PO_4^{3-} : 474-571- 601-962-1046-1087 cm^{-1} [17]. Lors de la cristallisation du (TCPa), il se produit simultanément l'hydrolyse interne d'un groupement PO_4^{3-} [17, 18]. Ainsi, une bande caractéristique des groupements HPO_4^{2-} est observée à 875 cm^{-1} . Cette

bande, relativement large, est bien évidente sur le spectre correspondant à $T=50^\circ\text{C}$ (voir flèche sur la Fig.1).

La calcination du TCPa à 900°C donne lieu à la formation de la phase β -TCP. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fig. 2) du TCPa calciné à 900°C montre plusieurs bandes d'absorption parmi lesquelles celles à $552, 594, 606, 945, 972, 1025, 1042, 1120\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des groupements PO_4^{3-} dans le β -TCP [11].

La formation de la phase β -TCP pure est confirmée par le spectre de diffraction des rayons X (fig 3) qui témoigne de la présence de la phase β -TCP, bien cristallisée.

Les résultats de la DRX (fig 4) des céramiques calcinées à différentes températures ($1050, 1100$ et $1150\text{ }^\circ\text{C}$) montrent que la phase β -TCP est la seule phase qui persiste jusqu'à 1150°C et qu'aucune transformation, même partielle, en α -TCP n'est enregistrée.

Les résultats du dosage des éléments constitutifs du β -TCP préparé (Tableau 2) concordent de façon rigoureuse avec les résultats de l'IRTF et de la DRX.

Les valeurs de la résistance mécanique à la compression de nos céramiques sont meilleures pour la température de frittage $T=1150^\circ\text{C}$: 75 MPa pour les éprouvettes préparées par compaction et 43 MPa pour celles préparées par coulage en barbotine (Tableaux 3 et 4). Le coulage en barbotine fait intervenir une quantité d'eau relativement plus importante ce qui donne lieu à plus de porosité après séchage. Cette dernière qui persiste même après frittage mène à un affaiblissement de la résistance mécanique ce qui n'est pas le cas pour les éprouvettes compactées.

On remarque aussi que lorsque la température de frittage augmente, la résistance mécanique augmente aussi. Cela revient au fait qu'avec l'augmentation de la température, les phénomènes de diffusion sont plus favorisés. En conséquence, on aura une meilleure liaison des différents grains en contact avec éventuellement moins de porosité. Ainsi, la résistance nécessaire à la décohésion ou de rupture est augmentée.

Pour les éprouvettes compactées, on remarque qu'avec l'augmentation de la pression de compactage la résistance mécanique après frittage augmente aussi. Avec l'augmentation de la pression la porosité laissée entre les différentes particules diminue. La porosité résiduelle, après frittage, sera de même faible. Cela favorise de meilleures résistances mécaniques comme nous venons juste de le constater (Tableau 5).

5. Conclusion

La méthode de la double décomposition à la température $T=50^\circ\text{C}$ avec un $\text{pH}=7$ dans un milieu eau-éthanol, nous a permis d'obtenir le phosphate tricalcique apatitique pur de

rapport atomique $\text{Ca}/\text{P} = 1,5$. La poudre synthétisée se transforme en phosphate tricalcique pur de type β (β -TCP) après calcination à 900°C . Cette méthode paraît intéressante comparée à celle de Heughebeart [19] qui posa plusieurs difficultés quant à la reproductibilité de la synthèse pour préparer un phosphate tricalcique apatitique de rapport molaire Ca/P égale à $1,5$.

Les essais de frittage ont permis de consolider le β -TCP sans transformation de la phase β du phosphate tricalcique en phase α . Nous avons montré que relativement au coulage des barbotines, le compactage permet d'obtenir des produits plus résistants (75 MPa à $1150\text{ }^\circ\text{C}$). La température semble avoir un effet important sur la résistance mécanique pour les deux modes de façonnage.

Références

- [1] A. Tampieri, G. Celotti, E. Landi. *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 568-76.
- [2] R. Z. Legeros, *Clinical Materials* 14 (1993) 65-88.
- [3] G. B. M. Ribeiro, R. M. Trommer, L. A. dos Santos, C. P. Bergmann, *Mater. Lett.* 65 (2011) 275-277.
- [4] P. Ducheyne, S. Radin, L. King, *J. Biomed. Mat. Res.*, 27 (1993) 25 - 34.
- [5] S-H. Kwon, Y-K. Jun, S-H. Hong, H-E. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1039-1045.
- [6] M. Jarcho, *Clin. Orthop.* 157 (1981) 259-78.
- [7] J. Chevalier, *Biocéramiques, Sciences et technologies céramiques*, Publication du Groupe français de la céramique, Edition EDP science, (2009) 639-664.
- [8] D. Choi, P. N. Kumta, *Mat. Sci. Eng. C* 27 (2007) 377-381.
- [9] B. Chen, Z. Zhang, J. Zhang, Q. Lin, D. Jiang, *Mat. Sci. Eng. C* 28 (2008) 1052-1056.
- [10] K. Lin, J. Chang, J. Lu, W. Wu, Y. Zeng, *Ceram. Int.* 33 (2007) 979- 985.
- [11] J. Pena, M. Vallet-Regi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1687-1696.
- [12] C. Benaqqa, *Etude de la propagation sous-critique de fissures dans les phosphates de calcium, Cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique*, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003.
- [13] S. Belouafa, H. Chaair, W. Chroqui, K. Digua, O. Britel, A. Essaadani, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 181 (2006) 779-786.
- [14] J.C. Heughebeart, G. Montel, *Journal of Calcif. Tissue Int.*, 34 (1982) 103-108.
- [15] D. Macarowici, *Rev. Roumaine Chimie*, 11 (1966) 725-731.
- [16] M. Descamps, J.C. Hornez, A. Leriche, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2401-2406.
- [17] O. Britel, *Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tri-calcique apatitique, du phosphate de calcium apatitique carbonaté*, Thèse de doctorat d'état, Faculté des sciences Rabat, Université Mohamed V – Agdal, 2007.
- [18] M. Banu, *Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [19] M. Marraha, J.C. Heughebeart, G. Bonel, *Innov.Tech. Biol. Med.*, 5 (1984) 360-368.