HAL open science

Etude de la réactivité et de la stabilité thermique des apatites phosphocalciques carbonatées pour un frittage contrôlé d'implants personnalisés

Sophie Guillou

To cite this version:

Sophie Guillou. Etude de la réactivité et de la stabilité thermique des apatites phosphocalciques carbonatées pour un frittage contrôlé d'implants personnalisés. Autre. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEM018 . tel-03481318

HAL Id: tel-03481318

https://theses.hal.science/tel-03481318v1

Submitted on 15 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre NNT : 2020LYSEM018

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Ecole des Mines de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Science et Génie des Matériaux
Discipline : Sciences pour l'ingénieur

Soutenue publiquement le 23/10/2020, par :
Sophie GUILLOU

Étude de la réactivité et de la stabilité thermique des apatites phosphocalciques carbonatées pour un frittage contrôlé d'implants personnalisés

---

Devant le jury composé de :

LERICHE, Anne, Pr., LMCPA EA 2443	Rapporteur
CHAMPION, Eric, Pr., IRCER UMR CNRS 7315	Rapporteur
BRÉGIROUX, Damien, MCF, LCMCP UMR CNRS 7574	Examinateur
NEDELEC, Jean-Marie, Pr., ICCF UMR CNRS 6296	Président
TADIER, Solène, MCF, MATEIS UMR CNRS 5510	Directrice de thèse
DOUARD, Nathalie, MCF, SAINBIOSE UMR INSERM 1059	Encadrante
GREMILLARD Laurent, DR, MATEIS UMR CNRS 5510	Encadrant

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche	SCIENCES DES IMAGES ET DES FORMES	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	N. Absi, Maitre de recherche
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	Ph. Lalevée, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	MR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	PR	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
CAMEIRAO	Ana	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
CHRISTIEN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	MR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
DEGEORGE	Jean-Michel	MA(MDC)	Génie industriel	Fayol
DELAFOSSE	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENIZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
BERGER-DOUCE	Sandrine	PR1	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DUTERTRE	Jean-Max	MA(MDC)		CMP
EL MRABET	Nadia	MA(MDC)		CMP
FAUCHEU	Jenny	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Sciences de la Terre	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Sciences des Images et des Formes	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GONZALEZ FELIU	Jesus	MA(MDC)	Sciences économiques	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NAVARRO	Laurent	CR		CIS
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1	Génie des Procédés	SPIN
O CONNOR	Rodney Philip	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PINOLI	Jean Charles	PR0	Sciences des Images et des Formes	SPIN
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
SANAUR	Sébastien	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
SERRIS	Eric	IRD		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

Mise à jour : 30/08/2018

« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne voit que ce qui reste à faire. »

Marie Curie

Remerciements

La rédaction de ce manuscrit marque la fin, mais surtout la concrétisation de ces quatre années de travaux de recherche. Cette réussite n'aurait jamais pu être possible sans la collaboration et le soutien des nombreuses personnes que j'ai croisées au cours de ces années.

Je tiens à remercier tout d'abord les membres du jury pour leur participation à ma soutenance de thèse. En premier lieu, Jean-Marie Nedelec, qui a officié en tant que président de ce jury. Les rapporteurs Anne Leriche et Eric Champion, pour leur lecture attentive du manuscrit, leurs remarques précieuses et les discussions que celles-ci ouvraient. Damien Brégiroux qui a très généreusement accepté de s'intéresser et d'évaluer mes travaux.

Je tiens également à remercier vivement mes encadrants pour leur implication au cours de cette thèse et la confiance qu'ils ont placée en moi. Côté lyonnais : Jérôme Chevalier, pour son ouverture scientifique, Laurent Gremillard, pour sa confiance et son suivi de mes travaux, bien avant que cette thèse ne démarre ; et Solène Tadier, pour sa bonne humeur et son entrain, qui m'a redonné du courage quand j'étais à bout de souffle. Côté stéphanois : David Marchat et Didier Bernache-Assolant, véritables puits de sciences et passionnés de l'apatite, merci pour l'exigence et la rigueur que vous m'avez imposées pendant ces années, qui m'ont permis de me surpasser à chaque épreuve. Et bien évidemment, un immense merci à Nathalie Douard, qui a été un véritable support tant sur le plan scientifique que moral. Ce travail n'aura jamais pu voir le jour sans ton soutien quotidien, et sa qualité aurait été bien moindre sans ta rigueur et tes conseils avisés. Merci pour ces quatre années, merci d'avoir été un véritable pilier et merci de m'avoir fait tenir jusqu'au bout.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui sont intervenues, de près ou de loin, sur ma thèse. Coralie Laurent, qui s'est rendue disponible pour me former et m'aider dans mes campagnes d'expériences. Laetitia Vieille, et plus généralement, le centre SPIN, pour les prêts réguliers de matériel. Lise Abiven et Pauline Jacquemier, les deux stagiaires avec lesquelles j'ai eu le plaisir de travailler. Merci pour votre bonne humeur et votre implication à toute épreuve dans ce travail. Merci aussi à Jérôme Molimard, directeur de thèse « prête-nom » qui a su faire plus que « prêter son nom » et qui s'est présenté comme un soutien au quotidien.

Il reste encore à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont soutenue moralement pendant ces années. D'abord les co-bureaux, bien que les cohabitations furent de courtes durées : Mikhaël, Bruno, Thibault ; Puis les nombreux colocs qui ont animés « La Coloc » au fur et à mesure des années : Gwendoline et Thierry, à l'origine de cette quasi-institution, puis Fanette et Joseph. Merci également à tous les doctorants, les plus vieux et les moins vieux, les SPIN et les CIS, pour avoir animé, égayé, arrosé ma vie stéphanoise et allégé le fardeau de la thèse : Baptiste, Mathilde, Sylvain, Boris, Romain, Cristina, Aymeric, Ozge, Marie, Yoann, Joan, Claudie, Cyriac, Mathieu, Carlos, Lénaïc, Joao, Roland, Haithem, et j'en passe ! Parmi cette liste, deux noms méritent des remerciements plus amples encore : Marie de Fayol, avec laquelle j'ai traversé main dans la main cette épreuve ; merci d'avoir été ma paire pendant ces années et de m'avoir suivie dans toutes mes péripéties ! Et Thierry, colocataire hors pair, mis à part une prononciation hasardeuse du français, merci d'avoir été là.

Un petit mot également pour mes amis lyonnais, Nicolas, Vincent, Matthieu, les Cyrils, Zonzon, Lucas, Thibault et tous les autres, qui m'ont soutenue, hébergée, arrosée en toutes occasions. Merci également à Simon pour toutes ses relectures de mes travaux et pour sa disponibilité. Merci à Marie de Paris, pour être un soutien, une amie de tous les jours. Dernière de la catégorie, mais pas des moindres, je remercie Catherine pour ses heures de piano qui ont été une véritable soupape de décompression.

Je terminerai ces remerciements par une mention spéciale pour ma famille, mais également pour Pierre, mon coup de cœur de cette aventure qui a rempli ma vie de bonheur.

Table des matières

Remerciements ii
Table des matières iii
Table des illustrations vii
Nomenclature des phases xvii
Nomenclature des échantillons xix
Notations xxi

Introduction générale 1

Chapitre I Synthèse bibliographique 3
I.1 Le comblement osseux 5
I.1.1 Physiologie de l'os 5
I.1.1.1 Le tissu osseux 5
I.1.1.2 La régénération osseuse 7
I.1.2 Les traitements thérapeutiques des défauts osseux 8
I.1.2.1 Les petits défauts : intérêt et limites des solutions thérapeutiques actuelles 8
I.1.2.2 Stratégie pour le soin des grands défauts osseux 10
I.2 Les apatites phosphocalciques 12
I.2.1 Structure 13
I.2.1.1 L'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique 13
I.2.1.2 Les hydroxyapatites carbonatées 15
I.2.2 Stabilité thermique 17
I.2.2.1 Stabilité thermique de l'HA 17
I.2.2.2 Stabilité thermique des C_bHA 26
I.2.3 Caractérisation de la composition chimique des sites A 27
I.2.3.1 Contrôle de la composition chimique des sites A d'une apatite non carbonatée 27
I.2.3.2 Contrôle de la composition chimique des sites A d'une apatite carbonatée 30
I.3 Stratégie de l'étude 31

Chapitre II Réactivité 33
II.1 Article 35
II.1.1 Positionnement de l'étude 35
II.1.2 Manuscrit 36
II.2 Complément 1 : Caractérisation de l'atmosphère 54
II.2.1 Mise en évidence de la présence de vapeur d'eau 54
II.2.2 Identification de l'origine de la vapeur d'eau 55
II.2.3 Quantification de la pression partielle en vapeur d'eau 56

II.2.4 Résumé 58
II.3 Complément 2 : Cinétique réactionnelle 59
II.3.1 Préliminaires 59
II.3.2 Résultats expérimentaux 60
II.3.3 Discussion 63
II.4 Conclusion 65

Chapitre III Stabilité thermique 67
III.1 Stabilité thermique de l'HA 69
III.1.1 Préliminaires 69
III.1.1.1 Etat de l'art 69
III.1.1.2 Résultats expérimentaux 71
III.1.2 Modélisation de la stabilité thermique de l'HA 81
III.1.2.1 Problématique, objectifs et stratégie 81
III.1.2.2 Modèle 81
III.1.3 Résumé 88
III.2 Stabilité thermique des C_bHA 89
III.2.2 Préliminaires 89
III.2.2.1 Etat de l'art 89
III.2.2.2 Résultats expérimentaux 94
III.2.3 Modélisation de la stabilité thermique des C_bHA 102
III.2.3.1 Problématique, objectifs et stratégie 102
III.2.3.2 Modèle 1 103
III.2.3.3 Modèle 2 111
III.2.4 Résumé 126
III.3 Conclusion 127

Chapitre IV Frittage 129
IV.1 Préliminaires 131
IV.1.1 Rappels bibliographiques 131
IV.1.1.1 Généralités sur le frittage 131
IV.1.1.2 Frittage réactif de l'HA 133
IV.1.2 Positionnement de l'étude 135
IV.1.3 Matériels et méthodes 136
IV.1.3.1 Préparation des échantillons 136
IV.1.3.2 Conditions de frittage 137
IV.1.3.3 Caractérisations physico-chimiques et microstructurales 137
IV.2 Influence de l'atmosphère sur le frittage de l'HA stœchiométrique 139
IV.2.1 Préparation et caractérisation de la poudre de départ 139
IV.2.1.1 Elaboration et caractérisation 139
IV.2.1.2 Stabilité thermique 140

IV.2.2 Etude du frittage en conditions non isothermes 141
IV.2.2.1 Réduction de surface sous atmosphères contrôlées 141
IV.2.2.2 Caractérisation des pastilles crues 143
IV.2.2.3 Densification sous atmosphères contrôlées 144
IV.2.2.4 Evolutions microstructurales 154
IV.2.3 Etude fondamentale des mécanismes de frittage 158
IV.2.3.1 Etude des mécanismes densifiants 158
IV.2.3.2 Etude cinétique de grossissement granulaire 163
IV.2.4 Résumé 166
IV.3 Influence de la composition initiale des sites A sur le frittage de l'HA 168
IV.3.1 Préparation et caractérisation des poudres de départ 168
IV.3.1.1 Détermination des compositions initiales 168
IV.3.1.2 Stabilité thermique 170
IV.3.2 Etude du frittage en conditions non isothermes 174
IV.3.2.1 Caractérisation des pastilles crues 174
IV.3.2.2 Densification sous atmosphères contrôlées 174
I.1.1.1 Evolutions microstructurales 178
IV.3.3 Etude fondamentale complémentaire des mécanismes de densification 182
IV.3.4 Résumé 184
IV.4 Conclusion 185

Conclusion générale 187

Références bibliographiques 189

Annexes 204
Annexe A1 Schémas des fours utilisés 204
Annexe A2 Génération et contrôle d'une atmosphère humide 206
Annexe A3 Protocole d'analyses thermogravimétriques 209
Annexe A4 Synthèse et caractérisation des poudres de C_bHA 211

Table des illustrations

Figure I-1 : Structure multi-échelle du tissu osseux, de l'échelle macroscopique (gauche) correspondant au squelette, à l'échelle nanométrique (droite) du collagène et de l'HA (source : [7])..... 5

Figure I-2 : Représentation schématique d'un cycle de remodelage osseux (source : [16]). 6

Figure I-3 : Représentation schématique du processus de régénération naturelle (source : Servier Medical Art) 7

Figure I-4 : Procédé d'élaboration de biocéramiques techniques : ❶ Synthèse chimique (*e.g.*, précipitation par voie aqueuse) ; ❷ Calcination ; ❸ Mise en forme (*e.g.*, robocasting, imprégnation) ; ❹ Frittage. 13

Figure I-5 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'HA (source : [119]). Projection selon les plans (001) et (010). 14

Figure I-6 : Représentation schématique des positions et orientations possibles pour le dipôle OH^- le long de l'axe c du réseau cristallographique de l'HA (source : [120,121]). (1) – (2) : modèle de colonnes désordonnées – représentation des deux points d'inversion possible. (3) – (4) : modèle de colonnes ordonnées – représentation des deux orientations possibles. 15

Figure I-7 : Représentation schématique de la structure cristallographique d'une C_aHA (source : [119]). Projection selon les plans (001) et (010). 16

Figure I-8 : Représentation schématique de la structure cristallographique d'une C_bHA (source : [119]). Projection selon les plans (001) et (010). 17

Figure I-9 : Comportement thermique de l'HA sous atmosphère dépourvue de CO_2 : ATG (**bleu**) – dTG (**gris**) d'une poudre d'HA sous He sec de l'ambiante à 1300 °C à 5 °C/min. (A) Elimination réversible de l'eau non constitutionnelle. (B) Déshydratation des sites A. (C) Décomposition. 18

Figure I-10 : Influence de la déshydratation des sites A sur la structure apatitique. (A) Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de l'ampleur de la déshydratation x. (B) Evolution du spectre IR entre une HA (**bleu**) et une O_xHA fortement déshydratée (x = 0,79) (**noir**). 20

Figure I-11 : Illustration de la réaction de surface entre $CO_2^{(g)}$ et l'HA, proposée par Cheng et *al.*(source : [178]) : ❶ Physisorption d'une molécule gazeuse de CO_2 sur un ion hydroxyde de surface ; ❷ Réaction de surface entre le CO_2 et un ion hydroxyde de surface avec production d'un intermédiaire réactionnel HCO_3^- ; ❸ Réaction entre HCO_3^- et un hydroxyde voisin pour donner un carbonate et de l'eau. ❹ Changement de conformation. 23

Figure I-12 : Influence de la carbonatation des sites A sur la structure apatitique. (A) Evolution des paramètres de maille a et c avec la quantité d'ions carbonate en sites a. (B) Evolution du spectre IR entre une HA (**bleu**) et une C_aHA (**rouge**). 24

Figure I-13 : *Curve fitting* du massif de bandes IR comprises entre 500 – 700 cm^{-1} sur le spectre IR d'une $O_{0.7}HA$ (source : [192]). La vibration des ions OH^- à 630 (υ_L) cm^{-1} utilisée pour déterminer la quantité d'ions OH^- en sites A de l'apatite analysée est colorée en verte. 30

Figure II-1 : Paramètres pouvant influencer les échanges ioniques entre les sites A de la structure apatitique et son atmosphère de traitement thermique. 35

Figure II-2 : Détection de vapeur d'eau dans le four SETSYS balayé par un flux de He sec. (A) ATG de OHA_2^c de l'ambiante jusqu'à 1300 °C sous He à 2 °C/min : courbe TG (**noir**) et évolution de la quantité d'ions hydroxyde en sites A (**gris**). (B) Spectre IR de OHA_2^c au point 1 (**noir**) et au point 2 (**bleu**), acquis après trempe thermique. ... 54

Figure II-3 : Evolution de la pression totale dans l'enceinte du four SETSYS après arrêt de la pompe. 56

Figure II-4 : Suivi en temps réel des échanges ioniques entre une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 sec) et les sites A des échantillons (A) sHA, (B) OHA_1 et (C) OHA_2^c à (du plus clair au plus foncé) 900 °C, 950 °C et 1000 °C. 60

Figure II-5 : Evolution des constantes de temps (A) τ_1 et (B) τ_2, caractéristiques des deux processus prépondérants de la loi cinétique 2, avec la température sous CO_2 sec. 62

Figure II-6 : (A) Suivi en temps réel des échanges ioniques entre une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 humide) et les sites A des échantillons sHA, OHA_1 et OHA_2^c à 950 °C. (B) Spectres IR de sHA, OHA_1 et OHA_2^c après traitement thermique à 950 °C sous CO_2 humide. Pour comparaison, leurs spectres IR après traitement thermique sous CO_2 sec sont ajoutés en transparence. 62

Figure III-1 : Evolutions physico-chimiques de l'HA au cours d'un traitement thermique sous He sec. (A) ATG (**gris foncé**) - dTG (**gris clair**) de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Le signal TG est taré à 600 °C. (B) Evolution des paramètres de maille avec la température. (C) Evolution du spectre IR avec la température. (D) Diffractogramme de la poudre après traitement thermique à 1400 °C. 72

Figure III-2 : Evolutions physico-chimiques de l'HA au cours d'un traitement thermique sous CO_2 sec. (A) ATG (**rouge**) - dTG (**gris**) de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Le signal TG est taré à 600 °C. (B) Evolution des paramètres de maille avec la température. (C) Evolution du spectre IR avec la température. (D) Diffractogramme de la poudre après traitement thermique à 1400°C. 73

Figure III-3 : Evolutions physico-chimiques de l'HA au cours de son traitement thermique sous CO_2 humide contenant 2 kPa de H_2O. (A) ATG (**orange**) - dTG (**gris**) de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Le signal TG est taré à 600 °C. (B) Evolution des paramètres de maille avec la température. (C) Evolution du spectre IR avec la température. (D) Diffractogramme de la poudre après traitement thermique à 1400°C. 74

Figure III-4 : Evolution du logarithme de la constante d'équilibre de carbonatation des sites A avec l'inverse de la température. 77

Figure III-5 : Influence de l'atmosphère sur la composition des sites A de l'HA à l'équilibre thermodynamique : évolution de la quantité d'ions OH^-, O^{2-}, CO_3^{2-} et de lacunes en sites A avec la température sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide contenant 2 kPa de H_2O (**orange**). 79

Figure III-6 : Etude des échanges ioniques entre les sites A de la structure apatitique et une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 humide). (A) ATG de sHA, OHA_1 et OHA_2 à 950 °C sous CO_2 humide. (B) Représentation schématique des pressions partielles locales en H_2O et CO_2 vues par l'HA au cours de son traitement thermique sous CO_2 sec et sous CO_2 humide. L'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère conduit à la formation d'une couche hydratée en surface des grains, qui empêche la matière de « voir » les molécules gazeuses de CO_2. 80

Figure III-7 : Représentation schématique de la symétrie cristallographique des sites A de l'HA (A) stœchiométrique, (B) après déshydratation de ses sites A et (C) après carbonatation de ses sites A. 82

Figure III-8 : Délimitation du domaine de stabilité thermique de l'HA : évolution de la température de décomposition (T_d) avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO_2 et en H_2O). 84

Figure III-9 : Evaluation de la qualité du calcul numérique : erreur moyenne pour chaque nœud de la surface. Pour plus de lisibilité, les erreurs sont représentées en échelle logarithmique. 85

Figure III-10 : Délimitation du domaine de stabilité thermique de l'HA en fonction de la composition de l'atmosphère. (A) Température de décomposition en fonction de la pression partielle en H_2O. (B) Température de décomposition en fonction de la pression partielle en CO_2. (C) Evolution de la quantité d'ions carbonate en sites A au moment de la décomposition en fonction de la composition de l'atmosphère. 86

Figure III-11 : Validation du modèle de stabilité thermique de l'HA. ATG de l'HA sous He à 1150 °C pendant 10 h (**gris**) et signal dérivé (**gris**). Le signal TG est taré à 600 °C. 87

Figure III-12 : Représentation schématique des transformations chimiques de l'HA stœchiométrique au cours d'un traitement thermique sous atmosphère riche en CO_2 : (i) formation d'une $C_{a/b}O_xHA$ par déshydratation et

carbonatation des sites A, (ii) inversion de l'équilibre de carbonatation/décarbonatation des sites A, (iii) formation de TCP et TTCP par décomposition thermique. 88

Figure III-13 : Modélisation de la stabilité thermique des C_bHA par J-P. Lafon (source : [148]). Courbes d'équilibre isobares représentant la quantité d'ions carbonate en sites B à l'équilibre thermodynamique (b) en fonction de la température. Les pressions partielles sont exprimées en bar. 93

Figure III-14 : Identification de la température de décomposition de différentes C_bHA sous atmosphère dépourvue de CO_2. ATG de $C_{0,2}HA$ (**vert**), $C_{0,4}HA$ (**vert**), $C_{0,8}HA$ (**vert**) et HA (**bleu**) sous He à 2 °C/min de 500 °C à 1300 °C. Les signaux TG sont tarés à 500 °C. Le spectre d'émission de gaz de masse 44 enregistré au cours de l'ATG de $C_{0,8}HA$ est ajouté. 94

Figure III-15 : Représentation schématique des transformations chimiques d'une C_bHA au cours d'un traitement thermique sous atmosphère dépourvue de CO_2 : (i) formation d'une C_bO_xHA par déshydratation des sites A, (ii) formation de CaO et de O_xHA par décarbonatation des sites B (décomposition) , (iii) formation de TTCP par réaction solide – solide entre O_xHA et CaO et (iv) formation de TCP et TTCP par décomposition de O_xHA..... 96

Figure III-16 : Identification de la température de décomposition de différentes C_bHA calcinées sous atmosphères riches en CO_2. (A) Test colorimétrique à la phénolphtaléine : l'apparition d'une coloration rose dans la solution caractérise la présence d'une phase secondaire basique (*e.g.* CaO). ★Données expérimentales incohérentes avec le modèle de J-P. Lafon (source : [148]). (B) Spectres IR des C_bHA après calcination, comparés au spectre d'une poudre de $CaCO_3$ commerciale : une déformation du massif de bandes IR compris entre 890 et 860 cm^{-1} est attribuée à la présence d'une phase secondaire $CaCO_3$. 97

Figure III-17 : Identification de la température de décomposition de différentes C_bHA sous atmosphère riche en CO_2. (A) ATG de $C_{0,2}HA$ (**vert**), $C_{0,4}HA$ (**vert**), $C_{0,6}HA$ (**vert**) et $C_{0,8}HA$ (**vert**) de 500 °C à 1250 °C à 2°C/min sous CO_2. Les signaux TG sont tarés à 500 °C. (B) ATG de $C_{0,4}HA$, $C_{0,7}HA$, $C_{0,95}HA$ sous CO_2 acquises par J-P. Lafon pour identifier la température de décomposition (source : [148]). 99

Figure III-18 : Représentation schématique des transformations chimiques d'une C_bHA au cours d'un traitement thermique sous atmosphère riche en CO_2 : (i) formation d'une $C_{a/b}O_xHA$ par déshydratation et carbonatation des sites A, (ii) formation de CaO et de C_aO_xHA par décarbonatation des sites B (décomposition), (iii) formation de TTCP par réaction solide-solide entre C_aO_xHA et CaO et (iv) formation de TCP et TTCP par décomposition de C_aO_xHA..... 100

Figure III-19 : Evolution du logarithme de la constante d'équilibre de décarbonatation des sites B selon le modèle de J-P. Lafon avec l'inverse de la température (sur la base des nouvelles données expérimentales). 101

Figure III-20 : Evolution du logarithme de la constante d'équilibre de décarbonatation des sites B avec l'inverse de la température (modèle 1). 106

Figure III-21 : Evolution de la température de décomposition (T_d) de différentes C_bHA avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO_2 et en H_2O) (modèle 1). 107

Figure III-22 : Evolution de la quantité d'ions carbonate en sites B à l'équilibre thermodynamique (b) avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO_2 et en H_2O) pour différentes températures dans la gamme 950 – 1200 °C (modèle 1). 108

Figure III-23 : Délimitation du domaine de stabilité de différentes C_bHA en fonction de la composition de l'atmosphère. (gauche) Température de décomposition (T_d) en fonction de la pression partielle en H_2O. (droite) Température de décomposition (T_d) en fonction de la pression partielle en CO_2. Les courbes sont tracées en échelle logarithmique 109

Figure III-24 : Confrontation des résultats expérimentaux (**vert**), numériques issus du modèle 1 (**noir**) et numériques issus du modèle de J-P. Lafon (**rouge**). 110

Figure III-25 : Etude des échanges ioniques entre les sites A des C_bHA et l'atmosphère de traitement thermique à 950 °C. (A) ATG enregistrées pendant le prétraitement thermique à 500 °C pendant 5 h sous He sec. (B) ATG à 950 °C pendant 5 h sous CO_2 sec. Les signaux TG sont tarés en début de rampe de montée en température. (C) Spectres IR des poudres après traitement thermique sous CO_2 sec. Domaines spectraux 1600 - 1350 cm^{-1} (υ_3) et 900 – 850 cm^{-1} (υ_2) spécifiques aux vibrations des ions carbonate en sites A et B. 112

Figure III-26 : Evolution des prises de masse expérimentales (**vert**) et prédites par le modèle 1 (**noire**) avec la quantité d'ions carbonate en sites B. ➲ Prise en compte de la sous-stœchiométrie en ions carbonate en sites B causée par la présence de CaO dans $C_{0,8}HA$..... 114

Figure III-27 : Représentation schématique d'une $C_{0,25}HA$. Assemblage de 3 mailles cristallines de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ et de 1 maille de $Ca_9(PO_4)_5(OH)$. Cet assemblage représente le motif de base à multiplier indéfiniment pour obtenir le matériau massif. 115

Figure III-28 : Evolution des prises de masse expérimentales (**vert**) et prédites par les modèles (**noire**, modèle 1, et **bleu**, modèle 2) avec la quantité d'ions carbonate en sites B. ➲ Prise en compte de la sous-stœchiométrie d'ions carbonate en sites B causée par la présence de CaO dans $C_{0,8}HA$ 120

Figure III-29 : Evolution du logarithme de la constante d'équilibre de décarbonatation des sites B avec l'inverse de la température (modèle 2). 122

Figure III-30 : Evolution de la température de décomposition (T_d) de différentes C_bHA avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO_2 et en H_2O) (modèle 2). 123

Figure III-31 : Evolution de la quantité d'ions carbonate en sites B à l'équilibre thermodynamique (b) avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO2 et en H2O) pour différentes températures dans la gamme 950 – 1200 °C (modèle 2). 124

Figure III-32 : Confrontation des résultats expérimentaux (**vert**), numériques issues du modèle 1 (**noir**) et numériques issues du modèle 2 (**bleu**). 125

Figure IV-1 : Courbe de retrait isotherme théorique d'un comprimé céramique (source : [227]) 132

Figure IV-2 : Représentation schématique des différentes sources de matière et chemins diffusionnels possibles au cours du frittage (source : [227]). 132

Figure IV-3 : Paramètres pouvant influencer les échanges ioniques entre la structure apatitique et son atmosphère de traitement thermique. Choix des paramètres pour l'étude de frittage. 136

Figure IV-4 : Caractérisation physico-chimique de la poudre HA_f : (A) diffractogramme et (B) spectre IR sur les domaines spectraux 3600 – 3550 cm^{-1}, 1150 – 850 cm^{-1} et 700 – 400 cm^{-1}. 139

Figure IV-5 : Evolutions physico-chimiques de la poudre HA_f au cours d'un traitement thermique sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. (A) Identification des domaines thermiques d'intérêt par ATG. (B) Représentation schématique des évolutions de composition analysées dans la section III.1.1.2. (C) Evolution du volume de la maille cristalline avec la température, calculée à partir des paramètres de maille mesurés par DRX en température et corrigés par le coefficient de dilatation thermique. Le volume de la maille cristalline de l'HA stœchiométrique est indiqué pour comparaison. 140

Figure IV-6 : Evolution de la surface spécifique d'une poudre d'HA brute avec la température en fonction de l'atmosphère de traitement thermique (surface spécifique initiale : 46 m²/g). 142

Figure IV-7 : Image de la surface d'une pastille Ø6 crue de HA_f obtenue par MEB Zeiss sur échantillon non poli, non métallisé pour un grossissement x10K et x25K. 143

Figure IV-8 : Comportement thermique de pastilles Ø6 de HA_f sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). (A) ATG de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Le signal TG est taré à 600 °C. Les ATG acquises dans les

mêmes conditions thermiques sur poudre HA_f sont ajoutées pour comparaison en transparence. (B) Spectres IR des pastilles après frittage à 1400 °C. 144

Figure IV-9 : Analyse dilatométrique des pastilles Ø6 de HA_f au cours de leur frittage sous He sec (**gris**), He humide (**bleu**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). Evolution (A) du retrait linéaire et (B) de la vitesse de retrait avec la température de l'ambiante à 1400 °C à 5 °/min. 146

Figure IV-10 : Représentation schématique des domaines de température caractéristiques du frittage de HA_f en fonction de l'atmosphère, identifiés à partir des courbes dilatométriques acquises sur les pastilles Ø6 : dilatation, retrait, gonflement. Les températures de maximum de vitesse de densification et de fermeture de porosité sont ajoutées, ainsi que certaines valeurs caractéristiques de la courbe dilatométrique. 146

Figure IV-11: Analyse DSC de la poudre HA_f de 500 °C à 1300 °C à 5 °C/min sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). Zoom sur le domaine thermique 500 °C - 900 °C. 148

Figure IV-12 : *Curve Fitting* de l'évolution de la vitesse de retrait de pastilles Ø6 de HA_f frittées entre 700 °C et 1300 °C sous (A) He sec, (B) CO_2 sec et (C) CO_2 humide. 149

Figure IV-13 : Construction de l'évolution de la densité théorique de l'HA avec la température sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). Evolution de (A) la masse (m_{maille}) et (B) du volume (V_{maille}) d'une maille élémentaire avec la température. (C) Evolution de la densité théorique (d_{th}) avec la température. 152

Figure IV-14 : Evolution de (A) la densité (d) et (B) du taux de densification ($D_{\%}$) de pastilles Ø6 de HA_f au cours d'une rampe de montée en température de l'ambiante à 1300 °C à 5 °C/min sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). La limite de 92 % de densification, matérialisant théoriquement la fermeture de porosité, est également tracée. 153

Figure IV-15 : Evolutions microstructurales de pastilles de HA_f au cours de leur frittage sous atmosphères contrôlées. Micrographies de surface de pastilles Ø13 de HA_f frittées à 1000 °C et 1200 °C pendant 2 h et de surface et de faciès de rupture de pastilles Ø6 frittées à 1300 °C sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. **O** porosité intragranulaire 155

Figure IV-16 : Evolution de la répartition granulaire en surface de pastilles Ø13 de HA_f après frittage à 1000 °C et 1200 °C pendant 2 h sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. (A) Distribution de taille de grains après frittage à 1000 °C. (B) Distribution de taille de grains après frittage à 1200 °C. Les distributions sont approchées par une loi log-normal. (C) Distributions granulaires cumulées en coordonnées réduites (G : taille de grain ; G_m : taille de grain moyenne). Les distributions sont auto-similaires. 157

Figure IV-17 : Etude fondamentale de la densification de l'HA stœchiométrique sous atmosphères contrôlées par méthode de Dorn. (A) Courbes dilatométriques de pastilles Ø6 de HA_f sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**) obtenues par succession de plateaux isothermes de 30 min de 900 °C à 1125 °C, séparés par un incrément de température de 25 °C. (B) Dérivées des signaux dilatométriques globaux. (C) Détail de l'identification de la valeur du coefficient n à 1000 °C : évolution du logarithme népérien de la vitesse en fonction du logarithme népérien du temps sur un plateau isotherme. (D) Valeur du coefficient n caractéristique du mécanisme prépondérant de la densification, identifiée sur chaque plateau isotherme. 160

Figure IV-18 : Etude fondamentale du grossissement granulaire de l'HA stœchiométrique sous atmosphères contrôlées par suivi de la cinétique de grossissement granulaire. Evolution de la taille moyenne des grains en surface de pastilles Ø13 de HA_f avec le temps de palier à 1120 °C sous He sec (**gris**), à 1200 °C sous CO_2 sec (**rouge**) et à 1150 °C sous CO_2 humide (**orange**). Une régression de type $y = ax^b$ est calculée sur chaque jeu de données. 164

Figure IV-19 : Représentation schématique de l'influence de l'atmosphère (de gauche à droite : He sec, CO_2 sec et CO_2 humide) sur le mécanisme de grossissement granulaire de l'HA stœchiométrique au cours du stade final du frittage. 166

Figure IV-20 : Caractérisation physico-chimique des poudres OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f. (A) Diffractogrammes. (B) Spectres IR dans le domaine 3600 – 3550 cm^{-1}, 1650 – 1350 cm^{-1}, 1200 – 900 cm^{-1} et 700 – 400 cm^{-1}. (C) ATG sous He sec de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Les signaux TG sont tarés à 600 °C et ont été corrigés de sorte à s'affranchir de la contribution du départ des pollutions de la poudre à la perte de masse enregistrée..... 169

Figure IV-21 : Evolutions physico-chimiques des poudres OHA_f, C_AHA1_f et C_aHA2_f sous He sec. Représentation schématique des échanges ioniques en jeu en fonction de la température appliquée. 172

Figure IV-22 : Evolutions physico-chimiques des poudres HA_f, OHA_f, C_AHA1_f et C_aHA2_f sous CO_2 sec et CO_2 humide. ATG de OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f au cours d'une rampe de montée en température de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min sous (A) CO_2 sec et (B) CO_2 humide. Les signaux TG sont tarés à 600 °C. Représentations schématiques des échanges ioniques en jeu en fonction de la température appliquée et de la composition de l'atmosphère : (C) CO_2 sec et (D) CO_2 humide. 173

Figure IV-23 : Comportement thermique de pastilles Ø6 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous (A) He sec, (B) CO_2 sec et (C) CO_2 humide. ATG de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Les signaux TG sont tarés à 600 °C..... 174

Figure IV-24 : Analyse dilatométrique de pastilles Ø6 en HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous atmosphères contrôlées. Evolution du retrait linéaire (en haut) et de la vitesse de retrait (en bas) avec la température de l'ambiante à 1400 °C à 5 °/min sous (A) He sec, (B) CO_2 sec et (C) CO_2 humide. En début de frittage, les poudres ont une surface spécifique équivalente de 15 m^2/g et les pastilles un taux de densification de 55%. 175

Figure IV-25 : Evolution de la densité (d) et du taux de densification (D%) de pastilles Ø6 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f au cours d'une rampe de montée en température de l'ambiante à 1300 °C à 5 °C/min sous (A)-(D) He sec, (B)-(E) CO_2 sec et (C)-(F)CO_2 humide. La limite de 92 % de densification, matérialisant théoriquement la fermeture de porosité, est également tracée. 177

Figure IV-26 : Taux de densification (en %) de pastilles Ø13 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f après frittage de 2 h à 1000 °C sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide (moyenne ± intervalle de confiance à 95% sur 3 pastilles Ø13). . 178

Figure IV-27 : Evolution de la microstructure de surface de pastilles en fonction de la composition initiale des sites A après frittage sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. (A) Micrographies de surface de pastilles Ø13 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f après frittage à 1000 °C pendant 2 h. (B) Micrographies de faciès de rupture de pastilles Ø6 après frittage à 1300 °C. 180

Figure IV-28 : Distributions granulaires cumulées en coordonnées réduites en surfaces de pastilles Ø13 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f frittées à 1000 °C pendant 2 h sous (A) He sec, (B) CO_2 sec et (C) CO_2 humide (G: taille de grain ; G_m : taille de grain moyenne). Les distributions sont auto-similaires. 182

Tableau I-1 : Bandes IR caractéristiques de l'HA stœchiométrique et des vibrations moléculaires associées dans le domaine spectral 400 – 4000 cm^{-1} (source : [122]). 15

Tableau I-2 : Données bibliographiques non exhaustives portant sur la stabilité thermique de l'HA sous atmosphères contrôlées (température de décomposition, atmosphère, phases détectées après décomposition, techniques de caractérisation utilisées, matériau de départ et référence bibliographique). N.R. : informations non renseignées dans les références citées. 22

Tableau I-3 : Bandes IR caractéristiques des vibrations des ions carbonate de type A (**noir**) et de type B (**vert**) dans un environnement apatitique (source : [184]). 25

Tableau I-4 : Techniques de caractérisation de la composition des sites A d'une O_xHA (source : [19,192]). 29

Tableau II-1 : Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de cinétique réactionnelle 60

Tableau II-2 : Loi cinétique identifiée et valeur des temps caractéristiques permettant de décrire la cinétique des échanges ioniques entre les sites A des échantillons de référence sHA, OHA_1 et OHA_2^c et une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 sec) à 900 °C, 950 °C et 1000 °C. 61

Tableau II-3 : Loi cinétique identifiée et valeur des temps caractéristiques permettant de décrire la cinétique des échanges ioniques entre les sites A des échantillons de référence sHA, OHA_1 et OHA_2^c et une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 humide) à 950 °C. 63

Tableau III-1 : Composition et dénomination des atmosphères utilisées pour l'étude de stabilité thermique ... 71

Tableau III-2 : Données expérimentales acquises à 950 °C, 1050 °C et 1150 °C pour la détermination de la constante d'équilibre liée à la carbonatation des sites A. 77

Tableau III-3 : Comparaison de la limite de stabilité thermique de l'HA obtenue expérimentalement et numériquement, en fonction de l'atmosphère de traitement thermique. 86

Tableau III-4 : Données bibliographiques non exhaustives portant sur la stabilité thermique des C_bHA sous atmosphère contrôlée (température de décomposition, atmosphère, phases détectées après décomposition, techniques de caractérisation utilisées, matériau de départ et référence bibliographique). N.R. : informations non renseignées dans les références citées. 91

Tableau III-5 : Température de décomposition de $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$ et $C_{0,8}HA$ sous He sec identifiées par ATG. 95

Tableau III-6 : Comparaison des températures de décomposition de différentes C_bHA prédites par le modèle de J-P. Lafon (source : [148]) et celles identifiées expérimentalement par FTIR pour différentes pressions partielles en CO_2. 97

Tableau III-7 : Données expérimentales acquises dans le présent travail pour la détermination de la constante d'équilibre liée à la décarbonatation en sites B selon le modèle de J-P. Lafon. 100

Tableau III-8 : Température de décomposition de différentes C_bHA sous différentes pressions partielles en CO_2. Données calculées à partir du modèle de J-P. Lafon, avec la constante de décarbonatation des sites B identifiée au cours de son propre travail (eq.III.42) (source : [148]) et celle identifiée au cours de ce travail (eq.III.41). . 102

Tableau III-9 : Données expérimentales acquises dans le présent travail pour la détermination de la constante d'équilibre liée à la décarbonatation en sites B selon le modèle 1. 105

Tableau III-10 : Confrontation de la réalité expérimentale et du modèle 1. Prise de masse expérimentale et théorique liée aux échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et une atmosphère composée de 101,28 kPa de CO_2 et 0,02 kPa de H_2O à 950 °C. La prise de masse théorique est calculée à partir de la composition de la $C_{a/b}O_xHA$ à l'équilibre thermodynamique dans les conditions expérimentales appliquées, d'après le modèle 1, en supposant qu'aucune décomposition n'est intervenue au cours du traitement thermique. 113

Tableau III-11 : Définition des paires de sites A possibles dans le cas d'une $C_{a/b}O_xHA$ et leur réactivité. 117

Tableau III-12 : Confrontation de la réalité expérimentale et du modèle 2. Prise de masse expérimentale et théorique liée aux échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et une atmosphère composée de 101,28 kPa de CO_2 et 0,02 kPa de H_2O à 950 °C. La prise de masse théorique est calculée à partir de la composition de la $C_{a/b}O_xHA$ à l'équilibre thermodynamique dans les conditions expérimentales appliquées, d'après le modèle 2, en supposant qu'aucune décomposition ne soit intervenue au cours du traitement thermique. 119

Tableau III-13 : Données expérimentales acquises dans le présent travail pour la détermination de la constante d'équilibre liée à la décarbonatation en sites B selon le modèle 2. 121

Tableau IV-1 : Composition et dénomination des atmosphères utilisées pour l'étude de frittage 137

Tableau IV-2 : Données numériques issues de la caractérisation physico-chimique de la poudre HA_f : composition, paramètres de maille, densité théorique, et surface spécifique. 139

Tableau IV-3 : Caractéristiques géométriques (masse, diamètre, épaisseur), densité et taux de densification des pastilles Ø6 et Ø13 en HA_f crues (moyenne ± écart-type sur 12 pastilles Ø6 et 42 pastilles Ø13) 143

Tableau IV-4 : Coefficient d'anisotropie α de pastilles Ø6 de HA_f en fonction de l'atmosphère d'étude. 151

Tableau IV-5 : Evaluation du taux de densification, de porosité ouverte et de porosité fermée de pastilles Ø13 de HA_f après un frittage de 2 h à 1000 °C et 1200 °C sous He sec, CO_2 sec, CO_2 humide et He humide (moyenne ± intervalle de confiance à 95% sur 3 pastilles Ø13). (*) : valeurs aberrantes. Celles-ci, observées exclusivement sous CO_2 humide, sont attribuées à la difficulté de prédire la composition de l'HA sous atmosphère humide (cf. section III.1.1.2c). N.A. : non applicable 154

Tableau IV-6 : Analyse de la microstructure en surface de pastilles Ø13 de HA_f frittées à 1000 °C et 1200 °C pendant 2 h sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Taille de grains, taille de pores et densité de pores en surface (moyenne ± écart-type, le nombre de particules analysées étant précisé directement dans le tableau). 156

Tableau IV-7 : Identification du mécanisme prépondérant de la densification de l'HA stœchiométrique sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Valeur du coefficient n caractéristique du mécanisme, évalué par méthode de Dorn appliquée sur pastilles Ø6 de HA_f (moyenne ± écart-type, le nombre de données utilisées est précisé directement dans le tableau). 160

Tableau IV-8 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a) de la densification de l'HA stœchiométrique sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide, par méthode de Dorn appliquée sur pastilles Ø6 de HA_f. Valeur de E_a identifiée (moyenne ± écart-type, le nombre de données utilisées est précisé directement dans le tableau). Pour comparaison, valeur de E_a sous air relevée dans la littérature. 162

Tableau IV-9 : Valeurs de l'exposant m de la relation $\mathrm{Gm} - \mathrm{G0m} = \mathrm{kGt}$ en fonction du mécanisme de grossissement granulaire (source : [252]) 163

Tableau IV-10 : Données numériques issues de la caractérisation physico-chimique des poudres HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f : pourcentage massique en carbone, composition des sites A, paramètres de maille, densité théorique, et surface spécifique. N.A. : non applicable. 170

Tableau IV-11 : Taux de densification (en %) des pastilles Ø6 et Ø13 en HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f crues (moyenne ± écart-type sur 12 pastilles Ø6 et 42 pastilles Ø13). 174

Tableau IV-12 : Retraits linéaires (LS) enregistrés en fin de dilatométrie pour des pastilles Ø6 en HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. 176

Tableau IV-13 : Coefficient d'anisotropie α de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f en fonction de l'atmosphère de frittage. 177

Tableau IV-14 : Analyse de la microstructure en surface de pastilles Ø13 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f frittées à 1000 °C pendant 2 h sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Taille de grains en surface (moyenne ± écart-type, le nombre de particules analysées étant précisé directement dans le tableau). 179

Tableau IV-15 : Identification du mécanisme prépondérant de la densification de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Valeur du coefficient n caractéristique du mécanisme, évaluée par méthode de Dorn appliquée sur pastilles Ø6 (moyenne ± écart-type, le nombre de données utilisées est précisé directement dans le tableau). (*) données non conclusives..... 182

Tableau IV-16 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a) de la densification de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide par méthode de Dorn appliquée sur pastilles Ø6. Valeur de E_a identifiée (moyenne ± écart-type, le nombre de données utilisées est précisé directement dans le tableau)..... 183

Nomenclature des phases

CaP	Phosphates de calcium (nom générique)
HA	Hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
O_xHA	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique
OA	Oxyapatite phosphocalcique $Ca_{10}(PO_4)_6O$
CHA	Hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée
C_aHA	Hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites A (*i.e.*, en sites hydroxyde)
C_aO_xHA	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites A
C_bHA	Hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites B (*i.e.*, en sites phosphate)
C_bO_xHA	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites B
C_bOA	Oxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites B
$C_{a/b}HA$	Hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites A et en sites B
$C_{a/b}O_xHA$	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites A et en sites B
TCP	Phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$
TTCP	Phosphate tétracalcique $Ca_4(PO_4)_2O$
BCP	Biphasic Calcium Phosphate (mélange biphasé de phosphate tricalcique et d'hydroxyapatite phosphocalcique)

Nomenclature des échantillons

sHA	Hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique Calcination : 950 °C – 5 h – mélange 73 kPa d'Ar et 28 kPa de H_2O
OHA_1	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique Calcination : 950 °C – 5 h – He sec
OHA_1^c	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique Calcination : 1150 °C – 2 h – He sec Recuit : 950 °C – 20 h – He sec
OHA_2^c	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique Calcination : 1150 °C – 2 h – He sec
C-sHA C-OHA_1 C-OHA_1^c C-OHA_2^c	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites A Recuit des poudres sHA – OHA_1 – OHA_1^c – OHA_2^c : 950 °C – 5 h – CO_2 sec
$C_{0,2}HA$ $C_{0,4}HA$ $C_{0,6}HA$ $C_{0,8}HA$	Hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites B avec b = 0,2 – 0,4 – 0,6 – 0,8 Calcination : 550 °C – 10 h - air
HA_f	Hydroxyapatite stœchiométrique phosphocalcique Calcination : 800 °C – 5 h – mélange 73 kPa d'Ar et 28 kPa de H_2O
OHA_f	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique Calcination : 800 °C – 5 h – He sec
C_aHA1_f	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites A Calcination : 800 °C – 5 h – mélange de 99,3 kPa de CO_2 et 2 kPa de H_2O
C_aHA2_f	Oxy-hydroxyapatite phosphocalcique carbonatée en sites A Calcination : 800 °C – 5 h – CO_2 sec

Notations

Sont répertoriées dans cette rubrique les principales notations utilisées et communes aux différents chapitres de ce manuscrit.

$I_j^{\times}$	espèce i située en site j charge structurelle du site = 0
I_j'	espèce i située en site j charge structurelle du site = -1
I_j°	espèce i située en site i charge structurelle du site = +1
V_j	lacune en site j
n_j	quantité de site j, en mole par mole d'apatite (le terme « quantité de » est un abus de langage qui sera utilisé dans la suite du manuscrit pour simplifier le discours)
$X_{I_j^{\times}}$	fraction molaire de l'espèce i en site j par définition, $X_{I_j^{\times}}$ est lié à la quantité de matière de l'espèce i en site j ($n_{I_j^{\times}}$) via la relation $X_{I_j^{\times}} = n_{I_j^{\times}}/n_j$
$[I_j^{\times}]$	concentration de l'espèce chimique i en site j en supposant le volume d'une mole d'apatite (V_M) constant quelle que soit la composition de l'apatite, il vient $[I_j^{\times}] = n_j X_{I_j^{\times}} / V_M$
M_i	masse molaire de l'espèce i
P_i	pression partielle de l'espèce gazeuse i dans l'atmosphère de traitement thermique, en kPa
T	température, en °C
R	constante des gaz parfaits : 8,314 J/mol/K
x	quantité d'ions oxygène en sites A, en mole par mole d'apatite correspond également à la quantité de lacunes en sites A, en mole par mole d'apatite
a	quantité d'ions carbonate en sites A, en mole par mole d'apatite
b	quantité d'ions carbonate en sites B, en mole par mole d'apatite
$K°_1$	constante d'équilibre thermodynamique liée à la déshydratation des sites A
$K°_2$	constante d'équilibre thermodynamique liée à la carbonatation des sites A

INTRODUCTION GENERALE

Les défauts osseux représentent aujourd'hui encore une problématique clinique majeure, mais aucune solution thérapeutique actuelle n'est pleinement satisfaisante. Si les greffes de tissus osseux sont désormais courantes pour réparer un os, cette stratégie présente des limites. La recherche s'est donc attachée à développer des matériaux synthétiques. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) et le phosphate tricalcique β (β-TCP, $Ca_3(PO_4)_2$), les deux matériaux synthétiques les plus couramment utilisés pour le comblement osseux restent incapables de promouvoir une revascularisation et une formation osseuse rapides au sein de défauts de plus de 3 cm. Par ailleurs, ces matériaux ne présentent pas de propriétés de biodégradation pleinement adaptées au milieu physiologique.

Parmi les différentes stratégies envisagées pour améliorer les propriétés biologiques de ces substituts osseux, l'une des méthodes consiste à modifier leur composition chimique. Par exemple, l'incorporation d'ions carbonate dans la structure de l'HA conduit à des matériaux dont la cinétique et le taux de biodégradation sont amplifiés et directement contrôlés par la quantité d'ions carbonate en substitution. Cette propriété permet d'envisager des substituts osseux personnalisés, dont les propriétés biologiques seraient spécifiques au site implantatoire. La commercialisation de céramiques techniques implantables en hydroxyapatite carbonatée (CHA) reste cependant freinée par un procédé d'élaboration encore mal maîtrisé.

La fabrication de céramiques implantables nécessite, par définition, un traitement thermique à haute température, appelé frittage, permettant la consolidation du matériau. Dans le cas des apatites phosphocalciques, carbonatées ou non, ce traitement thermique met en jeu des réactions solide/gaz non triviales entre les sites cristallographiques occupés par des ions hydroxyde et l'atmosphère. Ces réactions impactent inévitablement la composition chimique de l'apatite, mais également l'architecture de la pièce finale.

Dans le cas des CHA, l'atmosphère de traitement thermique est nécessairement riche en CO_2. Le manque de connaissances fondamentales sur les échanges ioniques entre une telle atmosphère et la structure apatitique, couplé à une absence de méthode rigoureuse de caractérisation de la composition des sites A, entrave la production de céramiques standardisées et personnalisées, pourtant requises pour une évaluation rigoureuse du potentiel biologique des CHA.

Cette thèse s'intéresse donc à caractériser (du point de vue thermodynamique et cinétique) ces réactions solide/gaz afin de maîtriser leur impact sur la stabilité thermique et sur les mouvements de matière intervenants au cours du frittage des apatites carbonatées.

La synthèse bibliographique, sur laquelle s'ouvre ce manuscrit, s'attache à présenter les problématiques cliniques liées au comblement de défauts osseux et les difficultés inhérentes à l'élaboration de substituts osseux personnalisés en CHA. À cet effet, les résultats des travaux précédents portant sur les propriétés physico-chimiques et sur la stabilité thermique des apatites phosphocalciques carbonatées sont résumés, apportant ainsi les informations essentielles à la bonne compréhension du manuscrit.

Le deuxième chapitre traite des transformations physico-chimiques de l'apatite sous atmosphère riche en CO_2. Une attention particulière a été portée au développement d'une méthode rigoureuse de caractérisation de la composition des sites A des apatites, prérequis essentiel au suivi de ces transformations physico-chimiques.

Le troisième chapitre compile plusieurs modèles thermodynamiques mis au point pour prédire la température de décomposition et la composition finale d'une pièce en apatite phosphocalcique carbonatée après traitement thermique sous atmosphère contrôlée.

Enfin, le dernier chapitre met en évidence l'influence de ces réactions solide/gaz sur les mouvements de matière à l'origine de la consolidation des pièces céramiques.

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Besoins et problématiques liés à l'élaboration de substituts osseux à base d'hydroxyapatite carbonatée

I.1 Le comblement osseux

L'os est un organe vivant et dynamique, en perpétuel renouvellement. Ce remodelage constant, associé à une organisation structurelle multi-échelle, qui intègre une grande variété de tissus biologiques, lui permet d'assurer une multitude de fonctions essentielles pour l'organisme.

I.1.1 Physiologie de l'os

Le tissu osseux correspond à un tissu conjonctif spécialisé. Par définition, il est constitué de cellules spécifiques, dispersées dans une matrice extracellulaire. Cette dernière présente l'originalité d'être un matériau composite, comportant à la fois une partie organique et une partie minéralisée rigide [1].

I.1.1.1 Le tissu osseux

La matrice organique est constituée à 90 % de fibres de collagène de type I et à 10 % de protéines non collagéniques, telles que l'ostéocalcine [2,3] ou des facteurs biochimiques impliqués dans la croissance osseuse [4]. Ces fibres sont organisées en une triple hélice sur lesquels des cristaux de phosphate de calcium s'apparentant à de l'hydroxyapatite (HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) viennent se déposer [1,5,6]. Cet auto-assemblage extracellulaire s'organise sur différentes échelles pour former l'os mature [5] (Figure I-1).

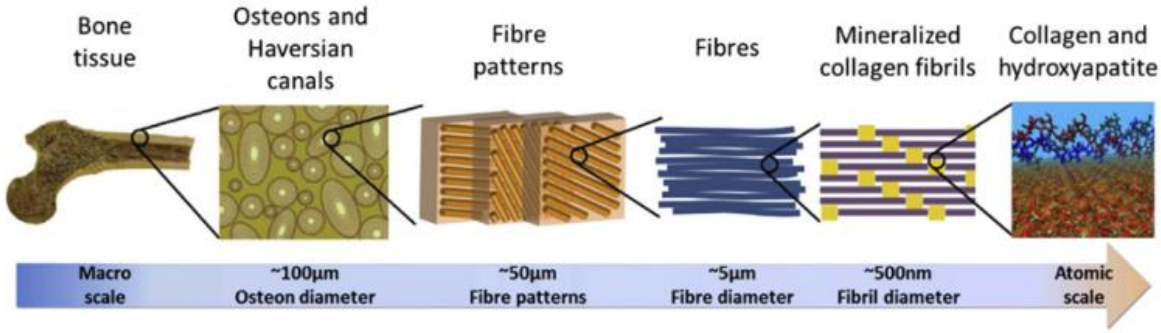


Figure I-1 : Structure multi-échelle du tissu osseux, de l'échelle macroscopique (gauche) correspondant au squelette, à l'échelle nanométrique (droite) du collagène et de l'HA (source : [7]).

L'os est un tissu dynamique en constante évolution, qui peut grandir ou se réparer grâce au mécanisme de remodelage osseux [8,9]. Celui-ci consiste en une élimination quotidienne de petites quantités de minéral osseux (résorption) et un dépôt égal d'un néo-tissu minéralisé (formation) [8,9]. L'équilibre entre ces deux activités détermine si l'os est formé, maintenu ou perdu.

Ce processus est contrôlé par l'activité des cellules osseuses : ostéoclastes, ostéoblastes, ostéocytes. Les ostéoclastes sont les cellules osseuses spécifiques de la phase de résorption [10] et dérivent de monocytes issus de cellules souches hématopoïétiques provenant de la moelle osseuse. Ces cellules sont dotées de canaux ioniques transmembranaires capables de pomper les protons dans l'espace extracellulaire. Cette spécificité leur permet d'abaisser le pH de leur microenvironnement, entraînant une dissolution du minéral osseux par attaque acide. En parallèle, la matrice organique est détruite par attaque enzymatique [11] (❶, Figure I-2). Après formation de la lacune de résorption, les ostéoclastes meurent par apoptose en libérant des signaux biochimiques qui permettent le recrutement de macrophages et de cellules pré-ostéoblastiques issues de cellules souches mésenchymateuses (appelées aussi cellules stromales) sur le site (phase d'inversion : ❷, Figure I-2).

Les macrophages préparent au comblement de la lacune et envoient des signaux biochimiques pour induire la différenciation des cellules pré-ostéoblastiques en ostéoblastes. Ces derniers, par un mécanisme encore mal caractérisé, apposent la matrice collagénique (❸, Figure I-2), appelée tissu ostéoïde, qui constitue un échafaudage pour la minéralisation. La minéralisation du tissu ostéoïde s'opère ensuite par précipitation de cristaux d'apatite entre les fibres de collagène (❹, Figure I-2) [9,12]. Cette phase de formation complétée, les ostéoblastes peuvent soit (i) mourir par apoptose, (ii) devenir des cellules bordantes à la surface de l'ostéoïde ou encore (iii) se laisser emmurer dans la matrice osseuse et devenir des ostéocytes.

Les ostéocytes possèdent des prolongements cytoplasmiques qui cheminent à travers un réseau de canalicules, creusé dans la matrice osseuse et baigné de liquide extracellulaire. Ce réseau permet de relier les ostéocytes entre eux, mais également de les relier aux cellules à la surface de l'ostéoïde. Les ostéocytes assurent ainsi la communication entre le cœur de la matrice osseuse et la surface en émettant une multitude de molécules de signalisation et coordonnent l'activité de chaque cellule pour assurer un renouvellement constant du tissu osseux [13]. Particulièrement sensibles aux variations de contraintes mécaniques, ces ostéocytes s'assurent que ce tissu osseux soit adapté au mode de vie et à l'activité physique de l'individu : plus les stimuli mécaniques extérieurs sont importants et plus l'activité ostéoblastique et ostéoclastique s'appliquera à produire un os résistant [14,15].

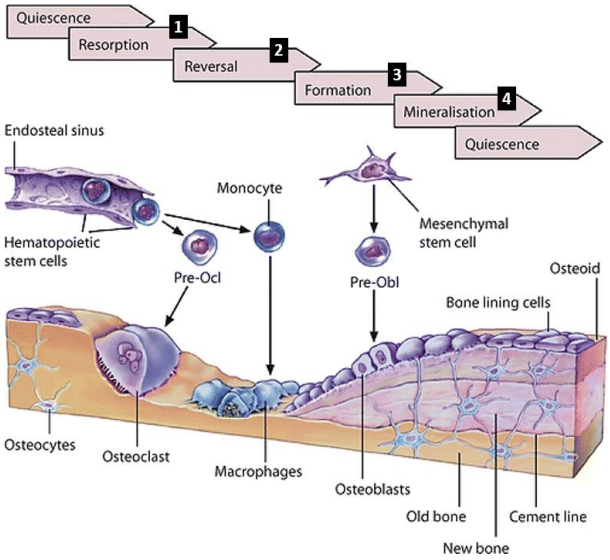


Figure I-2 : Représentation schématique d'un cycle de remodelage osseux (source : [16]).

En parallèle du remodelage osseux, la composition chimique des cristaux d'apatites est constamment modifiée par absorption de minéraux circulants (*e.g.*, Na, Mg, Sr, Cl). Les apatites sont connues pour leur capacité d'échangeur d'ions sur leurs différents sites cristallographiques [17,18]. Ces échanges s'effectuent par un mécanisme de dissolution / reprécipitation et sont fonction des constantes biologiques du milieu dans lequel baigne le tissu osseux. Il est donc délicat de proposer une formule exacte de l'os compte tenu des différents éléments substitués, dont les concentrations varient en fonction de la localisation de l'os, du sexe, de l'âge, du métabolisme et de l'activité de l'individu [19,20]. Cependant, une formule approchée correspondant à (eq.I.1) peut être proposée, en tenant compte de la présence d'ions carbonate qui constituent la substitution la plus récurrente (3 à 8 % en masse), avec

V_x représentant une lacune en site x, nécessaire pour la conservation de l'électroneutralité du composé [21–23].

(eq.I.1) $$Ca_{8,3}(V_{Ca})_{0,7}(PO_4)_{4,3}(HPO_4, CO_3)_{1,7}(OH, CO_3)_{0,3}(V_{OH})_{1,7}$$

La composition de l'os, son organisation structurelle multi-échelle spécifique, et le mécanisme de remodelage, permettent au tissu osseux d'assurer une multitude de fonctions essentielles pour l'organisme (*e.g.*, soutien mécanique, protection des organes internes de chocs extérieurs, régulation homéostatique, détoxification de l'organisme, mais aussi fonctions endocrine et métabolique [24,25]). Le tissu osseux étant un acteur fondamental du bon fonctionnement de l'organisme, toute perte de substance osseuse diminue considérablement la qualité de vie de l'individu. C'est pourquoi l'os présente une aptitude particulière à s'auto-régénérer dès que son intégrité est menacée.

I.1.1.2 La régénération osseuse

Suite à un dommage osseux (*e.g.*, traumatisme d'origine accidentelle : fractures avec ou sans non-unions ; traumatisme d'origine chirurgicale : orthopédie, résection tumorale), un processus biologique naturel de réparation s'enclenche [8,26]. La perte de substance osseuse active un processus inflammatoire (❶, Figure I-3) et la formation d'un hématome, permettant l'apport des molécules et des cellules essentielles à la régénération naturelle (*e.g.*, mobilisation des cellules mésenchymateuses, recrutement de facteurs de croissance angiogénique [27,28]). Par la suite, un cal mou et fibreux (❷, Figure I-3) est créé pour assurer la cohésion du site et permettre une revascularisation à la jointure. La régénération se poursuit par une minéralisation du cal osseux (❸, Figure I-3) par activité ostéoblastique. En fin de processus, le remodelage osseux permet de retrouver la structure d'origine de l'os (❹, Figure I-3).

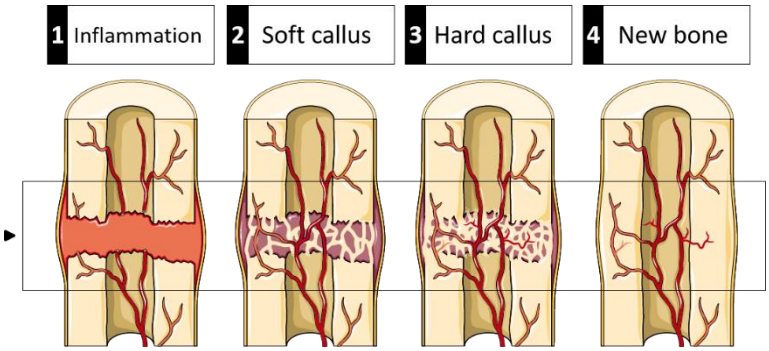


Figure I-3 : Représentation schématique du processus de régénération naturelle (source : Servier Medical Art)

Néanmoins, il arrive que ce processus de régénération naturelle ne se mette pas en place correctement. La capacité de l'os à se réparer est directement liée à la taille du défaut : plus celle-ci augmente, et plus les mécanismes spontanés de la régénération osseuse peinent à rétablir l'intégrité de l'os. Typiquement, des défauts osseux de plus de 10 mm chez l'homme ne sont pas propices à une régénération spontanée [29]. Ce processus devient même impossible à partir d'une certaine taille de défaut osseux : on parle alors de défaut osseux de taille critique. Celui-ci se définit comme « le plus petit défaut osseux qui ne guérit pas spontanément » ou encore « présentant moins de 10 % de régénération osseuse au cours de la vie entière de l'individu » [30].

Pour ces cas cliniques, un manque de signaux biochimiques osseux et vasculaires, et un manque de cellules ostéoprogénitrices et endothéliales au sein du défaut, pourraient être la cause de l'échec de du processus de régénération naturelle [31]. Les cellules restent proches des berges osseuses et renforcer les propriétés mécaniques de l'os naturel devient une priorité, au dépend de la régénération du défaut osseux [32]. A terme, le tissu cicatriciel est remplacé par un tissu fibreux qui empêche la fabrication d'un tissu minéralisé ultérieurement [33,34]. Tous ces phénomènes restent, aujourd'hui encore, mal maîtrisés.

I.1.2 Les traitements thérapeutiques des défauts osseux

Les limites de la régénération naturelle rendent nécessaire un traitement thérapeutique des défauts osseux. La stratégie employée est dépendante du cas clinique, en particulier, de la taille du défaut. Pour des fractures simples, le processus biologique est généralement suffisamment efficace pour que l'intervention humaine se limite à un réalignement et à une immobilisation du membre fracturé. Pour des défauts osseux plus importants, une chirurgie réparatrice, consistant à combler le défaut par un matériau capable d'aider l'organisme à s'auto-régénérer, est requise. Comme nous le verrons dans la suite, cette solution thérapeutique convient parfaitement pour le soin des petits défauts osseux (cf. section I.1.2.1). Lorsque le défaut osseux devient trop grand, typiquement pour des défauts osseux dont la longueur excède deux fois le diamètre de l'os concerné (*e.g.*, un défaut de 6 cm au niveau de l'humérus ; de 5 cm pour le fémur ou le tibia ; de 3 cm seulement pour l'avant-bras [8,35,36]), aucune solution thérapeutique viable n'existe encore.

I.1.2.1 Les petits défauts : intérêt et limites des solutions thérapeutiques actuelles

La régénération des défauts osseux de petite taille est relativement aisée, et peut être guidée et accélérée par un matériau de comblement. Celui-ci sert de support privilégié à la formation osseuse et permet d'assurer le transfert de charges nécessaire pour rétablir la fonction mécanique. Plus de 2 millions de greffes osseuses sont pratiquées dans le monde par an [37] et ce chiffre ne cesse de croître, notamment à cause des modes de vie actuels (*e.g.*, démocratisation des sports à hauts risques, sédentarité, obésité) et de l'allongement de l'espérance de vie.

Les substituts osseux utilisés actuellement sont des tissus naturels, d'origine humaine ou animale, ou encore des matériaux synthétiques [7,38]. Parmi les tissus naturels, trois catégories se distinguent :

- Les autogreffes, qui consistent en un prélèvement osseux du patient sur un autre site anatomique que le défaut osseux à combler. Ce type de greffe est considéré comme matériau de comblement idéal (« *gold standard* ») car contient tout le cocktail de protéines et de facteurs de croissance du patient nécessaire au recrutement des cellules non différenciées et à leur différenciation en cellules osseuses matures capable d'enclencher l'ostéoclastogénèse (on parle alors de propriétés ostéoinductives). Mais cette solution s'accompagne de nombreuses complications (*e.g.*, douleurs sur le site anatomique de prélèvement, augmentation du risque d'infection et de morbidité, problème de disponibilité, procédures compliquées et agressives [39–41]).
- Les allogreffes, qui correspondent à un tissu osseux prélevé chez un autre individu de la même espèce [42]. Considérée comme la meilleure alternative à l'autogreffe, l'allogreffe est cependant confrontée aux mêmes problématiques (*e.g.,* morbidité) ; à cela s'ajoute des problèmes de rejet immunitaire, particulièrement douloureux pour le receveur [43], et un défaut de propriétés ostéoinductives.

- Les xénogreffes, pour lesquelles le tissu osseux est prélevé chez un individu d'une autre espèce (*e.g.* tissu d'origine bovine, corail), sont moins efficaces et souvent moins bien acceptées que les deux solutions précédentes et de nombreux cas de rejet, d'infection et de contamination sont rencontrés (*e.g.*, encéphalopathie spongiforme bovine) [44].

Une problématique commune à ces différentes solutions réside également dans la grande inhomogénéité en termes de chimie et de microstructure du greffon, qui peut conduire à une formation osseuse mal contrôlée. Des matériaux synthétiques, de forme et de chimie standardisées, potentiellement à façon, ont été développés pour pallier ces différentes problématiques. Cette catégorie regroupe aussi bien des métaux, des polymères résorbables, des bioverres, ou encore des phosphates de calcium (CaP).

Les matériaux utilisés en chirurgie réparatrice sont majoritairement des CaP : l'HA, le phosphate tricalcique β (β-TCP, $Ca_3(PO_4)_2$) et un mélange de ces 2 phases appelé phosphate de calcium biphasique (BCP pour *Biphasic Calcium Phosphate*) [45]. Leur forte similarité avec la phase minérale du tissu osseux (*e.g.*, rigidité, composition) leur permet, d'une part, de former rapidement une interface fonctionnelle avec le tissu naturel environnant [46] et, d'autre part, de ne pas induire de réponse immunitaire (biocompatibilité) [47]. Ces matériaux présentent également une bonne capacité à supporter le développement osseux en permettant la migration et l'adhésion cellulaire au cœur de leur architecture (propriétés ostéoconductives). Par ailleurs, ils tendent à disparaître progressivement par résorption ostéoclastique et/ou par dissolution chimique et leurs produits de dégradation sont naturellement métabolisés par les cellules.

Leurs propriétés de biodégradation sont également variables selon la chimie. L'HA est très peu résorbable [48] et sa vitesse de dissolution est très faible (60 mg/m²/jour *in vivo*) par rapport à celle de l'os naturel (400 mg/m²/jour) [49]. Au contraire, il est généralement admis que le β-TCP est à peine plus résorbable que l'HA [50] et se dissout très vite (520 mg/m²/jour *in vivo*) [49]. Toutefois, la vitesse de dégradation du β-TCP reste discutée encore aujourd'hui, comme le rappelle la revue de M. Bohner *et al.* parue en 2020 [51]. Suite à ces observations, le BCP a été développé dans l'objectif de proposer un matériau avec une solubilité intermédiaire entre celle du β-TCP et celle de l'HA, et modulable, qui puisse être patient-spécifique [52,53].

Dans les faits, aucune de ces solutions ne présente de propriétés de biodégradabilité adaptées à la repousse osseuse. La lente dégradation de l'HA entraîne des problèmes de rupture à long terme par fatigue de l'implant. Au contraire, la dégradation rapide du β-TCP engendre une diminution de la résorption ostéoclastique [54,55] et le déclenchement d'une inflammation locale potentiellement délétère [56,57]. Quant au BCP, il présente en réalité une solubilité différentielle et inhomogène [58], les phases HA et β-TCP conservant le produit de solubilité qui leur est propre. Ainsi, après implantation d'un implant en BCP, la phase β-TCP se dégrade rapidement, avec, pour première conséquence, une libération de particules d'HA dans le milieu biologique [59] pouvant engendrer une réaction inflammatoire [57,60]. Seule la phase HA subsiste au niveau du défaut osseux, ce qui ralentit la vitesse d'apposition de l'os naturel [61,62]. A terme, le tissu osseux n'est pas intégralement remplacé : le défaut osseux est progressivement remplacé par un composite tissu naturel-HA dont la stabilité mécanique est remise en cause dans les travaux de Weiss *et al.* [63].

Outre des propriétés de biodégradation peu satisfaisantes, les CaP présentent également l'inconvénient de présenter de faibles propriétés mécaniques. Bien qu'il soit possible de les ajuster en travaillant sur la microstructure des pièces (*e.g.*, taille des grains, porosité [64]), elles restent largement

inférieures à celles de l'os naturel [45], ce qui restreint l'emploi de ces substituts osseux au comblement de défauts osseux de quelques centimètres. L'échec des implants actuels pour le comblement de défauts osseux de plus grande dimension peut également être attribué à la capacité limitée des CaP à accompagner le développement d'un nouveau tissu au cœur de l'implant. Si, dans le cas de défauts osseux de dimensions inférieures à 3 cm, leurs propriétés ostéoconductives suffisent à la régénération totale de l'os [65], celles-ci deviennent insuffisantes pour des défauts osseux de plus grande dimension. Un tissu fibreux d'encapsulation se forme à l'intérieur de l'implant et empêche la fabrication d'un tissu minéralisé [66,67]. Les CaP présentent également un défaut de propriétés ostéoinductives [46], ce qui ne leur permet pas de stimuler correctement la formation osseuse, et un défaut de propriétés angiogéniques, *i.e.*, une incapacité à promouvoir une revascularisation suffisante du site endommagé [67,68]. Dans le cas des grands défauts osseux, la revascularisation est ralentie au point d'empêcher l'arrivée des cellules ostéocompétentes et d'entraîner une ischémie locale au cœur de la pièce. L'apport en dioxygène et en nutriment est alors insuffisant pour assurer la viabilité des cellules ostéoformatrices éloignées de plus de 200 µm des vaisseaux sanguins [69–71].

De nouvelles solutions thérapeutiques sont donc nécessaires, tant pour le soin des petits défauts osseux (amélioration des propriétés des CaP déjà disponibles) que pour le soin des grands défauts osseux, pour lesquels aucune solution n'existe encore.

I.1.2.2 Stratégie pour le soin des grands défauts osseux

Les dernières années ont été marquées par l'émergence de l'ingénierie tissulaire qui, appliquée au tissu osseux, constitue une nouvelle démarche prometteuse pour la prise en charge thérapeutique des grands défauts osseux.

a. Principes de l'ingénierie tissulaire

L'ingénierie tissulaire est une discipline récente (début dans les années 1985 avec Y.C. Fung [72]) qui s'appuie sur des connaissances multidisciplinaires (*e.g.*, biologie, ingénierie, science des matériaux) pour proposer des produits basés sur un tryptique : un matériau servant d'échafaudage 3D, occupé par des substances bioactives [73–76], et de cellules [77], qui dans le cas particulier du tissu osseux, participe activement aux différents processus de la régénération osseuse (*e.g.*, angiogenèse, recrutement des cellules ostéogénitrices, différenciation cellulaire).

Deux démarches se retrouvent dans cette discipline. L'ingénierie tissulaire expérimentale a pour objectif de mettre au point des modèles d'études pour la biologie ; ces modèles servant *in fine* à mieux comprendre les relations entre les structures implantables et le comportement biologique (ici, les interactions avec le processus de remodelage osseux) pour définir les solutions thérapeutiques. L'ingénierie tissulaire thérapeutique, quant à elle, a pour vocation de créer des solutions thérapeutiques non plus de suppléance mais capable de stimuler, accélérer ou amplifier la réponse biologique.

Les solutions thérapeutiques doivent alors être ostéoinductrices. Pour ce faire, partant d'une biocéramique, l'ajout de cellules et/ou de facteurs de croissance bioactifs est incontournable. Les évaluations biologiques de ce type de produits sont prometteuses et le recours à des matériaux fonctionnalisés par greffage de facteurs de croissance en stade clinique est presque une réalité [78–80]. Cependant, leur commercialisation reste, pour l'instant, inenvisageable compte tenu des connaissances encore imparfaites des mécanismes biologiques, ne permettant pas de définir les conditions optimales d'utilisation de ces substances bioactives. Par exemple, certains essais se sont

accompagnés de conséquences désastreuses (*e.g.*, excroissance osseuse) [81–83], suite à un relargage rapide et brutal de facteurs de croissance dans le système biologique.

Ces problématiques ont mis en exergue le rôle pivot que joue le matériau : il n'est pas un simple support des substances bioactives mais doit programmer et contrôler leur libération dans le milieu biologique. La recherche s'est donc focalisée sur l'optimisation des propriétés intrinsèques des biocéramiques (architecture et chimie) pour, d'une part, les rendre plus ostéoinductives, et d'autre part moduler leur biodégradation pour atteindre une cinétique adaptée à celle de la formation osseuse. La stratégie vise également à ce que la formation osseuse soit accélérée pour rapidement consolider la zone défectueuse et assurer le transfert de charge ; et à ce que la vascularisation soit stimulée pour limiter les risques d'ischémie. L'objectif est désormais de rendre le matériau-support « bio-instructif », capable d'instruire les cellules, *i.e.*, d'induire un comportement spécifique, pour qu'elles reforment un tissu osseux, et/ou capable de moduler le métabolisme osseux [84,85]. L'implant n'est plus vu comme un guide éphémère et passif de la repousse osseuse, mais comme un véritable chef d'orchestre de la régénération osseuse.

b. Vers des matériaux bio-instructifs

Grâce au développement récent de nouveaux procédés de mise en forme par fabrication additive et/ou assistée par ordinateur (technologie CAD/CAM : Computer-Aided Design and Manufacturing), des céramiques à l'architecture complexe, présentant des gradients de porosité multi-échelles et hiérarchisées, sont devenues accessibles, ouvrant ainsi un nouveau champ des possibles. De nombreuses études se sont alors attachées à définir les caractérisations macro- et microscopiques d'une architecture optimisée pour stimuler l'ostéogénèse et faciliter la vascularisation. Une architecture externe personnalisée, de sorte à épouser au plus près les berges osseuses du patient, facilite les échanges entre l'implant et le tissu receveur et favorise l'ostéointégration [86,87]. Une architecture interne adaptée (*e.g.*, organisation hiérarchisée de gyroïdes) peut faciliter et guider la revascularisation [88–92], favorisant ainsi le transport de masse et la recolonisation cellulaire, et peut amplifier la réponse cellulaire [90,93,94]. La forme des pores, notamment leur courbure, peut stimuler la minéralisation et la différenciation cellulaire [95]. Une porosité multi-échelle (micro-, sub-micro- et nanoscopique) semble induire une formation osseuse en site ectopique avec des CaP [66,96,97]. La microtopographie de surface (*e.g.*, rugosité, taille de grains) contribue également à favoriser l'adhésion et la prolifération des cellules [94,98–101]. Enfin, dans une moindre mesure, il est possible d'adapter l'architecture de la pièce pour moduler les vitesses de dissolution et de résorption ostéoclastique [102,103].

En parallèle de ce travail sur l'optimisation de l'architecture des biocéramiques, la recherche s'est focalisée sur la modification de la chimie des CaP, principalement de l'HA, pour moduler ses propriétés biologiques. L'idée est de tirer profit de la structure de l'HA, qui lui permet d'accueillir en son sein de nombreuses substitutions ioniques (voir section I.2.1.1), pour proposer une composition chimique plus bio-active et/ou plus proche de celle de l'os naturel [104,105]. Les substitutions ioniques sont possibles sur chaque site cristallographique [17]. Parmi celles d'intérêt biologique se retrouvent les substitutions cationiques, *i.e.* la substitution d'ions Ca^{2+}, par exemple, par Sr^{2+}, Mg^{2+} (augmente la solubilité, favorise la minéralisation), par Ag^{+} (agent antibactérien), ou encore par Zn^{2+} (inhibition de l'activité ostéoclastique). Les substitutions anioniques, *i.e.*, la substitution d'ions OH^{-} par F^{-} (favorise la densification), ou la substitution d'ions PO_4^{3-} par SiO_4^{3-} (favorise l'ostéogenèse et offre des sites

préférentiels pour le greffage de molécules bioactives) présentent tout autant d'intérêt. En particulier, la substitution d'ions carbonate CO_3^{2-} dans la structure de l'HA se révèle d'un intérêt majeur.

Les ions carbonate correspondent à la substitution ionique principale dans l'apatite biologique (pour rappel, 3 à 8% en masse [22]). Ainsi, les hydroxyapatites carbonatées (CHA) ont une composition très proche de celle de l'os naturel et présentent une bio-activité *in vitro* et *in vivo* améliorée par rapport à l'HA [49,61,62,106–110]. Cette chimie favorise la minéralisation, améliore la qualité de l'os néoformé, promeut l'adhésion des protéines et l'adhésion cellulaire et présente des propriétés ostéoinductrices amplifiées. Mais l'intérêt majeur des CHA réside plus spécifiquement dans leur cinétique de dégradation. Celle-ci est largement augmentée par rapport à l'HA [48,49,61,106,107,110–114]. Par exemple, la dissolution *in vitro* en milieu acide (pH = 5,6) est environ 5 fois plus grande pour une CHA contenant 3,5% en masse d'ions carbonate que pour l'HA [110]. Cette dégradation accrue s'explique en partie par la libération d'ions carbonate, conduisant à une acidification progressive du milieu biologique, ce qui favorise non seulement la dissolution de la matrice mais également la différenciation ostéoclastique [115]. Par ailleurs, les propriétés de dégradation des CHA sont directement proportionnelles à leur teneur en ions carbonate [116–118], de sorte qu'il devient possible d'élaborer des implants qui se dégradent de façon homogène et suivant une cinétique modulable et adaptée au patient ou au relargage programmé de substances bioactives. Les CHA apparaissent donc comme des matériaux prometteurs pour le comblement de petits défauts osseux et pourraient également s'intégrer dans une démarche d'ingénierie tissulaire, pour le soin de grands défauts osseux, en association avec des facteurs de croissance et des cellules

Malgré les nombreuses preuves des performances biologiques des biocéramiques en CHA, leur commercialisation n'est toujours pas possible. Ceci est en partie lié à la complexité de fabrication de biocéramique en CHA de composition maîtrisée. Afin d'appréhender ces limitations techniques, une revue de la littérature portant sur la structure apatitique et ses évolutions au cours du procédé de fabrication des céramiques est proposé dans la suite.

I.2 Les apatites phosphocalciques

Les apatites correspondent à une famille de matériaux dont la formule générale se résume à $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ avec Me représentant un cation bivalent, XO_4 un groupement ionique trivalent, et Y un anion monovalent. Cette famille comprend les apatites phosphocalciques, pour lesquelles Me représente un cation Ca^{2+} et XO_4 un anion phosphate PO_4^{3-}, et en particulier l'HA et les CHA.

De manière générale, l'élaboration d'une biocéramique s'effectue suivant différentes étapes. La première étape, la synthèse de la poudre (❶, Figure I-4), fige une composition qui peut être amenée à évoluer ; la seconde étape, la calcination (❷, Figure I-4), vise essentiellement à adapter les propriétés physiques de la poudre en vue de sa mise en forme (*e.g.*, réduction de sa surface spécifique) ; la mise en forme (❸, Figure I-4) définit ensuite l'architecture de la pièce finale à l'échelle macroscopique ; la dernière étape, le frittage (❹, Figure I-4) procure à la pièce finale ses propriétés mécaniques et fige la microstructure. Dans le cas particulier des apatites phosphocalciques, les traitements thermiques (calcination ❷ et frittage ❹, Figure I-4) sont le lieu de réactions hétérogènes solide – gaz susceptibles de faire considérablement évoluer les caractéristiques physico-chimiques du produit traité. Ces réactions solide/gaz sont permises par la structure apatitique, qui confère à ces matériaux des propriétés d'échangeurs d'ions.

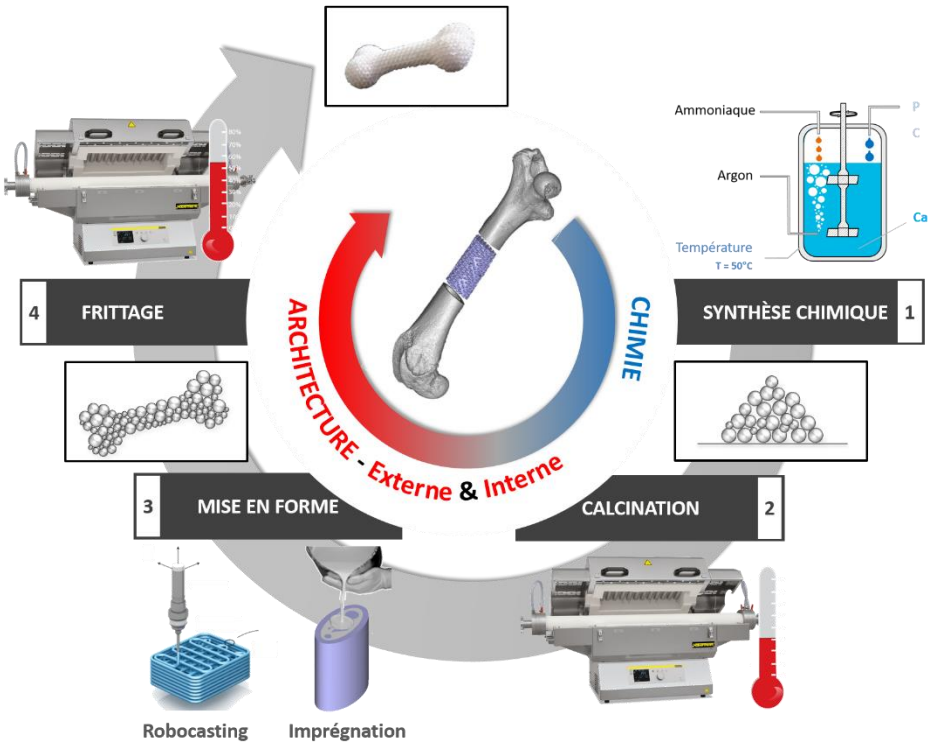


Figure I-4 : Procédé d'élaboration de biocéramiques techniques : ❶ Synthèse chimique (*e.g.*, précipitation par voie aqueuse) ; ❷ Calcination ; ❸ Mise en forme (*e.g.*, robocasting, imprégnation) ; ❹ Frittage.

I.2.1 Structure

L'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique (HA), de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, se distingue alors par une composition massique théorique de 39,68% de Ca, 18,45% de P et un ratio molaire Ca/P égal à 1,667. Quant aux CHA, il en existe de différentes catégories selon le site cristallographique dans lequel les ions carbonate viennent se substituer. Ils peuvent venir soit en substitution des ions hydroxyde (substitution de type A) soit en place des ions phosphate (substitution de type B). Il existe alors des CHA de type A (C_aHA), pour lesquelles les ions carbonate se substituent exclusivement aux ions hydroxyde ; des CHA de type B (C_bHA), pour lesquelles les ions carbonate se substituent exclusivement aux ions phosphate, mais également des CHA de type A/B ($C_{a/b}HA$), pour lesquelles les ions carbonate se substituent simultanément aux ions hydroxyde et phosphate. Le mode de substitution dépend directement du procédé de synthèse.

Les structures de ces différentes apatites phosphocalciques sont détaillées dans la suite.

I.2.1.1 L'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique

L'HA cristallise dans le système hexagonal sous le groupe d'espace $P6_3/m$. Ses paramètres de maille a, c et γ sont respectivement égaux à 9,418 Å, 6,884 Å et 120 ° (International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction Files, ICDD – PDF 09-432). Cette structure cristallographique est construite sur un squelette défini par les groupements PO_4, qui matérialisent les sites B de la maille. S'il est possible de trouver des lacunes au niveau des sites cationiques Ca ou anioniques OH (notamment suite à des substitutions ioniques, afin de conserver l'électroneutralité du composé), les structures apatitiques sont toujours saturées sur les sites anioniques PO_4 [19]. Ce squelette dessine deux types de tunnels perpendiculaires au plan (001), notés respectivement I et II, tels que représentés sur la Figure I-5.

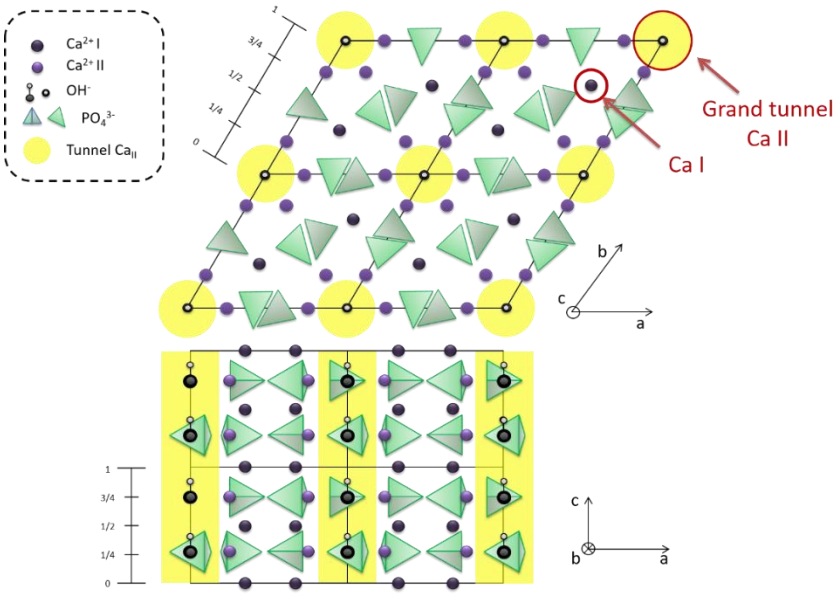


Figure I-5 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'HA (source : [119]). Projection selon les plans (001) et (010).

Les tunnels de type I, de diamètre égal à environ 2,5 Å, sont occupés par des cations Ca^{2+}, notés Ca_I. Il existe 4 Ca_I par maille. Ceux-ci sont placés sur les axes ternaires de la structure apatitique et s'organisent en une symétrie de type C_h. Chaque Ca_I est entouré de neufs anions O^{2-} provenant des groupements PO_4.

Les tunnels de type II, de diamètre compris entre 3 et 3,5 Å, sont centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal (axe c) et sont structurés par les 6 cations Ca^{2+} restants, notés Ca_{II}. Les Ca_{II} sont localisés à la périphérie de ces tunnels et s'organisent en une symétrie de type C_s. Ils sont regroupés par 3 au niveau z = ¼ et z = ¾ de la maille cristalline respectivement. Ils forment deux triangles équilatéraux, décalés de 60° autour de l'axe c. Au centre de chaque triangle équilatéral se situe un groupement OH, matérialisant un site A. Chaque Ca_{II} est alors entouré de six anions O^{2-}, cinq provenant des groupements PO_4 et un du groupement OH.

Les groupements OH sont théoriquement localisés le long de l'axe c du réseau cristallographique, aux niveaux z = ¼ et z = ¾. Cependant, des mesures en diffraction de rayons X (DRX) et de diffraction de neutron ont identifié quatre positions différentes pour les atomes d'oxygène des groupements OH : z = 0,2 ; z = 0,3 ; z = 0,7 et z = 0,8 [120]. Les écarts aux plans définis par z = ¼ et z = ¾ s'expliquent par des forces de répulsion entre les cations Ca_{II} et l'extrémité H^+ du dipôle OH^-, qui imposent un léger décalage par rapport au centre du triangle formé par les 3 Ca_{II} chargés positivement. Le respect de la symétrie $P6_3/m$ du réseau cristallographique (plan miroir à z = ¼) impose alors une orientation aléatoire des dipôles OH^- le long de l'axe c. Deux modèles de distribution statistique aléatoire sont proposés dans la littérature [120,121] et sont schématisés sur la Figure I-6. Le premier correspond à une organisation en colonne « désordonnée » : l'orientation des dipôles OH^- change sur une même colonne sur quelques points d'inversion (❶ - ❷, Figure I-6). Le second modèle correspond à une colonne « ordonnée » : les dipôles OH^- sont orientés dans la même direction au sein d'une même colonne cristallographique mais leur direction entre colonne est aléatoire (❸ - ❹, Figure I-6). Ces deux modèles rendent compte d'un ordre à courte distance entre les groupements OH.

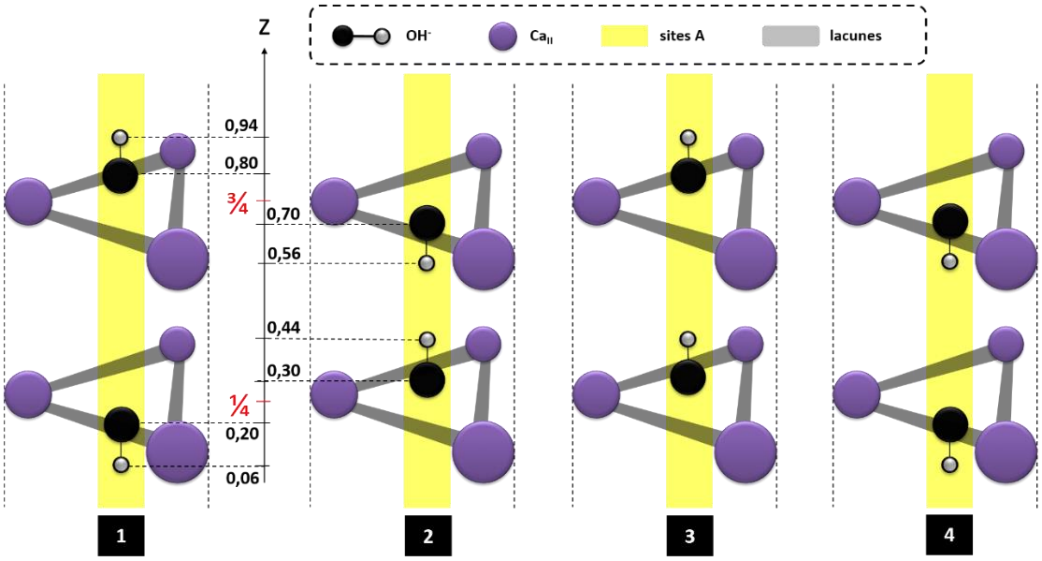


Figure I-6 : Représentation schématique des positions et orientations possibles pour le dipôle OH^- le long de l'axe c du réseau cristallographique de l'HA (source : [120,121]). (1) – (2) : modèle de colonnes désordonnées – représentation des deux points d'inversion possible. (3) – (4) : modèle de colonnes ordonnées – représentation des deux orientations possibles.

Cette structure spécifique est caractérisée en spectroscopie infrarouge (IR) par la présence des bandes IR répertoriées dans le Tableau I-1. Ces bandes IR sont caractéristiques des groupements moléculaires présents dans l'HA, mais également de leur environnement chimique.

Bandes IR (cm^{-1})	Intensité	Attribution	
3572	Faible	O – H : *stretching* mode	(υ_S)
1087 1046 1032	Forte	P – O : élongation antisymétrique 3 degrés de dégénérescence	(υ_3)
961	Moyenne	P – O : élongation symétrique des groupes PO_4	(υ_1)
630	Epaulement	O – H : librational mode	(υ_L)
601 571 560	Forte	O – P – O : élongation antisymétrique 3 degrés de dégénérescence	(υ_4)
474 462	Faible	P – O : élongation symétrique des groupes PO_4 2 degrés de dégénérescence	(υ_2)

Tableau I-1 : Bandes IR caractéristiques de l'HA stœchiométrique et des vibrations moléculaires associées dans le domaine spectral 400 – 4000 cm^{-1} (source : [122]).

I.2.1.2 Les hydroxyapatites carbonatées

La substitution d'ions carbonate en place des ions hydroxyde (sites A) résulte d'échanges ioniques thermiquement activés entre la structure apatitique et une atmosphère riche en CO_2. Ce sujet sera plus amplement détaillé dans la section I.2.2.1b. Les C_aHA sont alors décrites par la formule chimique (eq.I.2) et sont synthétisées par traitement thermique de l'HA sous atmosphère riche en CO_2 (❷ et ❹, Figure I-4).

(eq.I.2) $\mathrm{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2a}(CO_3)_a(V_{OH})_a}$ avec $0 \leq a \leq 1$

L'électroneutralité du composé est assurée par la création de lacunes en sites anioniques OH (V_{OH}). Cette substitution maintient la structure $P6_3/m$ de la maille apatitique et conduit à une élongation de la maille apatitique suivant l'axe a et une contraction selon l'axe c (Figure I-7).

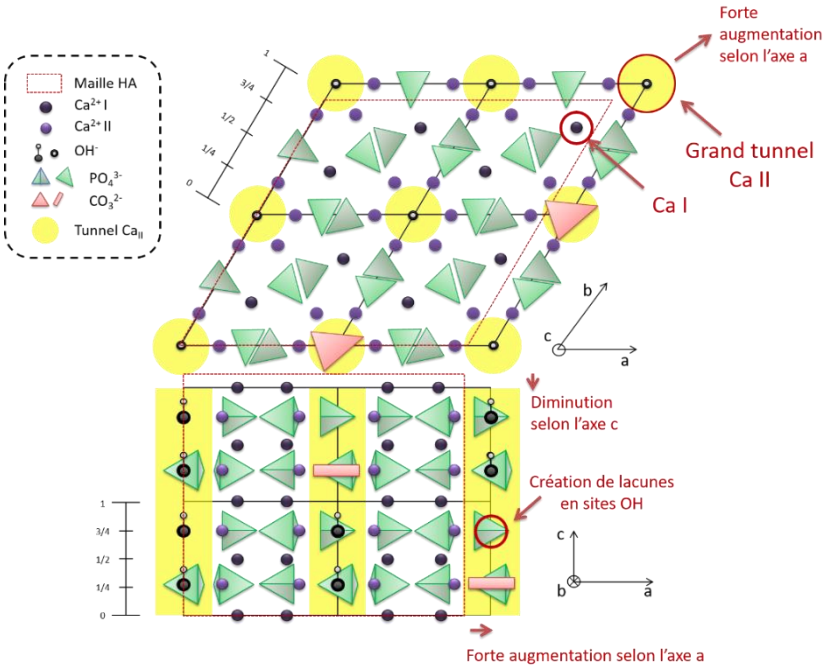


Figure I-7 : Représentation schématique de la structure cristallographique d'une C_aHA (source : [119]). Projection selon les plans (001) et (010).

Quant aux C_bHA, elles sont synthétisées soit par précipitation en voie aqueuse de solutions de phosphate, de calcium et de carbonate [123–125] ; soit par réactions « solide-solide » [126]. En fonction du mécanisme de synthèse, les formules théoriques permettant de décrire la composition des C_bHA varient [19,126]. Dans la suite, les C_bHA considérées seront synthétisées par voie humide uniquement (❶, Figure I-4). Dans ce cas encore, différentes formules sont proposées dans la littérature pour décrire leur composition chimique, la problématique provenant de l'absence de consensus concernant le mécanisme de compensation de charge lié à la substitution d'un anion trivalent PO_4^{3-} par un anion bivalent CO_3^{2-}.

La formule la plus simple et la plus utilisée reste celle proposée par Labarthe en 1973, pour laquelle la compensation de charge s'effectue par création de lacunes en sites cationique Ca (V_{Ca}) et en sites anionique OH (V_{OH}) suivant (eq.I.3).

(eq.I.3) $\mathrm{Ca}_{10-b}(\mathrm{V_{Ca}})_b(\mathrm{PO_4})_{6-b}(\mathrm{CO_3})_b(\mathrm{OH})_{2-b}(\mathrm{V_{OH}})_b$ avec $0 \leq b \leq 2$ [127].

Il s'agit également de la composition la plus probable d'un point de vue thermodynamique [128]. La limite d'incorporation d'ions carbonate en sites B est de 14,6% en masse (soit b = 2) et le rapport Ca/P+C est égal à 1,667. La substitution d'un ion carbonate (r = 1,31 Å, plan) en place d'un groupement PO_4 (r = 1,54 Å, tétragonal) conduit à une contraction de la maille apatitique suivant son axe a et à une élongation suivant l'axe c, mais la structure $P6_3/m$ est conservée (Figure I-8).

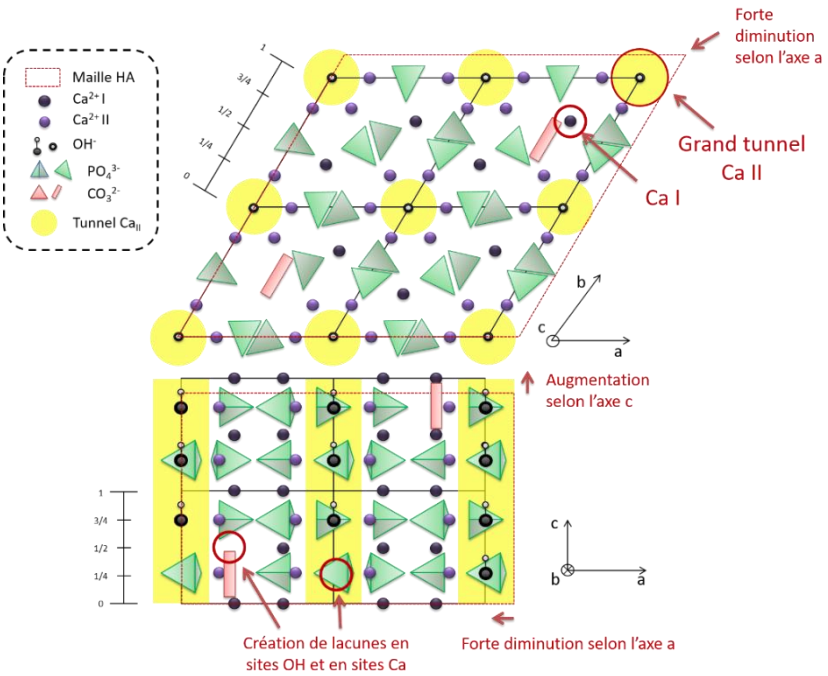


Figure I-8 : Représentation schématique de la structure cristallographique d'une C_bHA (source : [119]). Projection selon les plans (001) et (010).

Enfin, les $C_{a/b}HA$ sont décrites par la formule chimique (eq.I.4) :

(eq.I.4) $$Ca_{10-b}(V_{Ca})_b(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b-2a}(CO_3)_a(V_{OH})_{b+a}$$ avec $0 \leq b \leq 2$ et $0 \leq a \leq 1 - b/2$

La quantité d'ions carbonate substitués en sites A (en mole par mole d'apatite) est directement fonction de la quantité d'ions carbonate présents en sites B. L'électroneutralité est alors assurée par formation de lacunes en sites cationiques Ca (V_{Ca}) et en sites anioniques OH (V_{OH}). Ces $C_{a/b}HA$ sont obtenues par traitement thermique d'une C_bHA sous atmosphère riche en CO_2 (❷ et ❹, Figure I-4).

I.2.2 Stabilité thermique

La localisation des ions hydroxyde dans les larges tunnels de type II leur procure une grande mobilité. La structure apatitique est alors susceptible d'évoluer dès qu'une énergie suffisante pour permettre la mobilité des ions hydroxyde est apportée. C'est notamment le cas au cours des différents traitements thermiques du procédé de fabrication de céramiques (❷ et ❹, Figure I-4). Les conséquences d'un point de vue chimique sont fonction de la température et de l'atmosphère. Dans la suite, nous distinguerons les gaz neutres (*e.g.*, He, N_2, Ar) qui ne réagissent pas avec la structure apatitique, des gaz réactifs (*e.g.*, CO_2, H_2O) ; nous distinguerons également les atmosphères dépourvues de CO_2 (*e.g.* mélange entre un gaz neutre et de la vapeur d'eau) et les atmosphères riches en CO_2.

I.2.2.1 Stabilité thermique de l'HA

a. Sous atmosphère dépourvue de CO_2

Le traitement thermique de l'HA conduit à des transformations physico-chimiques successives, généralement mises en évidence par analyse thermogravimétrique (ATG). Lorsque l'ATG est réalisée sous atmosphère dépourvue de CO_2, trois domaines de température se distinguent (Figure I-9).

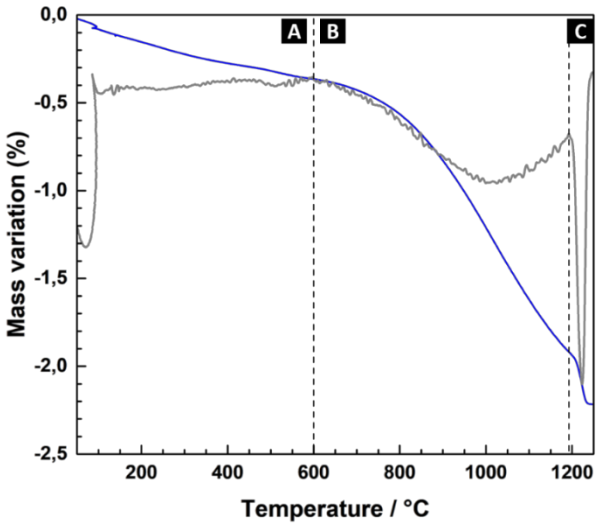


Figure I-9 : Comportement thermique de l'HA sous atmosphère dépourvue de CO_2 : ATG (**bleu**) – dTG (**gris**) d'une poudre d'HA sous He sec de l'ambiante à 1300 °C à 5 °C/min. (A) Elimination réversible de l'eau non constitutionnelle. (B) Déshydratation des sites A. (C) Décomposition.

Elimination de l'eau non constitutionnelle (Figure I-9-A)

De la température ambiante à 500 °C, de l'eau non constitutionnelle s'apparentant à de l'eau physisorbée à la surface des grains de l'HA ou faiblement liée à la structure apatitique (chimisorbée), est éliminée. La désorption des molécules d'eau physisorbées s'effectue en dessous de 200 °C [129–131], tandis qu'une plus grande énergie thermique est nécessaire pour évacuer l'eau chimisorbée [131–139] (entre 200 et 500 °C). L'élimination de ces molécules d'eau est un phénomène réversible qui n'impacte pas la structure de l'HA.

Déshydratation des sites A (Figure I-9-B)

Au-delà de 500 °C, l'HA continue de perdre de sa masse par déshydratation, mais désormais selon l'équilibre décrit par (eq.I.5). L'HA peut perdre jusqu'à 1,79% de sa masse par cette réaction.

(eq.I.5) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2{}^{(s)} = Ca_{10}(PO_4)_6O^{(s)} + H_2O^{(g)}$$

Cet équilibre s'écrit également (eq.I.6) en utilisant la notation en éléments de structure de Kröger – Vink.

(eq.I.6) $$2\ OH_{OH}^{\times} = O'_{OH} + V_{OH}^{\circ} + H_2O^{(g)}$$

Deux ions hydroxyde réagissent spontanément pour libérer de l'eau et laissent place à une lacune et à un ion bivalent oxygène sur les sites A. La déshydratation des sites A s'effectue progressivement ; l'HA devient ainsi une oxyhydroxyapatite (O_xHA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x$, $0 \leq x \leq 1$) suivant (eq.I.7).

(eq.I.7) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2{}^{(s)} = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x{}^{(s)} + x\ H_2O^{(g)}$$

En 1972, Seuter montre qu'il s'agit d'un équilibre thermodynamique bivariant, i.e., déterminé par uniquement deux paramètres intensifs. Il démontre qu'en conditions isothermes (température T) prolongées, sous une pression partielle en H_2O (P_{H_2O}) donnée, la composition chimique de l'O_xHA peut être définie par (eq.I.8) [140].

(eq.I.8) $$K°_1(T) = \frac{(X_{O'_{OH}})(X_{V°_{OH}})}{(X_{OH^{\times}_{OH}})^2}\frac{P_{H_2O}}{p^0} = (1{,}6.10^6)\, e^{\frac{-251.10^3}{RT}}$$

avec $K°_1(T)$: constante d'équilibre de déshydratation des sites A à la température T (en K)
X_{i_j} : fractions molaires de l'espèce i en sites j
$p^0 = 1$ bar : pression standard de référence

Par souci de simplicité, p^0 ne sera plus précisé dans les équations suivantes.

Compte tenu du rapport de proportionnalité entre fraction molaire de l'espèce i en sites j et quantité de matière de l'espèce i en sites j (cf. Notations p.xvi : $X_{i_j} = n_{i_j} / n_j$, avec n_j la quantité de matière de sites j), (eq.I.8) s'écrit également (eq.I.9).

(eq.I.9) $$\frac{x^2 P_{H_2O}}{(2-2x)^2} = (1{,}6.10^6)\, e^{\frac{-251.10^3}{RT}}$$

La valeur de x (tel que définie dans (eq.I.9)) augmente donc avec la température et diminue avec la pression partielle en H_2O. Ce résultat reste valable hors conditions isothermes (*e.g.*, rampe en température) [140–143].

La température d'initiation de la déshydratation des sites A (T_i) est alors fonction de la pression partielle en H_2O dans l'atmosphère de traitement thermique. Cependant, sous atmosphère sèche, T_i varie de 680 °C [130] à 1200 °C [144] selon les publications ; la plupart des références bibliographiques indiquant un début de déshydratation des sites A vers 800 °C – 900 °C [143,145–147]. La grande variabilité de ces résultats peut s'expliquer, en partie, par la technique de caractérisation utilisée (ATG) dont les résultats sont fortement influencés par les conditions d'analyse thermique (*e.g.*, rampe en température, four), par la microstructure de l'échantillon (*e.g.*, surface spécifique, poudre ou pièce massive), mais également par la présence d'impuretés dans l'échantillon (*e.g.*, résidus nitrés suite à une synthèse par voie aqueuse éliminés dans la gamme 500 °C – 800 °C [148]). Un mauvais contrôle de l'atmosphère de traitement thermique, plus spécifiquement de la pression partielle en H_2O, peut également expliquer cette grande variabilité de T_i sous atmosphère dite « sèche ».

La déshydratation des sites A s'accompagne d'une modification de la structure cristalline (Figure I-10-A). Bien qu'isomorphe à l'HA (même structure cristalline), les paramètres de maille des O_xHA évoluent avec la valeur de x. Le modèle proposé par Young *et al.* [121] prévoit une élongation de l'axe c et une diminution de l'axe a lorsque x augmente (les cations Ca_{II} se resserrent autour des anions O^{2-}). La littérature s'accorde sur la diminution de l'axe a avec la déshydratation des sites A mais aucun consensus n'existe à propos des variations du paramètre de maille c [141,144,147,149–151].

De même, la signature IR de l'HA est fortement impactée par cette déshydratation des sites A [19,146,152–155] (Figure I-10-B). Un élargissement et un décalage vers les plus hauts nombres d'ondes sont observés pour la bande IR spécifique au groupement OH à 630 cm^{-1} (υ_L) avec l'augmentation de x [155]. Lorsque la valeur de x dépasse 0,75, cette bande s'éteint malgré la présence d'anions OH^- résiduels [144,146,149,153]. Les bandes IR spécifiques aux groupements PO_4 sont également impactées : dégénérescence de la bande à 960 cm^{-1} (υ_1, 970 et 946 cm^{-1}, attribuée à l'existence de deux environnements non équivalents des groupements PO_4, l'un entouré de lacunes, et l'autre d'ions hydroxyde) [153] ; apparition de bandes IR à 1025 cm^{-1} (υ_3) et 433 cm^{-1} (υ_2) [19,154]. Lorsque la valeur de x est inférieure à 0,5, l'intensité de la bande IR à 433 cm^{-1} (υ_2) est supérieure à celle de la bande IR à 475 cm^{-1} (υ_2) et la tendance inverse s'observe lorsque la valeur de x dépasse 0,5 [19].

Ces résultats s'expliquent par une diminution de la symétrie et une modification de l'environnement chimique des différentes liaisons moléculaires. De nouveaux degrés de liberté des vibrations sont alors accessibles, ou au contraire bloqués.

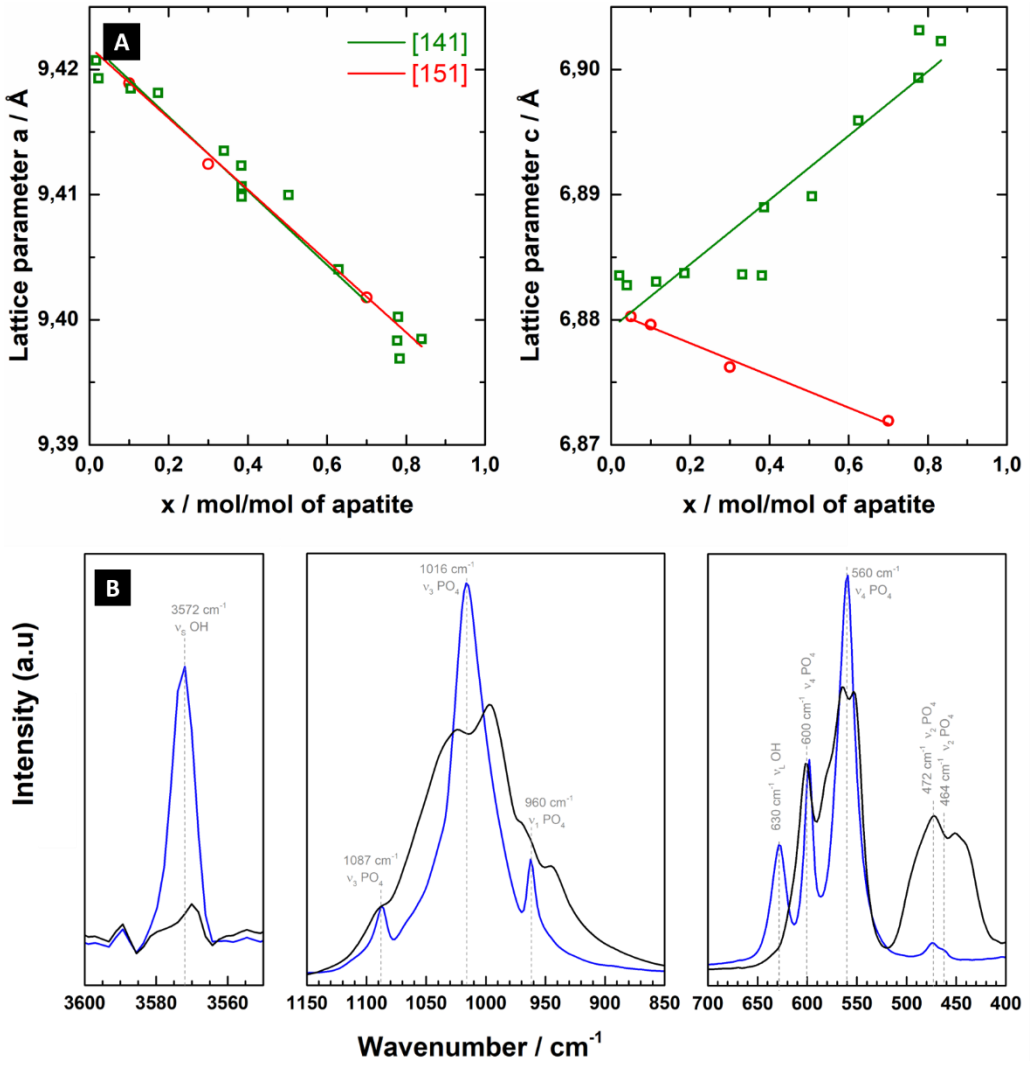


Figure I-10 : Influence de la déshydratation des sites A sur la structure apatitique. (A) Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de l'ampleur de la déshydratation x. (B) Evolution du spectre IR entre une HA (**bleu**) et une O_xHA fortement déshydratée (x = 0,79) (**noir**).

La déshydratation des sites A est une transformation réversible, même sous atmosphère sèche [141,146,156] ou sous vide (10^{-5} Torr, [157]). Trombe évoque à ce propos une « hyperréactivité » des O_xHA vis-à-vis de la vapeur d'eau [157]. S'agissant d'une réaction endothermique, elle conduit à un état énergétiquement moins favorable [158] : l'hyperréactivité des O_xHA traduirait alors le retour vers un état plus stable.

Selon les données de la littérature, 60% à 85% d'ions hydroxyde est éliminé par la déshydratation des sites A, soit 1,2 [159] à 1,7 mole d'ions hydroxyde [141,160] par mole d'apatite. Les ions hydroxyde restants sont éliminés au cours d'une déshydratation quasi-instantanée, provoquée par la décomposition de la structure apatitique. Il n'a jamais été possible de distinguer les ions hydroxyde indispensables au maintien de la structure apatitique des autres [161].

Décomposition (Figure I-9-C)

La décomposition de l'HA stœchiométrique correspond à la formation d'un mélange de β-TCP et de phosphate tétracalcique (TTCP, $Ca_4(PO_4)_2O$) selon (eq.I.10).

(eq.I.10) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2{}^{(s)} = 2Ca_3(PO_4)_2{}^{(s)} + Ca_4(PO_4)_2O^{(s)} + H_2O^{(g)}$$

Il s'agit d'un phénomène quasi-instantané et irréversible caractérisé (i) en DRX par l'apparition des phases cristallines correspondant au TCP et au TTCP, (ii) en analyse thermique différentielle (ATD) par un pic endothermique intense et (iii) en ATG par une perte de masse d'environ 0,25% [140,141,144,150,162,163]. Une telle perte de masse est visible sur la Figure I-9 entre 1260 °C et 1285 °C.

Toutes atmosphères confondues, la température de décomposition (T_d) de l'HA varie entre 1100 °C et 1565 °C dans la littérature (Tableau I-2). Il est donc plus juste de parler de la décomposition d'une O_xHA selon (eq.I.11), que de celle de l'HA.

(eq.I.11) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x{}^{(s)} = 2Ca_3(PO_4)_2{}^{(s)} + Ca_4(PO_4)_2O^{(s)} + (1-x)\ H_2O^{(g)}$$

La perte de masse de 0,25% correspond alors au départ des (1-x) moles d'eau résiduelle. Quelles que soient les conditions expérimentales, la valeur de x, *i.e.*, la composition de l'O_xHA, au moment de la décomposition est identique. Ainsi, de nombreuses études associent la décomposition à une quantité critique de lacunes en sites A [140,141,160]. Une déshydratation totale de l'HA, conduisant à la formation d'une oxyapatite (OA, $Ca_{10}(PO_4)_6O$) est donc impossible sans décomposition de la structure apatitique [150,153,164].

Les données recueillies sous atmosphères humides indiquent une augmentation de T_d avec la pression partielle en H_2O, corroborant le lien entre déshydratation des sites A et décomposition (Tableau I-2, [150]). Au contraire, la grande variabilité des résultats sous atmosphère annoncée comme étant sèche reste inexpliquée. De la même façon que pour T_i, ces écarts peuvent être imputés en partie aux conditions expérimentales (*e.g.*, rampe en température ou palier isotherme, fours), et/ou à un mauvais contrôle de l'atmosphère de traitement thermique. La pureté des composés de départ peut également être incriminée.

b. Sous atmosphère riche en CO_2

Le comportement thermique de l'HA sous atmosphère riche en CO_2 est moins documenté. Un tel traitement thermique induit pourtant des modifications profondes de la structure apatitique, notamment un enrichissement des sites A en ions carbonate.

Substitution d'ions carbonate en place des ions hydroxyde (sites A)

L'étude des transformations chimiques de l'HA au cours d'un traitement thermique sous atmosphère riche en CO_2 débute en 1954. Wallaeys démontre qu'il se produit une substitution réversible des ions hydroxyde par des ions carbonate selon l'équilibre défini par (eq.I.12) au cours d'un traitement thermique sous atmosphère riche en CO_2 à 900 °C (cité dans [165]). L'HA devient progressivement une hydroxyapatite carbonatée dite de type A (C_aHA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2a}(CO_3)_a$, $0 \leq a \leq 1$).

(eq.I.12) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2{}^{(s)} + CO_2{}^{(g)} = Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)^{(s)} + H_2O^{(g)}$$

T_d	Atmosphère	Phases détectées après décomposition	Techniques de caractérisation	Matériau	Réf.
1230 °C	N_2 – H_2O (100,9 – 0,1 kPa)	TCP, TTCP	ATG	Poudre d'HA synthétisée par réaction solide	[140]
1450 °C	Ar		ATG	Poudre d'HA commerciale	[141]
1350 °C	Air humide (25 %)	TCP + CaO	DRX	Compact d'HA commerciale	[142]
1300 °C	Ar	TCP	ATG (5 °C.min^{-1})	Poudre d'HA commerciale	[143]
1420 °C	Air	TCP, TTCP, Pyrophosphate de calcium	DRX – ATG – ATD	Poudre d'HA synthétisée par précipitation en voie aqueuse	[144]
1220 °C	Air		ATG	Poudre d'HA synthétisée par précipitation en voie aqueuse	[145]
1360 °C	Air	TCP, TTCP	DRX – ATG (10 °C.min^{-1})	Poudre d'HA commerciale	[146]
1325 °C 1426 °C 1485 °C 1565 °C	O_2 – H_2O (100,5 – 0,5 kPa) O_2 – H_2O (97 – 4 kPa) O_2 – H_2O (89 – 12 kPa) H_2O (101 kPa)	TCP, TTCP	DRX	Poudre d'HA synthétisée par réaction solide	[150]
1300 °C 1450 °C	N_2 Air	TCP, TTCP	DRX – ATG – ATD	Poudre d'HA synthétisée par précipitation en voie aqueuse	[156]
1470 °C	He	TCP	DRX – ATD	Poudre commerciale d'HA	[162]
1100 °C 1250 °C	O_2	TCP	ATG (1 °C.min^{-1}) DRX	Poudre d'HA commerciale	[163]
1350 °C	Ar		ATG	Poudre d'HA commerciale	[166]
N.R.	Atmosphère neutre	TCP + CaO TCP + TTCP	N.R.	N.R.	[167]
1400 °C	Air	TCP, TTCP, CaO	DRX	Compact d'HA commerciale	[168]
1300 °C	Air CO_2	TTCP TCP	DRX	Compact d'HA commerciale	[169]
1500 °C	Air	TCP, TTCP	DRX	Poudre d'HA commerciale	[170]

Tableau I-2 : Données bibliographiques non exhaustives portant sur la stabilité thermique de l'HA sous atmosphères contrôlées (température de décomposition, atmosphère, phases détectées après décomposition, techniques de caractérisation utilisées, matériau de départ et référence bibliographique). N.R. : informations non renseignées dans les références citées.

Cet équilibre s'écrit également (eq.I.13) en utilisant la notation en éléments de structure de Kröger – Vink. L'incorporation d'ions carbonate en sites A s'effectue par réaction entre une molécule gazeuse de CO_2 et deux ions hydroxyde, et conduit à la création d'une lacune en sites A et à la libération d'une molécule de vapeur d'eau.

(eq.I.13) $$CO_2{}^{(g)} + 2\ OH_{OH}^{\times} = CO_3{}'_{OH} + V_{OH}^{\circ} + H_2O^{(g)}$$

Par la suite, Bonel démontre en 1972 que ces échanges s'opèrent à partir de 800 °C sous CO_2 sec et que la quantité d'ions carbonate substitués est indépendante de la température sur la plage 800 °C – 1000 °C pour des traitements thermiques de plusieurs jours [165]. Ces travaux conduisent à la fabrication d'une C_aHA dont la composition chimique est décrite par (eq.I.14) par traitement thermique à 900 °C pendant 5 jours sous CO_2 sec.

(eq.I.14) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0.2}(CO_3)_{0.9}$$

L'auteur précise qu'il est impossible d'obtenir une C_aHA totalement carbonatée en sites A, de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)$, en raison de traces de vapeur d'eau subsistant dans l'enceinte du four utilisé. Malgré l'optimisation du four de traitement thermique (*e.g.*, suppression des points froids, augmentation de la pression partielle en CO_2 jusqu'à 50 bars), il ne parvient jamais à dépasser 0,9 mole d'ions carbonate par mole d'apatite. Depuis, quelques publications évoquent la fabrication de C_aHA de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)$ [171,172], mais leur protocole de quantification d'ions carbonate en sites A est discutable (cf. section I.2.3). La fabrication d'échantillons en C_aHA présentant une quantité d'ions carbonate en sites A variable est possible depuis les travaux de Bonel. L'ajustement des paramètres de traitement thermique (température et temps de palier) dans le domaine 700 – 1000 °C, ou encore la composition de l'atmosphère, notamment le ratio P_{H_2O}/P_{CO_2} permet de moduler la quantité d'ions carbonate substitués en sites A [171,173–176].

Cependant, aucune étude ne s'est intéressée à décrire finement l'influence de ces différents paramètres sur la réaction conduisant à la présence d'ions carbonate en sites A. Les protocoles d'élaboration de biocéramiques en C_aHA restent donc, aujourd'hui encore, très empiriques. Certains travaux se sont attachés à décrire la réaction de surface entre l'HA et le CO_2 atmosphérique. Celle-ci s'effectuerait de la manière suivante : ❶ physisorption d'une molécule gazeuse de CO_2 sur un ion hydroxyde de surface, ❷ réaction de surface entre la molécule gazeuse de CO_2 et un ion hydroxyde des sites A en surface avec production d'un intermédiaire réactionnel HCO_3^- puis ❸ réaction entre HCO_3^- et un hydroxyde voisin pour donner un ion carbonate et de l'eau (Figure I-11) [177–180].

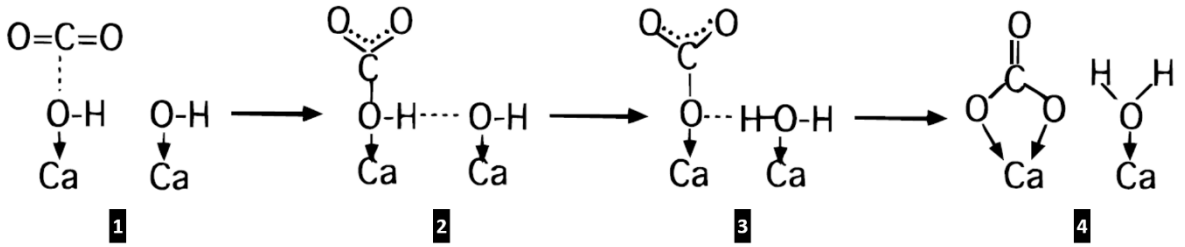


Figure I-11 : Illustration de la réaction de surface entre $CO_2^{(g)}$ et l'HA, proposée par Cheng et *al.*(source : [178]) : ❶ Physisorption d'une molécule gazeuse de CO_2 sur un ion hydroxyde de surface ; ❷ Réaction de surface entre le CO_2 et un ion hydroxyde de surface avec production d'un intermédiaire réactionnel HCO_3^- ; ❸ Réaction entre HCO_3^- et un hydroxyde voisin pour donner un carbonate et de l'eau. ❹ Changement de conformation.

Cependant, ces travaux ont été menés à des températures inférieures à 400 °C : ce mécanisme ne correspond pas nécessairement à celui qui s'opère à plus hautes températures. Par ailleurs, la présence d'ions HCO_3^- n'a jamais été mise en évidence expérimentalement. A notre connaissance, aucune étude référencée dans la littérature ne s'attache à décrire le mécanisme de diffusion des ions carbonate qui suit la réaction de surface.

L'enrichissement des sites A en ions carbonate modifie la structure apatitique au même titre que la déshydratation des sites A. Bien que la structure cristalline de l'HA soit conservée, la substitution de deux ions hydroxyde (r = 0,97 Å) par un ion carbonate de plus grand rayon atomique (r = 1,31 Å) conduit à un élargissement du diamètre des tunnels de type II par encombrement stérique. Avec l'augmentation de la quantité d'ions carbonate en sites A, un accroissement de l'axe a et une diminution de l'axe c par rapport à la maille de l'HA sont effectivement observés expérimentalement (Figure I-12-A). De plus, certains auteurs évoquent un changement de structure cristalline à partir de 0,9 mole d'ions carbonate substitués en sites A par mole d'apatite [165,174,181–183] : la présence d'un grand nombre d'ions carbonate en sites A conduit à une perte de symétrie $P6_3/m$; la maille apatitique se réorganise selon une symétrie monoclinique P_b (le paramètre de maille b devient alors égal à 2a).

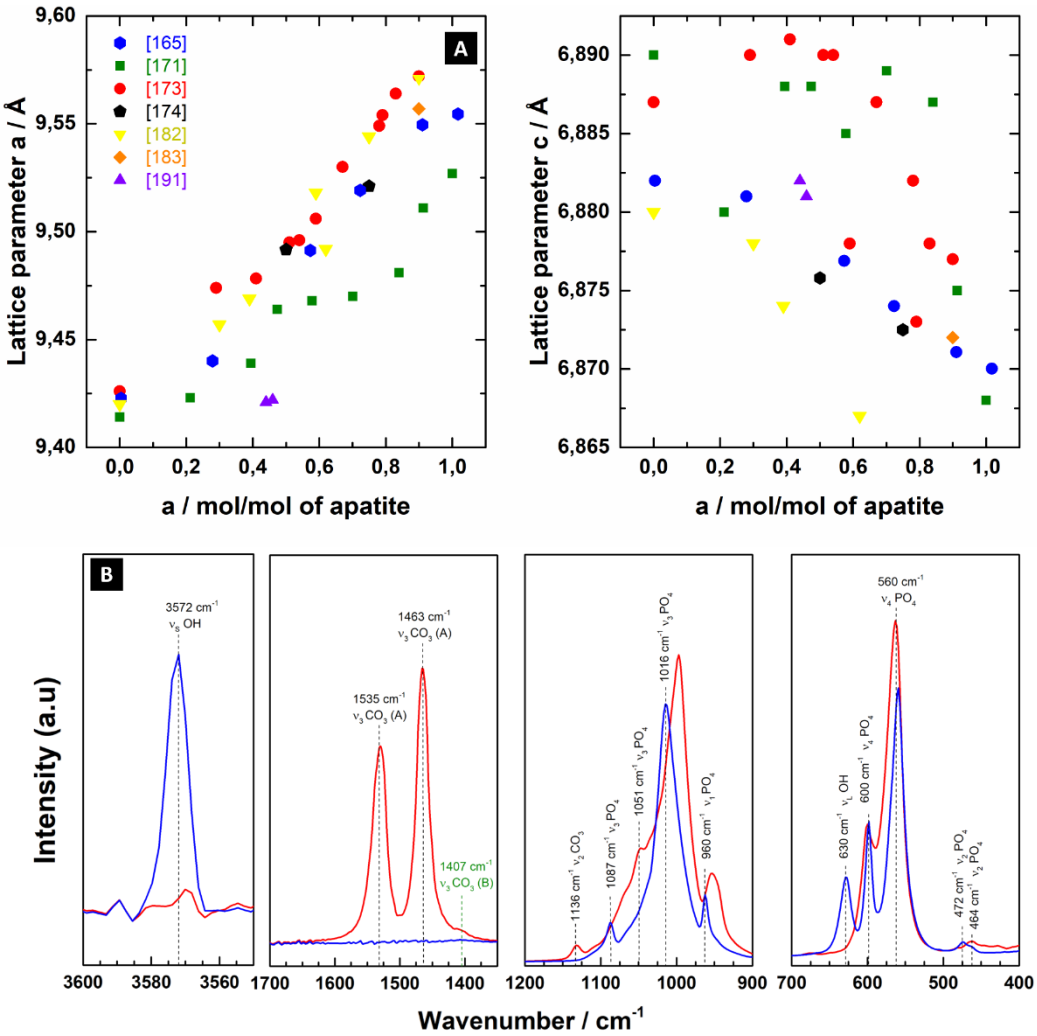


Figure I-12 : Influence de la carbonatation des sites A sur la structure apatitique. (A) Evolution des paramètres de maille a et c avec la quantité d'ions carbonate en sites a. (B) Evolution du spectre IR entre une HA (**bleu**) et une C_aHA (**rouge**).

La présence d'ions carbonate en sites A impacte également le spectre IR de l'HA (Figure I-12-B), notamment par l'apparition de bandes IR spécifiques aux vibrations des ions carbonate dans l'environnement apatitique (Tableau I-3). Seules les bandes IR relatives aux ions carbonate de type A sont attendues sur le spectre d'une C_aHA ; mais des bandes IR relatives aux ions carbonate de type B ont déjà été détectées après traitement thermique de l'HA sous atmosphère riche en CO_2 [169,173]. En outre, la présence d'ions carbonate en sites A conduit à (i) une diminution des bandes IR caractéristiques des ions hydroxyde à 3570 cm^{-1} (ν_S) et 630 cm^{-1} (ν_L), allant jusqu'à l'extinction dès 10 à 20% d'ions hydroxyde substitués [165], et (ii) à un élargissement des bandes IR caractéristiques des groupements PO_4 (ν_1 et ν_3 dans le domaine 1200 – 900 cm^{-1}). Cet élargissement témoigne d'une diminution de l'ordre local. Un décalage des bandes IR caractéristiques des groupements PO_4 aux plus faibles nombres d'ondes est également observé avec en présence d'ions carbonate en sites A.

Bandes IR (cm^{-1})	Intensité	Attribution		
1572	Forte	CO_3 : élongation antisymétrique	(ν_3)	B
1557				A
1548				A
1535				A
1507				-
1482				-
1467				B
1455				A
1444				B
1419				B
1409				B
1382				-
879	Forte	CO_3 : déformation non planaire (mouvement d'agitation ou de torsion)	(ν_2)	A
873				B
866				B
860				B
853				-
757	Faible	CO_3 : déformation planaire (mouvement de cisaillement ou de bascule)	(ν_4)	B

Tableau I-3 : Bandes IR caractéristiques des vibrations des ions carbonate de type A (**noir**) et de type B (**vert**) dans un environnement apatitique (source : [184]).

La présence d'ions carbonate en sites A modifie également les propriétés thermochimiques de l'HA [171]. Pour comparaison, l'enthalpie standard de formation de HA, OA, C_aHA à 298 K et 1 bar est respectivement -12,6.10^3 kJ/mol [137], -12,3.10^3 kJ/mol [158] et -12,7.10^3 kJ/mol [171]. Contrairement à la déshydratation des sites A, la carbonatation conduirait à un accroissement de la stabilité de l'HA [169].

Décarbonatation des sites A

Au-delà de 1000 °C, l'équilibre décrit par (eq.I.13) s'inverse. Les sites A subissent une décarbonatation [149,157]. Dans la littérature, cet équilibre de décarbonatation est défini de deux façons : selon (eq.I.15) ou selon (eq.I.16).

(eq.I.15) $$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)^{(s)} + H_2O^{(g)} = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2{}^{(s)} + CO_2{}^{(g)}$$

(eq.I.16) $$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)^{(s)} = Ca_{10}(PO_4)_6O^{(s)} + CO_2{}^{(g)}$$

Les équilibres (eq.I.15) et (eq.I.16) s'écrivent (eq.I.17) et (eq.I.18) respectivement, en utilisant la notation en éléments de structure de Kröger – Vink.

(eq.I.17) $$CO_3{}'_{OH} + V^{\circ}_{OH} + H_2O^{(g)} = CO_2{}^{(g)} + 2\ OH^{\times}_{OH}$$

(eq.I.18) $$CO_3{}'_{OH} = CO_2{}^{(g)} + O'_{OH}$$

Driessens parvient en 1983 à évaluer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique liée à (eq.I.17), notée $K^{\circ}{}_2$, à 870 °C [185]. Pour cela, Il évalue la composition des sites A de différents échantillons en C_aHA et en $C_{a/b}HA$ traités thermiquement à 870 °C sous 0,7 kPa de H_2O et 101,3 kPa de CO_2 pendant 1 à 5 jours et conclut (eq.I.19).

(eq.I.19) $$K^{\circ}{}_2(870\ °C) = \frac{(X_{OH^{\times}_{OH}})^2 P_{CO_2}}{(X_{CO_3{}'_{OH}})(X_{V^{\circ}_{OH}})P_{H_2O}} = (6{,}6.10^3)$$

Cependant, le protocole qu'il met en place pour la caractérisation de la composition des sites A de ses échantillons est complexe et sujet à beaucoup d'erreurs (cf. section I.2.3).

Bien que très peu de publications traitant de la stabilité thermique de l'HA sous atmosphère riche en CO_2 évoquent l'équilibre de déshydratation des sites A, il n'est pas exclu que celui-ci ait également lieu à partir de 600 °C et jusqu'à décomposition. En tenant compte d'une déshydratation des sites A concomitante à la décarbonatation des sites A selon (eq.I.17), les deux descriptions des échanges ioniques des sites A proposées sont équivalentes. Ainsi, lorsqu'elle est traitée thermiquement sous atmosphère riche en CO_2 au-delà de 1000 °C, l'HA correspondrait en réalité à une oxyhydroxyapatite carbonatée de type A (C_aO_xHA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x-2a}O_x(CO_3)_a$, $0 \leq a + x \leq 1$).

La décarbonatation et la déshydratation des sites A se poursuivent jusqu'à décomposition de la structure apatitique.

<u>Décomposition</u>

Peu d'études se sont intéressées à caractériser la décomposition de l'HA sous atmosphère riche en CO_2. Elle interviendrait dans la même gamme de température que sous atmosphère neutre mais conduirait à la formation d'une phase secondaire TCP uniquement [169]. A notre connaissance, aucune étude répertoriée dans la littérature n'utilise l'ATG pour identifier T_d sous atmosphère riche en CO_2. Par conséquent, il est impossible d'affirmer que la décomposition sous atmosphère riche en CO_2 se matérialise de la même façon par ATG que sous atmosphère neutre (perte de masse quasi-instantanée de 0,25%), ni que la composition chimique au moment de la décomposition sous ces deux types d'atmosphère est identique (*e.g.*, présence d'ions carbonate en sites A ou non).

I.2.2.2 Stabilité thermique des C_bHA

Les échanges ioniques entre les sites A et l'atmosphère, détaillés précédemment dans le cas de l'HA, s'opèrent également pour une C_bHA [127,148,165,185–188]. La déshydratation de leurs sites A conduit à la formation d'une oxy-hydroxyapatite carbonatée en sites B (C_bO_xHA avec $0 \leq x \leq 1 - b/2$) selon (eq.I.20) et la substitution d'ions hydroxyde par des ions carbonate en sites A à la formation d'une hydroxyapatite carbonatée en sites A et en sites B ($C_{a/b}HA$ avec $0 \leq a \leq 1- b/2$) selon (eq.I.21).

(eq.I.20) $$Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_bOH_{2-b}{}^{(s)} = Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_bOH_{2-b-2x}O_x{}^{(s)} + x\ H_2O^{(g)}$$

(eq.I.21) $$Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_bOH_{2-b}{}^{(s)} + a\ CO_2{}^{(g)} = Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_bOH_{2-b-2a}(CO_3)_a{}^{(s)} + a\ H_2O^{(g)}$$

En revanche, la décomposition thermique ne rend pas compte du même phénomène selon qu'il y ait ou non des ions carbonate en sites B. La décomposition des C_bHA correspond à la formation d'une phase secondaire CaO (ou chaux) suivant (eq.I.22) [127].

(eq.I.22) $$6\ Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_bOH_{2-b}{}^{(s)} + 2b\ H_2O^{(g)} = (6-b)\ Ca_{10}(PO_4)_6OH_2{}^{(s)} + 4b\ CaO^{(s)} + 6b\ CO_2{}^{(g)}$$

Ce phénomène sera plus amplement détaillé et discuté dans la section III.2.2.1.

La température de décomposition des C_bHA varie fortement avec la pression partielle en CO_2 de sorte qu'il est impossible de traiter thermiquement les C_bHA sous atmosphère dépourvue de CO_2 à une température supérieure à 650 °C sans les décomposer [127]. Au contraire, traiter thermiquement sous une atmosphère riche en CO_2 stabilise la phase C_bHA jusqu'à plus haute température (jusqu'à 1100 °C pour une pression partielle en CO_2 de 101 kPa) [148], mais l'enrichit en ions carbonate de type A. Les biocéramiques élaborées à partir de poudres de C_bHA sont alors des $C_{a/b}HA$. Il est, à ce jour, impossible de concevoir une biocéramique pure et dense en C_bHA exempte d'ions carbonate en sites A.

I.2.3 Caractérisation de la composition chimique des sites A

La composition chimique des sites A des apatites phosphocalciques évolue dès qu'un traitement thermique leur est appliqué, avec de possibles conséquences sur la réponse biologique [108,189–191]. Les travaux de Pluduma montrent ainsi que la déshydratation des sites A influence la réponse ostéoblastique : elle conduit à un abaissement de l'adhésion et de la différenciation ostéoblastique [189]. Quant à la carbonatation des sites A, elle n'améliore pas, voire diminue, les propriétés biologiques de l'HA en termes de prolifération et d'adhésion ostéoblastique [108,190,191] (les performances biologiques des CHA sont attribuées majoritairement aux C_bHA).

Un contrôle fin de la composition des pièces produites est donc essentiel pour une réponse biologique maîtrisée. Différentes techniques de caractérisation sont proposées dans la littérature pour évaluer la composition des sites A.

I.2.3.1 Contrôle de la composition chimique des sites A d'une apatite non carbonatée

Comme évoqué précédemment (cf. section I.2.2.1a), la composition des sites A d'un échantillon en O_xHA peut être prédite à partir des conditions expérimentales appliquées au cours de son procédé d'élaboration, par simple application numérique de (eq.I.23), où T correspond à la température appliquée et P_{H_2O} à la pression partielle en H_2O dans le four [140,151].

(eq.I.23) $$\frac{x^2 P_{H_2O}}{(2-2x)^2} = (1{,}6.10^6)\ e^{\frac{-251.10^3}{RT}}$$

Cependant, la valeur de x fourni par (eq.I.23) décrit la composition chimique d'une O_xHA en équilibre thermodynamique. Une telle composition est théorique et ne s'obtient que par un traitement thermique en conditions isotherme et isobare sur une durée infinie. En pratique, des phénomènes cinétiques peuvent induire un ralentissement de la déshydratation des sites A et empêcher d'atteindre cette composition. La mise en place d'une méthode expérimentale de caractérisation de la

composition chimique des sites A des O_xHA est donc nécessaire. De nombreuses techniques se retrouvent dans la littérature, dont les avantages et inconvénients sont discutés dans la thèse de Pluduma publiée en 2017 [192] et résumés dans le Tableau I-4.

Aucune de ces techniques n'est totalement satisfaisante. Suite à ce constat, Pluduma met en place une étude métrologique comparative de différents protocoles [192], afin de définir une méthodologie rigoureuse de caractérisation de la composition chimique des sites A d'une O_xHA. L'ATG étant une technique de caractérisation simple et rapide, l'auteur se tourne dans un premier temps vers cette méthode et teste différents protocoles :

- Traitement thermique d'un échantillon d'O_xHA sous atmosphère neutre jusqu'à sa décomposition totale en TCP et TTCP suivant l'équilibre (eq.I.24). Il s'agit de la méthode la plus utilisée dans la littérature [140,141,155,159–161,193].

(eq.I.24) $$\mathrm{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x}^{(s)} = 2\mathrm{Ca_3(PO_4)_2}^{(s)} + \mathrm{Ca_4(PO_4)_2O}^{(s)} + (1-x)\mathrm{H_2O}^{(g)}$$

- Traitement thermique d'un mélange O_xHA – pyrophosphate de calcium ($Ca_2P_2O_7$) sous atmosphère neutre pour produire du TCP suivant l'équilibre (eq.I.25). Cette réaction est totale à 1100 °C.

(eq.I.25) $$\mathrm{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x}^{(s)} + \mathrm{Ca_2P_2O_7}^{(s)} = 4\mathrm{Ca_3(PO_4)_2}^{(s)} + (1-x)\mathrm{H_2O}^{(g)}$$

- Traitement thermique d'un mélange O_xHA – fluoride de calcium (CaF_2) pour déplacer les ions OH^- par des ions F^- suivant l'équilibre (eq.I.26). Cette réaction est totale à 900 °C.

(eq.I.26) $$\mathrm{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x}^{(s)} + \mathrm{CaF_2}^{(s)} = \mathrm{Ca_{10}(PO_4)_6F_2}^{(s)} + \mathrm{CaO}^{(s)} + (1-x)\mathrm{H_2O}^{(g)}$$

La perte de masse Δm enregistrée au cours de ces traitements thermiques, relative à la masse d'échantillon initiale m_0, est reliée à la composition de l'O_xHA suivant la relation décrite par (eq.I.27), à condition que la déshydratation des sites A soit l'unique source d'espèces volatiles. Dans le cas de l'HA stœchiométrique, la perte de masse enregistrée par ces trois méthodes est égale à 1,79%.

(eq.I.27) $$\frac{\Delta m}{m_0} = -\frac{(1-x)\,M_{H_2O}}{M_{HA} - xM_{H_2O}}$$

L'auteur énonce les directives à suivre pour une mesure fiable par ATG, notamment (i) séchage de l'échantillon avant analyse pour réduire au maximum la perte de masse due à un départ d'eau adsorbée en surface, et (ii) soustraction de la perte de masse enregistrée entre 100 °C et 400 °C à la masse d'échantillon analysé pour définir sa masse sèche (ces pertes de masses ne sont pas prises en compte). Malgré ces précautions, aucun protocole n'apparaît satisfaisant : manque de répétabilité, superposition des domaines thermiques correspondant à la déshydratation des sites A et de l'élimination des substances adsorbées entraînant une sous-estimation de x, préparation des échantillons pour les réactions solides trop complexe, *etc*. L'auteur préconise donc le recours à des techniques d'analyses spectroscopiques (IR notamment) pour déterminer la composition chimique des sites A des O_xHA. La méthode recommandée consiste à calculer un ratio OH/PO_4 en divisant l'aire intégrée sous la bande IR spécifique à la vibration OH à 630 (υ_L) cm^{-1} par la somme des aires intégrées sous les bandes IR spécifiques aux vibrations PO_4 dans le domaine 500 – 700 (υ_4) cm^{-1}.

Techniques	Références	Inconvénients
Application numérique de (eq.I.23)	[151]	- Nécessite de connaître la pression partielle en H_2O dans le four - Approximation thermodynamique : ne prend pas en compte les effets cinétiques d'un traitement thermique. La valeur de x peut donc être surestimée
Dissolution dans de l'acide et titration par méthode de Karl Fisher	[19,194,195]	- Analyse compliquée - Manque de fiabilité : le résultat peut être influencé par la présence d'eau adsorbée sur l'échantillon
Paramètres de maille (DRX)	[141,149,151,157]	- Aucun consensus dans la littérature sur les évolutions des paramètres de maille avec la déshydratation des sites A
Analyses spectroscopiques (IR ou Raman)	[19,146,152–155,196]	- Nécessite une référence externe ou une courbe de calibration - Interférence avec l'eau atmosphérique - Résultat fortement influencé par les propriétés physico-chimiques de l'échantillon (cristallinité, granulométrie, composition chimique en sites B)
Analyse de résonnance magnétique (RMN)	[133,135,197]	- Technique chronophage - Faible sensibilité
Déplacement des OH^- par réaction avec CaF_2 (ATG)	[19,159]	- Pollution des fours - Préparation complexe des échantillons - Manque de fiabilité : élimination des espèces adsorbées en surface des échantillons au cours de la mesure. Le résultat est une surestimation de x
Déshydratation totale de l'échantillon (ATG)	[140,141,155,159–161,193]	- Manque de fiabilité : élimination des espèces adsorbées en surface des échantillons au cours de la mesure. Le résultat est une surestimation de x - Manque de répétabilité

Tableau I-4 : Techniques de caractérisation de la composition des sites A d'une O_xHA (source : [19,192])

Les aires intégrées sont calculées par une procédure mathématique appelée *curve fitting*. Celle-ci consiste à ajuster un profil IR théorique sur le profil IR expérimental de l'échantillon par l'intermédiaire d'un algorithme d'optimisation. Pluduma propose un modèle mathématique correspondant à une somme de 7 courbes lorentziennes pour le *curve fitting* du massif de bandes IR compris entre 500 et 700 cm^{-1} (Figure I-13). Parmi les 7 bandes IR, seules 5 ont un sens physique : vibration OH à 633 cm^{-1} (υ_L), vibration PO_4 à 566, 574 et 602 cm^{-1} (υ_4) et vibration spécifique à l'O_xHA à 614 cm^{-1}. Les deux bandes restantes, à 552 et 654 cm^{-1}, ont été ajoutées pour assurer la convergence du modèle mathématique et n'ont pas de sens physique.

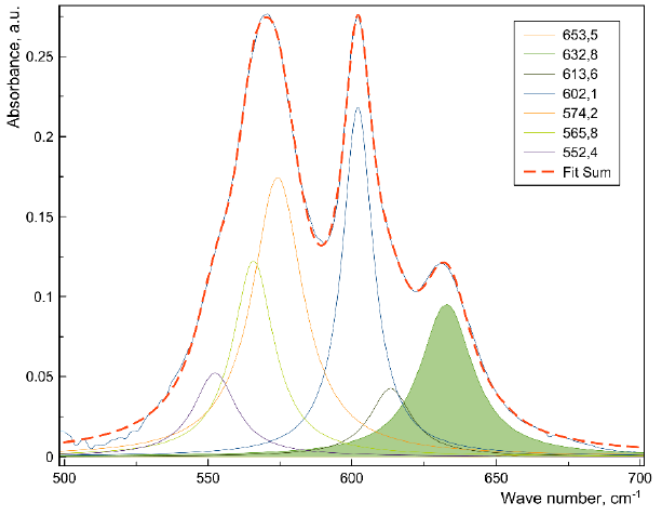


Figure I-13 : *Curve fitting* du massif de bandes IR comprises entre 500 – 700 cm^{-1} sur le spectre IR d'une $O_{0.7}HA$ (source : [192]). La vibration des ions OH^- à 630 (υ_L) cm^{-1} utilisée pour déterminer la quantité d'ions OH^- en sites A de l'apatite analysée est colorée en verte.

Le ratio OH/PO_4 obtenu pour une O_xHA est ensuite comparé à celui obtenu pour une HA parfaitement stœchiométrique. En supposant l'évolution du ratio OH/PO_4 linéaire avec x, il est alors possible de déduire la composition chimique de l'O_xHA.

La méthode est théoriquement limitée à la caractérisation d'O_xHA dont la valeur de x n'excède pas 0,75 compte tenu de l'extinction de la bande IR à 630 cm^{-1} au-delà [144,146,149,153]. Pluduma parvient cependant à caractériser une $O_{0,87}HA$ et une $O_{0,92}HA$ [192].

Malheureusement, le protocole proposé ne peut être reproduit. Pluduma n'indique ni la méthode employée pour la définition de la ligne de base, ni les valeurs d'initialisation ou les contraintes imposées pour l'opération mathématique de *curve fitting*. Comme toute modélisation mathématique, le résultat du *curve fitting* est fortement impacté par ces paramètres d'entrée.

I.2.3.2 Contrôle de la composition chimique des sites A d'une apatite carbonatée

Le contrôle de la composition chimique des sites A d'une C_aO_xHA s'effectue essentiellement par analyse élémentaire de carbone [171,185]. La mesure physique ne fournissant qu'une unique valeur numérique, et la composition chimique d'une C_aO_xHA étant déterminée à deux inconnues près (a, x), les auteurs émettent arbitrairement l'hypothèse que la quantité d'oxygène des sites A est supposée négligeable et considèrent alors une C_aHA. La composition de cette C_aHA s'obtient alors par application numérique de (eq.I.28).

Les auteurs peuvent également se contentent de la teneur en ions carbonate pour différencier leurs échantillons [171,185].

(eq.I.28) $$\text{pourcentage massique de carbone } (\%) = 100\ \frac{aM_C}{10M_{Ca}+6M_{PO_4}+(2-2a)M_{OH}+aM_{CO_3}}$$

Le pourcentage massique en carbone maximal pour une C_aHA est de 5,82% (a = 1). La plupart des mesures sont effectuées sans étape de dégazage au préalable (pas d'élimination des substances carbonées adsorbées en surface des échantillons). Le résultat obtenu est donc bien souvent une surestimation de la quantité de carbone contenu dans les poudres.

Il est également possible d'utiliser l'ATG pour remonter à la composition d'une C_aO_xHA [183]. Les auteurs émettent à nouveau l'hypothèse d'une quantité d'ions oxygène en sites A négligeable, la mesure physique ne fournissant qu'une unique valeur numérique. La perte de masse Δm enregistrée au cours d'une rampe de montée en température jusqu'à décomposition, relative à la masse d'échantillon initiale m_0, est reliée à la composition de la C_aO_xHA suivant la relation décrite par (eq.I.29).

(eq.I.29) $$\frac{\Delta m}{m_0} = -\frac{M_{H_2O}-a(M_{H_2O}-M_{CO_2})}{M_{HA}-a(M_{H_2O}-M_{CO_2})}$$

Cette technique présente à la fois les inconvénients liés à la thermogravimétrie et ceux liés à la sous-estimation de la quantité d'ions oxygène en sites A. Le résultat obtenu est donc également une surestimation de la quantité de carbone contenu dans les poudres.

D'autres auteurs ont recours à l'IR et quantifient de manière indirecte la teneur en carbonate des sites A, à l'aide de l'intensité de la bande IR spécifique à la vibration librationnelle des ions hydroxyde à 630 cm^{-1} [172,176,183]. Or une extinction de cette bande a été observée dès 10 à 20% d'ions hydroxyde substitués par des ions carbonate.

Enfin, un travail conséquent a été réalisé par B. Charbonnier pour proposer une technique robuste de quantification d'ions carbonate en sites A par IR [184], applicable pour les apatites en général, qu'elles soient carbonatées en sites B ou non. Le principe de la mesure consiste à remonter à la teneur en ions carbonate de type A à partir de l'intensité des bandes IR qui sont associées à leurs vibrations. Compte tenu des déformations induites par la substitution de carbonates en sites A et en sites B, une référence interne est utilisée pour normaliser l'intensité des spectres IR. Une courbe de calibration est disponible à cet effet, reliant intensité de bandes IR au pourcentage massique en carbonates de type A. Cette courbe de calibration est cependant construite à partir d'analyses élémentaires de carbone contenus dans des poudres de référence élaborées spécifiquement pour cette étude. Les résultats ne prennent donc pas en considération la présence d'ions oxygène en sites A. Par ailleurs, cette méthode ne permet pas de caractériser complétement la composition des sites A, puisque ne fournit pas la quantité d'ions oxygène présents en sites A.

Il n'existe donc pas, à ce jour, de méthodes expérimentales permettant de déterminer la composition exacte en sites A d'une C_aO_xHA.

I.3 Stratégie de l'étude

Les performances biologiques des CHA décrites dans la littérature permettent d'envisager ce matériau comme une solution plus efficace pour combler les petits défauts osseux et comme un matériau

support adapté dans une stratégie d'ingénierie tissulaire pour traiter les grands défauts osseux. Le principal atout de ce matériau est sa biodégradation qui peut être modulée selon sa teneur en ions carbonate.

De par la finalité clinique envisagée, les céramiques en CHA seront soumises à une forte réglementation (*e.g.* norme française NF S 91-155, norme ISO 13485). L'obtention des certifications en vue de leur commercialisation requiert donc une qualification biologique rigoureuse de la phase CHA. Ceci implique, en amont, l'élaboration de matériaux standardisés et parfaitement contrôlés. Si la synthèse de poudre de composition contrôlée est maîtrisée, le procédé d'élaboration traditionnel d'une biocéramique implique un traitement thermique à haute température, qui, dans le cas de l'HA ou des C_bHA, entraîne des modifications chimiques profondes et encore mal-maîtrisées. Deux raisons majeures expliquent cela :

- un manque d'études scientifiques concernant les modifications chimiques subies par la structure apatitique lorsque celle-ci est traitée thermiquement sous atmosphère riche en CO_2 ;
- des méthodes imprécises de caractérisation de la composition des sites A.

De ce fait, à ce jour, aucune étude ne s'est attachée à produire des biocéramiques en CHA sur-mesure, de composition personnalisée et parfaitement caractérisée.

Sur un autre plan, ces modifications chimiques interviennent en parallèle des mouvements de matière qui s'opèrent lors du frittage (frittage-réactif) et qui conditionnent l'architecture finale de la pièce. Quelques études mettent en évidence l'influence de ces modifications chimiques sur la manière dont la matière diffuse [187] et donc sur la microstructure de la pièce finale. Ainsi, un panel de compositions chimiques, nécessaire pour évaluer l'influence des ions carbonate sur la réponse biologique, peut être associé à un panel de microstructures. Or ces deux paramètres (architecture et chimie) impactent la réponse biologique. La plupart des études référencées dans la littérature portant sur l'évaluation du potentiel biologique des CHA ne fait pourtant pas état d'une caractérisation microstructurale fine des différentes pièces produites.

Dans le but d'évaluer rigoureusement le potentiel biologique des CHA en vue de la commercialisation de cette nouvelle phase, une meilleure compréhension des évolutions physico-chimiques et microstructurales qui accompagnent leur élaboration est requise. Par conséquent, le présent travail s'intéresse, d'une part, à caractériser les échanges ioniques entre les sites A de la structure apatitique et l'atmosphère, et d'autre part, à étudier leur impact sur l'évolution de la composition chimique et de la microstructure de l'apatite lors de son traitement thermique. Ce travail, majoritairement conduit sur des apatites purement phosphocalciques en première approche, s'ordonne selon trois axes :

- étude des échanges ioniques entre l'apatite phosphocalcique et son atmosphère de traitement thermique (Chapitre II) ;
- développement de modèles prédictifs de la composition de l'apatite phosphocalcique après un traitement thermique sous conditions expérimentales contrôlées (Chapitre III), le cas de l'apatite phosphocalcique carbonatée de type B a également été traitée dans ce chapitre ;
- évaluation de l'impact des échanges ioniques sur les mouvements de matière au sein de l'apatite phosphocalcique lors de son frittage (Chapitre IV).

Ces éléments devraient permettre, à terme, de proposer des matériaux de composition chimique et de microstructure contrôlées et standardisées pour l'évaluation de leur potentiel biologique.

Chapitre II
REACTIVITE

Etude des réactions solide/gaz entre la structure apatitique et son atmosphère de traitement thermique

Dans le cas de l'HA, les traitements thermiques (calcination et frittage) sont le lieu de réactions hétérogènes solide/gaz susceptibles de faire considérablement évoluer les caractéristiques physico-chimiques du produit traité. Les principales évolutions constatées sont des modifications de la composition de ses sites A et de sa surface spécifique. Les évolutions chimiques ont lieu exclusivement sur les sites A de l'HA via des réaction d'hydratation/déshydratation et de carbonatation/ décarbonatation. Ainsi, il convient de maîtriser ces échanges ioniques pour garantir la composition finale d'une pièce à base d'HA.

Le premier axe de cette thèse consiste donc en une étude approfondie des échanges ioniques entre les sites A de la structure apatitique et une atmosphère riche en CO_2. Ce travail a fait l'objet d'un article présenté à la section II.1, dans lequel nous nous sommes attachés à caractériser de façon la plus rigoureuse possible la composition des sites A. Ce travail a révélé l'importance de maîtriser la composition de l'atmosphère de traitement thermique, ce qui a fait l'objet d'une étude complémentaire présentée en section II.2. Différentes cinétiques réactionnelles ont également été mises en évidence et ont été plus extensivement étudiées dans la section II.3.

II.1 Article

L'article présenté dans cette section est en préparation pour une soumission dans la revue *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Pour cette raison, le corps du texte de la section II.1.2 est en anglais.

II.1.1 Positionnement de l'étude

La nature, la cinétique et la vitesse des réactions solide/gaz dépendent à la fois des propriétés physico-chimiques et architecturales initiales de l'échantillon et des paramètres de traitements thermiques [198] (Figure II-1). Ainsi, dans le contexte de l'élaboration d'une biocéramique, les évolutions occasionnées lors de l'étape de calcination peuvent, en retour, influencer celles qui se dérouleront au cours du frittage (Figure I-4).

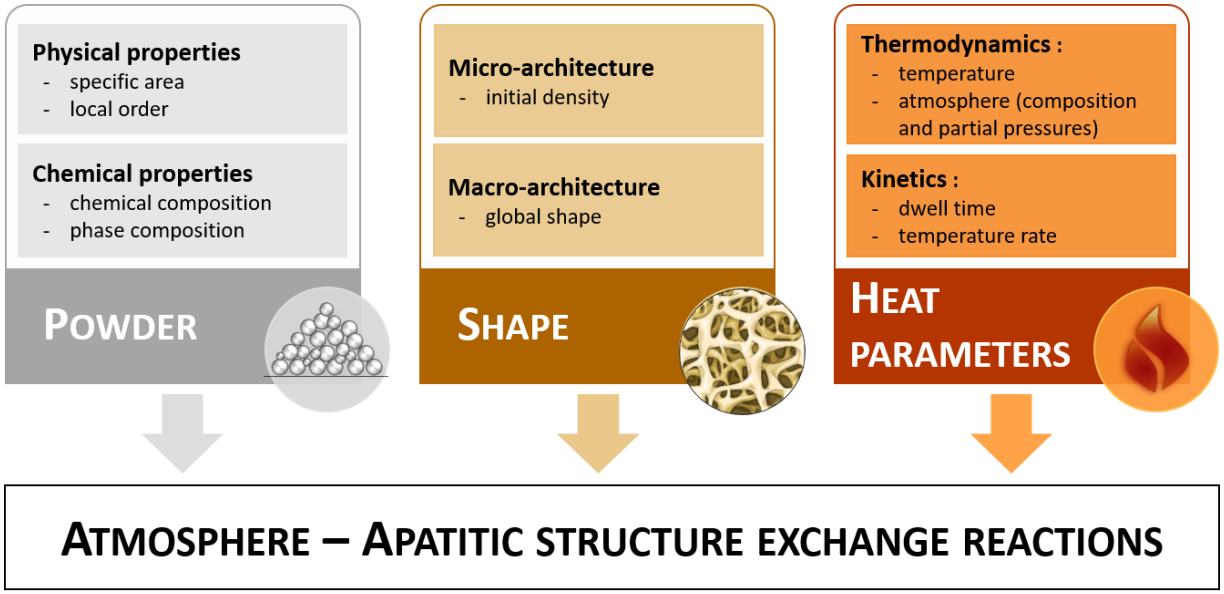


Figure II-1 : Paramètres pouvant influencer les échanges ioniques entre les sites A de la structure apatitique et son atmosphère de traitement thermique.

Etudier l'influence de l'ensemble de ces paramètres sur les échanges ioniques entre la structure apatitique et son atmosphère de traitement thermique étant trop ambitieux pour une thèse, seuls certains paramètres ont été sélectionnés. Ainsi, ce travail vise à décrire l'influence de la surface spécifique et de la composition des sites A de l'échantillon sur ces échanges ioniques dans des conditions expérimentales (température, pression partielle en CO_2 et en H_2O) fixées. L'étude envisagée présente ainsi un double intérêt : elle permet, d'une part, d'apporter des connaissances fondamentales sur ces réactions solide/gaz, et d'autre part, d'évaluer dans quelles mesures la calcination influence les échanges ioniques au cours du frittage et impacte la composition finale d'une pièce céramique (intérêt applicatif).

L'étude proposée se limite donc aux échanges ioniques entre une apatite monophasique, purement phosphocalcique, et une atmosphère riche en CO_2, en conditions isothermes et sous pression atmosphérique. Ces conditions de traitement thermique sont choisies de sorte à mimer des conditions réelles de frittage. Compte tenu des limites des techniques de caractérisation physico-chimique traditionnelles (*e.g.*, DRX, FTIR), l'étude se restreint également à des échantillons présentant un ordre local élevé, *i.e.,* fortement cristallisés. Par ailleurs, les essais sont réalisés sur lit de poudre pour s'affranchir des effets dus à l'architecture de l'échantillon.

Le four utilisé pour cette étude correspond à une thermobalance SETSYS (Setaram Instrumentation, France) dont le fonctionnement est détaillé dans l'Annexe A1.

II.1.2 Manuscrit

KEY ROLES OF THE INITIAL A-SITES COMPOSITION AND SPECIFIC SURFACE AREA IN HIGH-TEMPERATURE EXCHANGE REACTIONS IN HYDROXYAPATITE

Sophie GUILLOU[1], Nathalie DOUARD[1], Solène TADIER[2], Laurent GREMILLARD[2], Didier BERNACHE-ASSOLANT[1], David MARCHAT[1]

[1] INSERM U1059 SAINBIOSE, CIS, Mines de Saint-Etienne, 158 Cours Fauriel, 42023 SAINT-ETIENNE

[2] Univ Lyon, INSA Lyon, UCB Lyon 1, CNRS, MATEIS UMR 5510, 7 Avenue Jean Capelle, 69621 VILLEURBANNE

Corresponding author: sophie.guillou@emse.fr

Abstract

The manufacturing of carbonated hydroxyapatite bioceramics with controlled composition and microstructure is still challenging and reveals our lack of knowledge about their physico-chemical properties, particularly in reactive atmosphere and high temperatures – required during the sintering process for ceramic consolidation. This work lays the first stone to tackle this issue by investigating the solid-gas reactions occuring between oxy-hydroxyapatites (OxHA) and a CO2-rich atmosphere during heat treatment. More particularly, A-sites substitutions occuring during heat treatment were studied depending on the initial A-sites composition and specific surface area (SSA) of various OxHA. Accordingly, OxHA reference powders were produced, extensively characterized, then heat-treated under a CO2-rich atmosphere at 950 °C for 5 h. The physico-chemical and microstructural properties of the reference and carbonated samples were assessed by XRD, FTIR spectroscopy, TGA, chemical analysis, BET and SEM. Results showed that the OH content of the A-sites of OxHA controls the exchange reactions under a CO2-rich atmosphere: a high initial OH content induced a concomitant A-sites dehydration and carbonation, conversely, a low initial OH content induced an A-sites hydration before anything else. Furthermore, the SSA influenced significantly the solid-state gas exchange reactions by controlling the kinetic law. The modulation of the exchange reactions between HA and a CO2-rich atmosphere is then possible by adapting the physico-chemical properties of the powder before sintering.

Keywords

Calcium phosphates, carbonated hydroxyapatite, thermogravimetric analysis, high-temperature exchange reactions, kinetics

1. Introduction

In the field of critical sized bone filling, current therapeutic solutions (e.g., bone grafting with human, animal, or natural materials, or bone replacement with synthetic materials) are still facing challenges [37]. Calcium phosphate materials, such as stoichiometric hydroxyapatite (HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) and tricalcium phosphate (TCP, $Ca_3(PO_4)_2$) have been clinically implanted for more than 30 years [37] and yet do not fulfill the requirements for large bone defect [32]. They display relatively poor osteo-inductive properties [61,62] and their biodegradation rate is still unsuitable to support the development of a newly formed bone [49,54].

Because of their limitations, efforts have been dedicated to the processing of new synthetic bio-inspired implants [35,199]. In line with this current trend, carbonated hydroxyapatites (CHA) stand out for their very close similarity with the natural bone mineral, which composition can be approximated by $Ca_{8.3}(PO_4)_{4.3}(HPO_4)_{0.7}(CO_3)_{1,0}(OH)_{0.15}(CO_3)_{0.07}$ [21,22]. CHA show an ability to create a functional interface with the natural bone [45,116], induce a higher rate of bone formation [200] and their degradation products are naturally metabolized by cells [201]. Moreover, their biodegradation rate is increased compared to HA and has been shown related to their carbonate ion content [49,61,108,117,118,202]. This particular property makes it possible to consider patient-specific implants with a customized biodegradation rate.

Carbonate ions can be located on both phosphate (B-site) and hydroxyl (A-site) structural locations of HA. A-sites carbonate-for-hydroxyl substitution results from thermally activated reaction between the apatite structure and a CO_2-rich atmosphere according to Eq. (1) (Kröger-Vink notation reminded in Table 1) [126,165,181].

$$(1) \qquad {CO_2}^{(g)} + 2OH^{\times}_{OH} = {CO_3}'_{OH} + V^{\circ}_{OH} + H_2O^{(g)}$$

Table 1: Kröger-Vink notation

Notation	Ion / Structural location	Net electronic charge
$OH^{\times}_{OH}$	OH^- ion in the OH structural location	Neutral charge
O'_{OH}	O^{2-} ion in the OH structural location	single negative charge
${CO_3}'_{OH}$	CO_3^{2-} ion in the OH structural location	single negative charge
V°_{OH}	Vacancy in the OH structural location	single positive charge

The biological evaluations of A-type CHA bioceramics(C_aHA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2a}(CO_3)_a$ with $0 \leq a \leq 1$) showed either lower or, at best, equal biological response than HA in term of osteoblast adhesion and proliferation [108,190,191]. To our best knowledge, the improved biological properties of CHA are mostly attributed to B-type CO_3^{2-} ions. B-site CHA (C_BHA, $Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b}$, with $0 \leq b \leq 2$ [127]) powders are synthesized trough aqueous precipitation by mixing calcium, phosphate and carbonate solutions under regulated temperature, pH and atmosphere. Even though this synthesis step is nowadays a well-known procedure [123,124,203], manufacturing of C_BHA bioceramics is still challenging. The sintering step, which is required to consolidate the shaped body, must be carried out under a CO_2-rich atmosphere to prevent from thermal decomposition [127], leading to an enrichment of the A-sites in CO_3^{2-} ions and therefore to A/B-type CHA ($C_{A/B}HA$). This chemical modifications could alter the bioceramic biodegradation rate and potentially reduced its biological potential. In addition, the presence of CO_3^{2-} ions in the A-sites has been shown to hinder densification [187]. Sufficient consolidation of $C_{A/B}HA$-based bioceramics requires a higher sintering temperature or longer sintering dwell time, which may be accompanied by thermal decomposition or grain growth. The possibility of controlling the density and size of the submicropores, which are key elements to promote revascularization [204] and osteoclastogenesis [97,205], could then be reduced.

As a result, the carbonate-for-hydroxyl substitution into the apatite lattice, induced during the sintering under a CO_2-rich atmosphere, impacts both the final composition and the microstructural features of CHA bioceramics. As the interactions between an implant and surrounding cells highly depend on both these properties [32,84,93,96], this carbonate-for-hydroxyl substitution must be carefully controlled. Yet, no study about these solid-gas exchange reactions is available in literature. This study lays the first stone to tackle this issue by submitting and investigating a simplified OH-CO_2 model that is the gas-solid exchange reactions occuring between oxy-hydroxyapatites (O_xHA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x$ with x ranging from 0 to 0.79) and a CO_2-rich atmosphere during heat-treatments. This OH-CO_2 model constitutes a first step towards the understanding of the underlying mechanisms driving exchange reactions between CO_2 and the A-sites; before switching to more complex models, as with the $C_{A/B}HA$.

This work focused on the influence of the initial A-sites chemical composition on those exchanges reactions. Modulation of this parameter has been achieved by controlled heat-treatments of a stoichiometric HA powder under dry atmosphere. Under such experimental conditions, A-sites dehydration according to Eq. (2) is induced, leading to O_xHA samples [140,206]. The A-sites dehydration extent (x) depends on the heat-treatment parameters.

(2) $$2OH^{\times}_{OH} = O'_{OH} + V^{\circ}_{OH} + H_2O^{(g)}$$

Preventing decomposition while manufacturing O_xHA remains difficult since HA thermal stability is directly related to its A-sites composition [144,160,162,170,206–208]. When a critical A-sites vacancy content is reached, mostly above 0.8 [140,141] (temperatures range from 1150 °C to 1450 °C under dry atmospheres [162,163,166,170,193]), O_xHA decomposes into a mixture of TCP and tetracalcium phosphate (TTCP, $Ca_4(PO_4)_2O$) according to Eq.**Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

(3) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x = 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4(PO_4)_2O + (1-x)H_2O \quad \text{with } 0 < x < 1$$

Then the very essence of this work is a strict monitoring of all manufacturing and characterization steps, from the chemical synthesis of the HA powder to the characterization of the A-type carbonated hydroxyapatite samples.

2. Materials and Methods

2.1 Preparation of reference materials

2.1.1 Hydroxyapatite powder synthesis

HA powder was synthesized by aqueous precipitation, following the procedure detailed in [25]. A diammonium hydrogen phosphate aqueous solution ($(NH_4)_2HPO_4$, 99%, Merck, Germany) was added to a calcium nitrate aqueous solution ($Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$, 99%, Merck, Germany) while maintained under stirring. The reaction was performed under argon flow (Ar, Ar Premier, AirProducts, United-States, Table 2) at constant temperature of 65 °C and pH of 8.0. The pH was regulated through the addition of a 28% ammonia solution (Merck, Germany) by means of a dosing pump (ProMinent, England) coupled with a pH controller and a sensor. The suspension was matured for 20 h, then centrifuged at 4000 rpm for 5 min (Thermo Scientific, France). The wet cakes obtained were dried at 80 °C overnight then ground for 15 min at 150 rpm in absolute ethanol (H_3CCH_2OH, > 99.5%, VWR, Germany) by means of a planetary ball mill (PM400, Retsch, Germany) with zirconium oxide jars and balls, then sieved at 25 µm (Russelfinex, Belgium), and dried at 120 °C for 24 h. Powder was finally heat-treated at 400 °C for 2 h (Carbolite, United Kingdom) under air to remove the main synthesis residues. The obtained powder is hereafter designed as the raw HA powder and was a monophasic poorly crystallized stoichiometric HA with remaining synthesis residues (*e.g.*, NO_3^{2-}).

Table 2: Gas specifications from AirProducts

Gas	H_2O (ppm)	CO_2 (ppm)
Ar Premier	2	0
He Premier	2	0
CO_2 UltraPure	2	N.A.

2.1.2 Preparation of the reference samples

Four reference samples were prepared: one corresponding to the stoichiometric HA, hereafter designed by sHA, and three others corresponding to O_xHA with various OH content, designed hereafter by OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c. OHA_1^c was designed with a similar A-sites composition as OHA_1 and a similar SSA as OHA_2^c.

The sample sHA was obtained by heating 50 g of the raw HA powder in a tubular furnace (RS80, Naberthem, Germany) at 950 °C for 5 h under 72 kPa of Ar and 28 kPa of H_2O. This gas mixture was provided by a controlled humidity generator (WETSYS 0-200 mL/min, Setaram Instrumentation, France) programmed to deliver a gas at 60 °C with 90% relative humidity and a flow rate of 150 mL/min. Those parameters were defined after a calibration study of the WETSYS device. After the heat-treatment, the powder was ground in absolute ethanol, sieved at 25 µm, and dried as explained previously (section 2.1.1).

Three O_xHA samples were obtained by fit-for-purpose heat-treatment of sHA in the furnace of a thermobalance (SETSYS Evolution, Setaram Instrumentation, France) under helium flow (20 mL/min, He Premier, AirProducts, United States, Table 2). The furnace atmosphere was 101.28 kPa of He and 0.02 kPa of H_2O. After loading the sample and before heating, the furnace chamber was vacuumed down to 10^{-4} kPa. The gas flow was then activated and an isothermal stage at 500 °C for 5 h was applied. The heat-treatment used for manufacturing the samples began from 500 °C. Heating and cooling rates were set to 10 °C/min. The others heat parameters are detailed in section 3.1.2

Samples were produced with two furnace configurations. The first configuration was used to record high-resolution thermogravimetric (TG) signals, and consisted in batches of 70 mg using an alumina crucible of 170 uL. The second configuration was used to produce samples for physico-chemical characterization, and consisted in batches of 600 mg using an alumina crucible of 1300 uL. Each sample was produced in triplicate in each furnace configuration. The isotherm dwell time in the second configuration was adjusted in order to obtain the same chemical composition and microstructure as in the first configuration.

Each reference sample was finally stored in a desiccator to preserve it from moisture prior to their characterization.

2.1.3 Preparation of the carbonated samples

Four carbonated samples were obtained by heat-treating each reference samples respectively at 950 °C under a flow of 101.28 kPa of CO_2 (CO_2 UltraPure, AirProducts, United States, Table 2) and 0.02 kPa of H_2O in the SETSYS furnace (20 mL/min). After loading the reference sample and before heating, the furnace chamber was vacuumed down to 10^{-4} kPa. The gas flow was then activated. Heating and cooling rates were set to 30 °C/min.

As for the reference samples, the carbonated samples were elaborated either in batches of 70 mg or in batches of 600 mg. Each sample was produced in triplicate. In the first configuration, the isothermal dwell time at 950 °C was set at 5 h. This time was adjusted in the second configuration to obtain the same chemical composition and microstructure as in the first one.

2.2 Characterization methods

Thermogravimetric analyses (TGA) were done on batches of 70 mg, while batches of 600 mg of powder were used for the physico-chemical and microstructural characterizations. For clarity, TG curves, IR spectra and DRX patterns represented in the figures are the curves of one of the triplicate, and are representative of the others.

2.2.1 Thermogravimetric analyses

The sample sHA was analyzed in SETSYS from room temperature (RT) to 1300 °C at 2 °C/min under He flow at 20 mL/min. The TG signal was converted into mass variation (in %) with respect to the initial mass of powder m_0 filled in the crucible. This analysis was carried out in triplicate.

In addition, TG signals were recorded during the preparation of each sample (reference and carbonated). TG signals were reset and normalized (in %) compared to the mass of powder in the crucible after the isotherm stage at 500 °C for 5 h. Experimental mass variations were compared to different simple kinetic models using the software Matlab (R2018b, Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc., United-States). For each TGA, a blank run was recorded using an alumina powder (Al-606010, Goodfellow, England) then subtracted from the signal obtained with a sample to reduce experimental drifts.

2.2.2 Physico-chemical characterization

Each sample was manually ground with agate mortar and pestle prior to its physico-chemical characterization.

The purity of the raw HA powder was established through the determination of its Ca/P molar ratio by X-ray diffractometry (XRD) following the procedure detailed in [156]. Crystalline phases were identified by means of a D8-A25 θ/θ X-ray diffractometer (Brüker, Germany) equipped with a Lynx-Eye Position Sensitive Detector (aperture angle 2.946 °) using CuK_α radiation and operating at 40 kV and 40 mA. The X-ray patterns were collected over the 2θ range 10 – 120 ° with angle and time increments of 0.03 ° and 0.6 s respectively. The experimental patterns were compared with the reference patterns in ICDD-PDF (International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction Files). Lattice parameters were determined using the Le Bail's refinement method. The refinement was carried out in the hexagonal space group $P6_3/m$.

Fourier Transformed Infrared (FTIR) absorption spectra were recorded using a MIR VERTEX 70 Spectrometer (Bruker, Germany) using an attenuated total reflection (ATR) System. Spectra were recorded over the range 4000 – 400 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} and were obtained by averaging signals of 64 scans. Spectra were normalized with respect to the υ_4 band of the PO_4 group at 600 cm^{-1}, according to a classical procedure [209] relevant for samples with the same B-site composition. IR bands assignment was done following a dedicated in-house work [184].

The carbonate ion content (w/w) of each carbonated sample was determined by combustion elemental analyzer (LECO CS-444 carbon/sulphur, LECO Instruments, UK). Measurements were performed in triplicate. The amount of atmospheric CO_2 adsorbed at each powder surface was determined on the corresponding reference sample, then subtracted from the measurements.

2.2.3 Microstructural analyses

The SSA of each sample was measured in triplicate using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) 5-points method using N_2 adsorption isotherm (ASAP 2010, Micromeritics, Germany), after outgassing the powder at 200 °C for 5 h.

Morphological evolutions induced by the heat-treatment under the CO_2-rich atmosphere were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Zeiss Supra 55VP microscope (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Germany) at 1 kV voltage, without any coating. Each sample was dispersed by sonication for 5 min in absolute ethanol.

3. Results

3.1 Characterization of the reference samples

3.1.1 Stoichiometric hydroxyapatite sample (sHA)

The XRD pattern of sHA shows a highly crystalline monophasic apatite structure (Figure 2A, in blue). The refined lattice parameters were a = 9.420 Å and c = 6.882 Å (Table 3).

Table 3: Physico-chemical characterization of the reference samples (mean value obtained on three replicates): Mass gain (%) of sHA recorded at the end of the heat-treatment used for the elaboration of the reference samples, A-sites composition, lattice parameter a (Å), lattice parameter c (Å), and SSA (m²/g)

Sample	TG (%)	A-sites composition	a (Å)	c (Å)	SSA (m²/g)
sHA	N.A.	$(OH_{OH})_2$	9.420	6.882	8.6
OHA_1	0.79	$(OH_{OH})_{1.16}(O'_{OH})_{0.42}(V°_{OH})_{0.42}$	9.418	6.881	5.1
OHA_1^c	0.78	$(OH_{OH})_{1.24}(O'_{OH})_{0.38}(V°_{OH})_{0.38}$	9.417	6.883	0.8
OHA_2^c	1.43	$(OH_{OH})_{0.42}(O'_{OH})_{0.79}(V°_{OH})_{0.79}$	9.405	6.889	0.8

Figure 2B displays the IR spectrum of sHA (in blue) in the ranges 3600 – 3550 cm^{-1}, 1150 – 850 cm^{-1} and 700 – 500 cm^{-1}. The IR bands specific to OH group in HA environment at 3572 (υ_S) and 628 (υ_L) cm^{-1} were visible, as the IR bands specific to PO_4 group in HA environment at 559 (υ_4), 598 (υ_4), 962 (υ_1), 1016 (υ_3), and 1087 (υ_3) cm^{-1}. IR bands were sharp and narrow. No IR band specific to NO group was observed (data not shown).

TG curve of sHA under He can be decomposed in four well known [131–135,139,140,150] consecutive steps (Figure 2C) : RT-100 °C, 100 °C-600 °C, 600 °C-1194 °C and 1194 C-1300 °C. The first mass loss of 0.08% is due to release of adsorbed species, such as water, CO_2. The second one of 0.29% can be associated to the removal of organic pollutants resulting from grinding and unbounded structural water [130,132,134,135]. The third mass loss of 1.57% was ascribed to the dehydration of sHA A-sites (Eq. 2). The last mass loss (0.28% from 1194 °C) corresponded to the thermal decomposition of HA into TCP and TTCP according to Eq. (3). A total mass loss of 2.22% was observed.

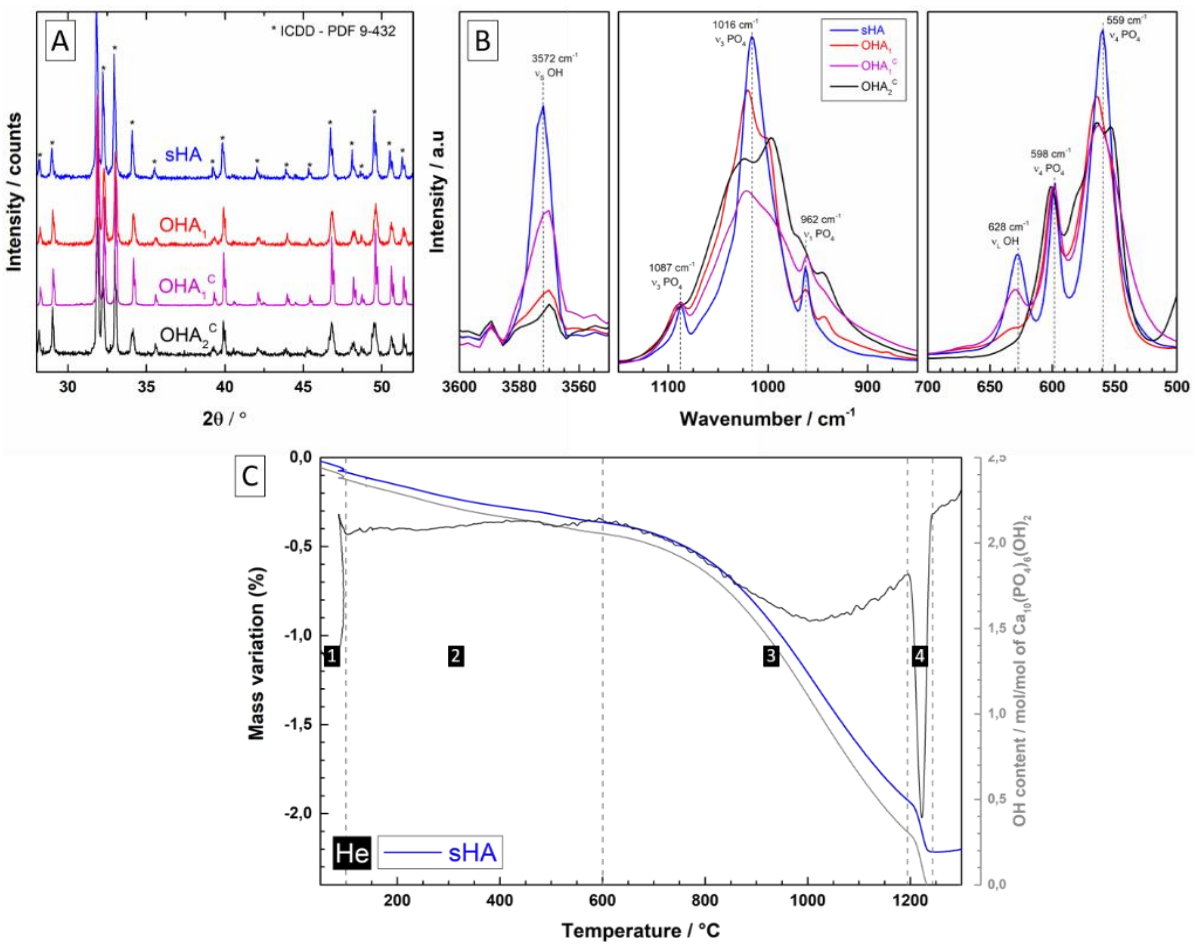


Figure 2: Characterization of the reference samples: (blue) sHA, (red) OHA_1, (purple) OHA_1^c and (black) OHA_2^c. (A) XRD patterns. (B) IR spectra in the domains 3600 – 3500 cm^{-1}, 1150 – 850 cm^{-1} and 700 – 500 cm^{-1}. (C) TGA of sHA under He from RT to 1300 °C (blue). The curve is traduced in term of A-sites OH content per mol of apatite (grey). Four domains, indicated by black marks, are separated by dotted lines.

3.1.2 Oxyhydroxyapatite samples (O_xHA)

OHA_1 and OHA_2^c were produced considering the thermal stability of sHA (section 3.1.1) with isotherms at 950 °C for 5 h and at 1150 °C for 2 h, respectively. OHA_1^c was obtained through a two-steps heat-treatment: (i) isothermal bearing at 1150 °C for 2 h, then (ii) isothermal bearing at 950 °C for 20 h.

Figure 3 displays the TG curves recorded during the preparation of OHA_1 (A), OHA_2^c (B), and OHA_1^c (C). The TG curve related to OHA_1 (Figure 3A) showed a significant mass loss during the heating phase. The mass loss proceeded during the isothermal bearing yet progressively slew down to reach - 0.91 % at the end of the plateau. While the furnace cooled down, a 0.12% mass gain was recorded until 500 °C. A change in the mass gain curvature was observed around this temperature. The same pattern was observed in the TG curve related to OHA_2^c (Figure 3B). The mass loss at the end of the isothermal plateau was 1.56% and the mass gain during the cooled down was 0.13%. The TG curve related to OHA_1^c (Figure 3C) was equivalent to the one related to OHA_2^c (Figure 3B) during the heating phase and the isothermal bearing at 1150 °C. The mass loss of OHA_1^c recorded at the end of the 1150 °C isothermal plateau was 1.55%. Yet, after the 1150 °C isothermal bearing, a mass gain was observed, which slowed down during the 950 °C isothermal bearing. The TG signal reached a stabilization value of 0.88% after about 12 h of isothermal plateau at 950 °C. As for the other samples, the TG curve showed a 0.10% mass gain during the cooled down. No significant mass drop was observed on any TG signals.

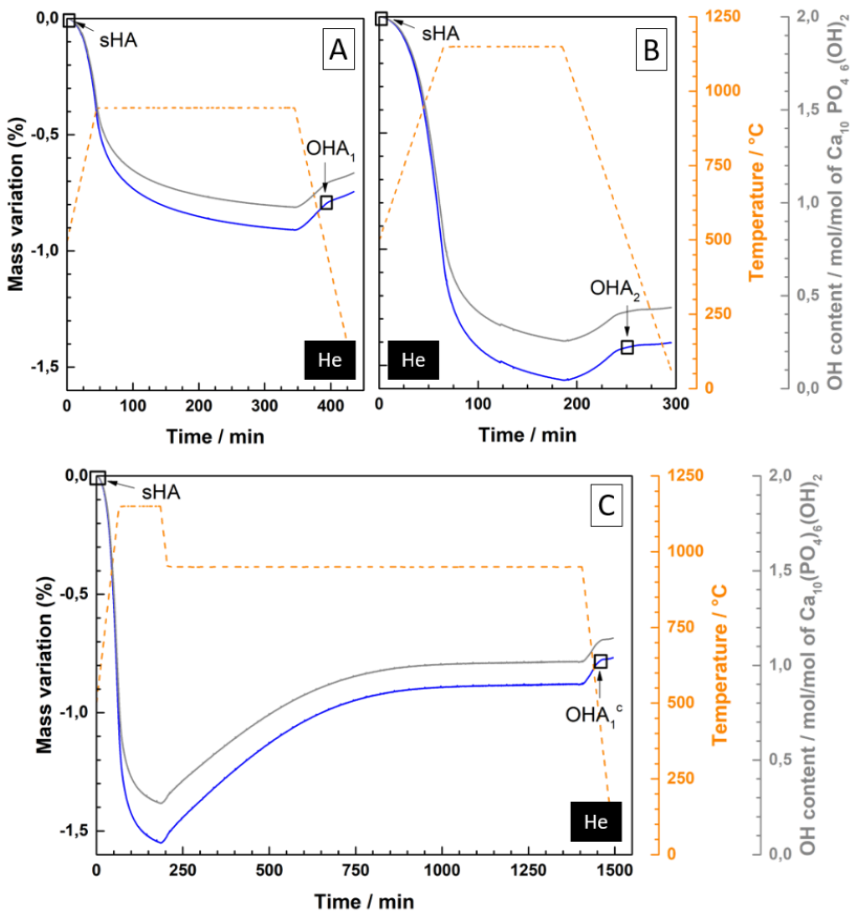


Figure 3: Preparation of oxy-hydroxyapatites: real-time monitoring of the controlled A-sites dehydration of sHA to produce (A) OHA_1, (B) OHA_2^c and (C) OHA_1^c. TG signals (blue), applied thermal treatment (orange) and evolution of sHA A-sites OH content per mol of apatite (grey).

The X-ray diffraction patterns of OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c indicated that all three samples were made of a highly crystalline monophasic apatite structure (Figure 2A). Lattice parameters *a* and *c* of sHA, OHA_1 and OHA_1^c were equivalent (*a* = 9.418 Å; *c* = 6.881 Å, Table 3). On the other hand, the lattice parameters *a* and *c* of OHA_2^c decreased and increased, respectively, compared to those of sHA (Table 3).

IR spectra of OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c in the domains 3600 – 3550 cm^{-1}, 1200 – 800 cm^{-1} and 700 – 500 cm^{-1} are displayed Figure 2B. The IR band specific to OH group at 3572 (υ_S) cm^{-1} was unnoticeable on the spectrum of OHA_1 and OHA_2^c considering the signal-to-noise ratio, but was detected on OHA_1^c spectrum. The IR band specific to OH group at 628 (υ_L) cm^{-1} was visible on OHA_1 and OHA_1^c IR spectra, but was almost unnoticeable on OHA_2^c spectrum. IR bands specific to PO_4 group at 551 (υ_4), 563 (υ_4), 580 (υ_4), 598 (υ_4), 943 (υ_1), 970 (υ_1), 1000 (υ_3), 1020 (υ_3), and 1087 (υ_3) cm^{-1} were visible on each spectrum. The detection of additional IR bands was attributed to an intensification of IR bands, already present but too weak to be identified, in sHA spectrum or to a duplication of certain IR bands. SSA were 8.6 ± 0.1 m^2/g, 5.1 ± 0.1 m^2/g, 0.8 ± 0.1 m^2/g, and 0.8 ± 0.2 m^2/g for sHA, OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c respectively (Table 3).

3.2 Heat-treatment under a CO_2-rich atmosphere

3.2.1 Real-time monitoring of the exchange reactions with the atmosphere

Figure 4 shows the mass variations of the reference samples heat-treated under the CO_2-rich atmosphere. A mass gain was observed for each reference sample throughout the heat-treatment. When the isotherm is reached (950 °C, 30 min < time < 300 min), sHA and OHA_1 mass gains progressively slow down up to a constant value of 2.31% and 3.07%, respectively. This plateau is reached after about 200 min of isotherm at 950 °C. Under isothermal

conditions, the mass gains kinetics of sHA and OHA_1 was found similar to an exponential law described by Eq. 4, with k = 1.51 % and τ = 55 min for sHA, and k = 1.47 % and τ = 59 min for OHA_1.

(4) $k(1-e^{-t/\tau})$

The mass gains of OHA_1^c and OHA_2^c, on the other hand, never reached a plateau. They increased linearly from the 150th minute of the isotherm, with a speed of 0.15% / h and 0.12% / h, respectively. Their mass gains kinetics was found equivalent to a sum of two exponential laws described by Eq. 5, with k_1 = 1.60%; k_2 = 0.20%; τ_1 = 266 min and τ_2 = 24 min for OHA_1^c and k_1 = 1.14%; k_2 = 0.62%; τ_1 = 316 min and τ_2 = 20 min for OHA_2^c.

(5) $k_1(1-e^{-t/\tau 1}) + k_2(1-e^{-t/\tau 2})$.

The mass gain at the end of the 950 °C isothermal bearing is 2.28% for OHA_1^c and 3.43% for OHA_2^c. No significant mass drop was observed in any TG signals.

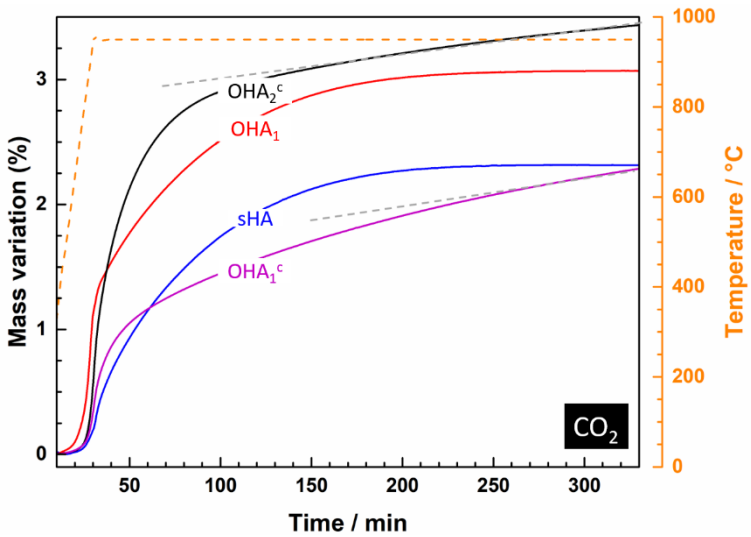


Figure 4: Heat-treatment (orange dashed line) under the CO_2-rich atmosphere: real-time monitoring of the exchange reactions between the atmosphere and the apatite structure by TGA for (blue) sHA, (red) OHA_1, (purple), OHA_1^c and (black) OHA_2^c. The heating phase from 400°C to 950 °C is also displayed.

3.2.2 Physico-chemical analysis of the carbonated samples

The X-ray diffraction patterns of each carbonated sample indicate a highly crystalline monophasic apatite structure for each sample (Figure 5A). The space group $P6_3/m$ matched these XRD patterns and the lattice parameters of each carbonated sample are listed in Table 4.

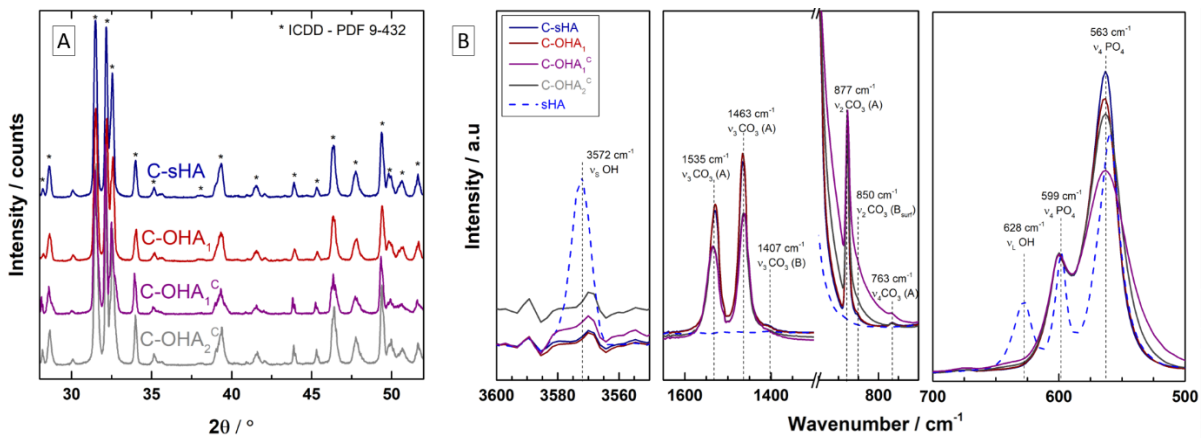


Figure 5: Physico-chemical characterization of the carbonated samples: (blue) C-sHA, (red) C-OHA_1, (purple) C-OHA_1^c and (grey) C-OHA_2^c. (A) XRD patterns. (B) IR spectra in the domains 3600 – 3500 cm^{-1}, 1650 – 1350 cm^{-1}, 1150 – 900 cm^{-1}, 850 – 750 cm^{-1} and 700 – 500 cm^{-1}. Positions of the characteristic bands are indicated and the spectrum of sHA powder is overlaid in blue dotted line for comparison purpose.

Figure 5B displays the IR spectra of C-sHA, C-OHA$_1$, C-OHA$_1^c$ and C-OHA$_2^c$ in the ν_S OH$^-$ domain (3600 – 3550 cm^{-1}), ν_3 CO_3^{2-} domain (1650 – 1350 cm^{-1}) and ν_2 CO_3^{2-} domain (900 – 750 cm^{-1}). IR bands specific of A-type CO_3^{2-} ions at 1535 (υ_3), 1463 (υ_3), 877 (υ_3), 763 (υ_4) and 671 (υ_4) cm^{-1} were visible on each IR spectrum. The intensities of these bands were similar between C-sHA and C-OHA$_1$ and between C-OHA$_1^c$ and C-OHA$_2^c$. Yet, the intensities were higher for the first two samples than for the two latters. IR bands specific of B-type CO_3^{2-} ions at 1407 (υ_3) and 850 (υ_3) cm^{-1} were also revealed on the IR spectra of C-sHA and C-OHA$_1$, even though they remain barely noticeable. The IR bands specific to OH group at 3572 (υ_S) cm^{-1} and 628 cm^{-1} (υ_L) didn't appear in any spectrum of the carbonated samples considering the signal-to-noise ratio.

The carbonate ions content (w/w), were measured at 5.26 ± 0.04%, 5.05 ± 0.09%, 3.74 ± 0.05% and 3.51 ± 0.06% for C-sHA, C-OHA$_1$, C-OHA$_1^c$ and C-OHA$_2^c$ respectively (Table 4).

Table 4 : Physico-chemical characterization of the carbonated samples (mean value obtained on three replicates): Mass gain (%) of the referece samples recorded at the end of the heat-treatment under CO_2, CO_3^{2-} content (% by mass), A-sites composition, lattice parameter a (Å), lattice parameter c (Å), and SSA (m²/g)

Sample	TG (%)	CO_3^{2-} content (%w/w)	A-sites composition	a (Å)	c (Å)	SSA (m²/g)
C-sHA	2.31	5.26	$(OH_{OH})_{0.20}(CO_3^{'}{}_{OH})_{0.90}(V°_{OH})_{0.90}$	9.554	6.865	4.3
C-OHA$_1$	3.07	5.05	$(OH_{OH})_{0.18}(O^{'}_{OH})_{0.05}(CO_3^{'}{}_{OH})_{0.86}(V°_{OH})_{0.91}$	9.549	6.861	4.2
C-OHA$_1^c$	2.28	3.74	$(OH_{OH})_{0.66}$ $(O^{'}_{OH})_{0.03}$ $(CO_3^{'}{}_{OH})_{0.64}(V°_{OH})_{0.67}$	9.530	6.867	0.8
C-OHA$_2^c$	3.43	3.51	$(OH_{OH})_{0.62}(O^{'}_{OH})_{0.09}(CO_3^{'}{}_{OH})_{0.60}(V°_{OH})_{0.69}$	9.539	6.867	1.1

3.2.3 Microstructural evolutions

Figure 6 displays the SEM images of sHA, OHA$_1$ and OHA$_2^c$ before and after heat-treatment under the CO_2-rich atmosphere. SEM images of sHA revealed a thin microstructure with dissociated hexagonal shaped grains with a crystal size of about 100 nm. OHA$_1$ grain size was higher than sHA (about 200 nm) and bridges were built between the grains. On the other hand, OHA$_2^c$ had a coarse and compact microstructure, with grain size of about 500 nm. After heat-treatment under the CO_2-rich atmosphere, a coalescence and a slight grain growth were observed for sHA, and an important grain growth was noticed for OHA$_1$. On the contrary, no morphological changes were noticed for OHA$_2^c$.

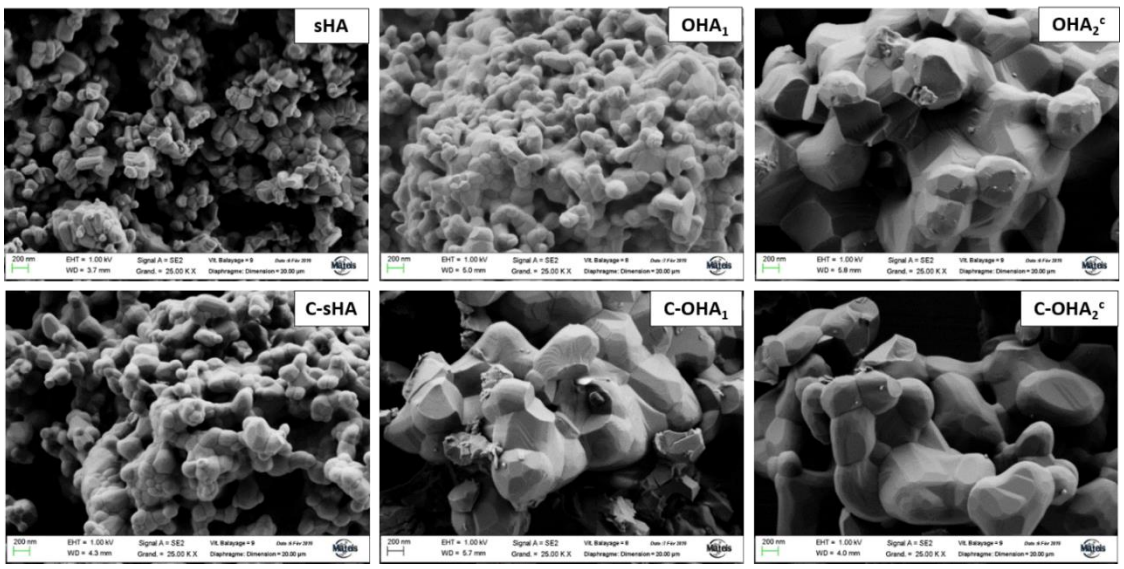


Figure 6: Microstructural characterization of reference and carbonated samples: SEM images at a same magnification of x25000.

Those microstructural evolutions were consistent with a SSA reduction throughout the heat-treatment under the CO_2-rich atmosphere. After the heat-treatment under the CO_2-rich atmosphere, SSA were respectively 4.3 ± 0.1 m²/g, 4.2 ± 0.2 m²/g, 0.8 ± 0.1 m²/g and 1.1 ± 0.1 m²/g for C-sHA, C-OHA$_1$, C-OHA$_1^c$ and C-OHA$_2^c$ respectively (Table 4).

4. Discussion

4.1 Preparation and characterization of a perfectly stoichiometric HA powder

The synthesis process resulted in the production of a monophasic low-crystalline HA powder with remaining residues (e.g., ammonium nitrate). Yet low crystallinity and the presence of residues were detrimental for the intended upcoming characterization protocols. Those residues can be fully removed by means of a heat-treatment at a temperature higher than 800°C [148,156]. Such a heat-treatment would result in increasing the HA powder crystallinity, but also in its A-sites dehydration. As a result, a heat-treatment at 950 °C under a high H_2O partial pressure (28 kPa) was used to produce a pollutant-free highly crystalline HA powder with theoretically 2 OH groups on its A-sites (sHA).

The heat-treatment was successful in removing all the synthesis residues, as proven by the absence of IR bands specific to NO group in the sHA IR spectrum (Figure 2B). In addition, the heat-treatment increased the powder crystallinity, as shown by the high and narrow intensity peaks of sHA X-ray diffraction pattern (Figure 2A) and the hexagonal shaped grains observed by SEM (Figure 6). The refined lattice parameters were close to those of a theoretical HA lattice (a = 9.418 Å; c = 6.884 Å; ICDD – PDF 9-432).

The actual sHA A-sites composition was determined from the mass loss recorded by TGA from RT to 1300 °C (Figure 2C), following a procedure inspired from the work of Adolfsson *et al.* and Alberius-Henning *et al.* [141,160]. From these studies, sHA composition $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x_{sHA}}O_{x_{sHA}}$ was linked to the mass loss Δm recorded from the beginning of the A-sites dehydration until complete decomposition through Eq. (6), where M_i stands for the molar mass of the compound i.

$$(6)\quad \frac{\Delta m}{m_o} = \frac{(2M_{TCP} + M_{TTCP}) - M_{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x_{sHA}}O_{x_{sHA}}}}{M_{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x_{sHA}}O_{x_{sHA}}}}$$

However, in our experiment, the beginning of the A-sites dehydration was not clearly identified because of a concomitant departure of organic pollutants from the powder. To overcome the issue, the TG data were converted into an OH content curve, expressed in mol of OH group per mol of sHA, through Eq. (7) with $\Delta m' = m_T - m_f$ where m_T and m_f stands for the TG value recorded at a temperature T and at 1300 °C, respectively, and n_{OH} stands for the OH content in sHA A-sites at the temperature T.

$$(7)\quad \frac{\Delta m'}{m_f} = \frac{n_{OH}}{2}\frac{M_{H_2O}}{(2M_{TCP} + M_{TTCP})}$$

The OH content curve is represented in grey in Figure 2C. The A-sites composition obtained at 600 °C was $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2.04\pm0.02}$. The OH content was below 2 from 666 ± 19 °C. Then it was concluded that (i) the removal of organic pollutants from sHA is not complete at 600 °C under He during a thermal ramp at 2 °C/min and that (ii) a 5 h isothermal bearing at 500 °C should be applied before any heat-treatment of sHA to eliminate those pollutants from the powder. This pre-heat treatment efficiency was verified later on (data not shown). Moreover, it could be assessed that the A-sites of sHA contained exactly 2 OH groups.

The design of suitable heat-treatments for the preparation of monophasic O_xHA samples required a study of sHA thermal behavior under 101.28 kPa of He and 0.02 kPa of H_2O. In particular, the identification of the beginning of the A-sites dehydration of sHA and of its thermal stability limit was a prerequisite to define the eligible temperature range for the preparation of OHA$_1$, OHA$_1^c$ and OHA$_2^c$. In literature, temperatures range from 1150 °C

to 1450 °C for HA decomposition under dry atmospheres [162,163,166,170,193]. Since H_2O partial pressure is one of the main parameters influencing the extent of A-sites dehydration, this temperature variability may be attributed to a residual H_2O partial pressure in "dry" atmospheres. The actual purity of the main gas or micro-leakages below the device specifications might be a cause for such residual H_2O partial pressure. In our own conditions, sHA decomposition was observed at 1194 °C. Moreover, sHA A-sites composition was $(OH)_{0.31}O_{0.85}(V_{OH})_{0.85}$ when the decomposition occurred (Figure 2C). It can then be concluded that the critical A-sites vacancy content, above which HA decomposition was triggered, was 0.85 under our own conditions. On the other hand, the beginning of the A-sites dehydration under He during a thermal ramp at 2 °C/min could be estimated at 666 °C from the OH content curve. As a result, the heat-treatment parameters for OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c preparation were chosen in the appropriate thermal range.

4.2 A-sites composition of the reference samples

Since all pollutants could be removed from sHA by a preliminary 500 °C isothermal bearing, the mass variations recorded during the preparation of OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c were directly related to sHA A-sites chemical modifications. Then, an OH content curve, expressed in mol of OH groups per mol of sHA, could be obtained for each sample through Eq. (8), where $\Delta m/m_{500}$ corresponds to the recorded mass loss divided by the sample mass after the 500 °C isothermal bearing.

$$(8)\quad \frac{\Delta m}{m_{500}} = \left(1 - \frac{n_{OH}}{2}\right)\frac{M_{H_2O}}{M_{HA}}$$

These OH content curves (Figure 3) showed that sHA A-sites progressively dehydrated during the preparation of each sample. Then, the mass gain observed during the cooling down was related to an A-sites rehydration [141,146,149]. This rehydration happened despite the slight residual H_2O partial pressure (0.02 kPa), providing evidence of the high reactivity of O_xHA with H_2O partial pressure. However, considering results in the literature [134] and the observed curvature change, the mass gain recorded below 500 °C was attributed to gas adsorption on the powder surface rather than to atmosphere – structure exchange reactions. The A-sites composition of the reference samples was thus determined at this curvature change point (Figure 3).

The A-sites composition of OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c were expressed by Eq. (9), Eq. (10) and Eq. (11), respectively

(9) $(OH_{OH})_{1.16\pm0.06}(O'_{OH})_{0.42\pm0.03}(V°_{OH})_{0.42\pm0.03}$ (i.e., O_xHA with x = 0.42)

(10) $(OH_{OH})_{1.06\pm0.10}(O'_{OH})_{0.47\pm0.05}(V°_{OH})_{0.47\pm0.05}$ (i-e., O_xHA with x = 0.47)

(11) $(OH_{OH})_{0.42\pm0.12}(O'_{OH})_{0.79\pm0.06}(V°_{OH})_{0.79\pm0.06}$ (i.e., O_xHA with x = 0.79)

As planned, OHA_1 and OHA_1^c had a similar A-sites composition. The OH content of those two samples were lower than the one reached by sHA at 950 °C during the thermal ramp from RT to 1300 °C (Figure 2C; O_xHA with x = 0.32). Similarly, there were less OH^- ions on A-sites in OHA_2^c than in sHA at 1150 °C during the thermal ramp from RT to 1300 °C (Figure 2C; O_xHA with x = 0.76).

The evolution of sHA physico-chemical features after the various heat-treatments under He was also consistent with an A-sites dehydration. The duplication of IR bands specific to PO_4 groups (Figure 2B) could be attributed to a change in the ionic environment of the PO_4 groups in the apatite structure [19,146,153]. In particular, the presence of an IR band at 943 cm^{-1} is characteristic of the vibration of PO_4 groups near vacancies [153,155]. The shift of the IR band specific to OH groups at 630 cm^{-1} to higher wavenumbers was also noticed in a previous work and associated with an A-sites dehydration [155]. Moreover, a decrease of the lattice parameter *a* and an increase of the lattice parameter *c* were observed, in accordance with [141,144,147,149–151,164] (Table 3).

As a result, four reference samples with three different A-sites compositions were produced. In addition, those four reference samples had three different SSA. Comparable data sets were then available: (i) 2 materials with a

similar initial composition but 2 different SSA (OHA_1 and OHA_1^c) and (ii) 2 materials with different initial chemical compositions but a similar SSA (OHA_1^c and OHA_2^c). These samples enabled the evaluation of the influence of both the initial SSA and the initial A-sites composition on the exchange reactions between the atmosphere and the apatite structure.

4.3 Qualitative analysis of the atmosphere-structure exchange reactions

The heat-treatment of these four reference samples under the CO_2-rich atmosphere induced an effective carbonate ion substitution, as shown by the carbon titration (Table 4). From the lattice parameters evolution, this CO_3^{2-} ion substitution was assumed to be mainly A-type. Yet, B-type CO_3^{2-} ions were revealed on C-sHA and C-OHA_1 IR spectra (Figure 5B). This result was unexpected since B-type CO_3^{2-} ion substitution is mostly achieved through low-temperature aqueous precipitation [123–125]. The formation of B-type CO_3^{2-} ions had already been noticed after sintering HA at 1300 °C under CO_2 [169]. Considering the low intensity of the IR bands at 1407 cm^{-1}, specific to B-type CO_3^{2-} ions, the B-type CO_3^{2-} ions were assumed to be present only in insignificant amounts and were ignored in the sequel.

This A-sites CO_3^{2-} ion substitution resulted in the reduction of the deformation and duplication of the IR bands specific to PO_4^{3-} ions (Figure 5B). The lattice expansion, materialized by the increase of the lattice parameter a after the heat treatment under the CO_2-rich atmosphere, could have enabled the insertion of unbounded water on the A-sites and mimicking a PO_4 group chemical environment close to the one in stoichiometric HA. A more reasonable explanation (given the high temperature, set to 950 °C) may be the steric hindrance of PO_4 vibrations by A-type CO_3^{2-} ions.

The heat-treatment induced a significant mass gain of 2.31%, 3.07%, 2.28% and 3.43% for sHA, OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c, respectively. However, this mass gain could not be attributed to the A-sites CO_3^{2-} ions substitution only, as an equivalent amount of carbonate content was measured for C-sHA and C-OHA_1 (about 5%) and for C-OHA_1^c and C-OHA_2^c (about 3.5%) (Table 4). This apparent conflict in results could be explained by, first, the concomitance of two different reactions during the heat-treatment under the CO_2-rich atmosphere: A-sites CO_3^{2-} ion substitution and A-sites dehydration. Indeed, conversely to what is mainly assumed in the literature, there was no scientific reason to affirm that the A-sites dehydration didn't occur under the CO_2-rich atmosphere. A-sites dehydration and CO_3^{2-} ion substitution induced opposite mass changes. Then the mass loss due to the A-sites dehydration would be higher for the sample with an initially higher OH content (i.e., sHA), than for the others. This would reduce the mass gain without reducing the extent of A-sites CO_3^{2-} ion substitution.

Secondly, the molar mass of each sample could affect the mass gain recorded during the heat-treatment under the CO_2-rich atmosphere. The mass gain is function of the sample initial molar mass (M_{O_xHA}) and of its molar mass at a time t ($M_{(t)}$) through Eq. (12).

$$(12)\quad m_{gain} = \frac{M_{(t)} - M_{O_xHA}}{M_{O_xHA}}$$

Consequently, a TG curve normalization with respect to the initial molar mass was mathematically built to ensure the reliability of the TG data. This normalization consisted in comparing the experimental mass gain to the mass gain required for each O_xHA to reach a theoretical composition of $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)$ (C_AHA) through Eq. (13).

$$(13)\quad \text{Reaction extent} = \frac{m_{gain}}{\frac{M_{C_AHA} - M_{O_xHA}}{M_{O_xHA}}} = \frac{M_{(t)} - M_{O_xHA}}{M_{C_AHA} - M_{O_xHA}}$$

This normalization provided a 'reaction extent' for each sample (Figure 7). These reaction extent curves can be interpreted as a hypothetical instant extent of the exchange reactions occurring between the atmosphere and the apatite structure.

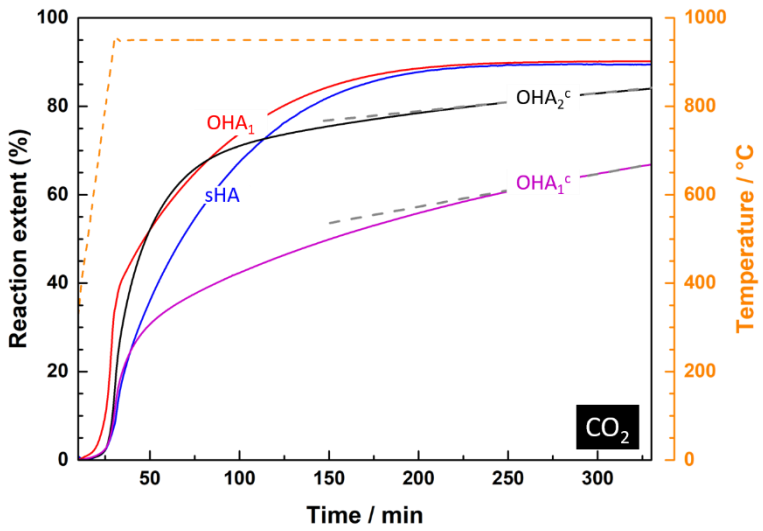


Figure 7: Heat-treatment (orange dashed line) under the CO_2-rich atmosphere: Evolution of the reaction extent vs. time for (blue) sHA, (red) OHA_1, (purple), OHA_1^c and (black) OHA_2^c

The shape of the TG curves (Figure 7) was preserved through the mathematical transformation, but the final extent was consistent with the carbon titration. The observed drift was then 2.8 %/h for OHA_1^c and 5.0 %/h for OHA_2^c. The reaction extent was in average 89.1 ± 0.8 % for sHA, 87.6 ± 1.7 % for OHA_1, 64.3 ± 4.5% for $OHA1^c$, and 78.3 ± 5.6% for OHA_2^c at the end of the isothermal plateau. The TG data were therefore reliable and could be used to determine the chemical composition of the carbonated samples.

4.4 A-sites composition after heat-treatment under CO_2-rich atmosphere

The composition of the carbonated samples should correspond to a carbonated oxy-hydroxyapatite (C_aO_yHA) with the formula $Ca_{10}(PO_4)_6OH_{2-2y-2a}O_y(CO_3)_a$. The identification of the stoichiometric coefficients *a* and *y* required two independent measurements. The first measurement was the CO_3^{2-} content of C_aO_yHA, whose value is linked to the A-sites composition through Eq. (14)

$$(14)\ \text{carbonate content}\ (\%) = 100\ \frac{aM_{CO_3}}{M_{C_aO_yHA}}$$

The second measurement was the mass gain m_{gain} (%) recorded during the heat-treatment of the reference samples under the CO_2-rich atmosphere, which was related to the evolution of the A-sites composition from an O_xHA (with x determined in section 4.2) to a C_aO_yHA through Eq. (15).

$$(15)\ m_{gain} = \frac{M_{C_aO_yHA} - M_{O_xHA}}{M_{O_xHA}} = \frac{aM_{CO_2} + (x-y-a)M_{H_2O}}{M_{O_xHA}}$$

Compiling the data listed Table 4, the A-sites composition of C-sHA, C-OHA_1, C-OHA_1^c and C-OHA_2^c could be expressed by Eq. (16), Eq. (17) and Eq. (18), and Eq. (19), respectively.

(16) $(OH_{OH})_{0.20\pm0.03}(CO_3{}'_{OH})_{0.90\pm0.01}(V^{\circ}_{OH})_{0.90\pm0.02}$ (i.e., C_aO_yHA with y = 0 and a = 0.90)

(17) $(OH_{OH})_{0.18\pm0.06}(O'_{OH})_{0.05\pm0.03}(CO_3{}'_{OH})_{0.86\pm0.03}(V^{\circ}_{OH})_{0.91\pm0.06}$ (*i.e.*, C_aO_yHA with y = 0.05 and a = 0.86)

(18) $(OH_{OH})_{0.66\pm0.04}(O'_{OH})_{0.03\pm0.01}(CO_3{}'_{OH})_{0.64\pm0.01}(V^{\circ}_{OH})_{0.67\pm0.02}$ (*i.e.*, C_aO_yHA with y = 0.03 and a = 0.67)

(19) $(OH_{OH})_{0.62\pm0.06}(O'_{OH})_{0.09\pm0.03}(CO_3{}'_{OH})_{0.60\pm0.03}(V^{\circ}_{OH})_{0.69\pm0.06}$ (*i.e.*, C_aO_yHA with y = 0.09 and a = 0.60)

To the best of our knowledge, this is the first time that a comprehensive identification of the A-sites composition of a C_aO_xHA is proposed. Previous works mostly expressed the results in terms of A-type CO_3^{2-} ions and OH^- ions only, neglecting the A-sites dehydration [165,185,210]. In fact, the oxygen ions content was very low for each carbonated sample (< 0.1 mol per mol of apatite) but should still be considered.

OH^- ions were present on the A-sites of each carbonated sample, contrary to what could be predicted from the absence of IR band specific to OH group in HA environment at 3572 (ν_S) and 628 (ν_L) cm^{-1} (Figure 5B). The disappearance of this IR band from a C_aO_yHA spectrum has previously been observed and explained by a hindrance of the librational movement of the OH^- ions by the A-type CO_3^{2-} ions, from 0.2 A-type CO_3^{2-} ions substituted [165].

C-sHA and C-OHA_1 had a very high A-sites vacancy content (about 0.90). Yet, the critical A-sites vacancy content corresponding to the thermal stability limit of HA under our experimental conditions was estimated at 0.85 in section 4. Then, the purity of C-sHA and C-OHA_1 was questioned. Since these carbonated samples were monophasic according to XRD (Figure 5A), it was concluded that an A-sites CO_3^{2-} ion substitution stabilizes the apatite structure. This experimental result confirmed previous thermochemical assumptions [158,171].

In addition, C-sHA and C-OHA_1 also had a very high A-type CO_3^{2-} ion content (about 0.90 mol per mol of apatite). Yet, no structural changes from the hexagonal space group $P6_3/m$ to the monoclinic space group P_b was observed, unlike what had been reported previously in the literature [173,176,183].

Finally, C-sHA and C-OHA_1 had an equivalent A-sites composition. Yet, they were prepared through two different thermal paths. The average composition $(OH)_{0.19\pm0.05}O_{0.03\pm0.02}(CO_3)_{0.88\pm0.02}$ was thus regarded as the thermodynamic equilibrium composition, defined by the heat-treatment parameters: the temperature (950 °C) and CO_2 and H_2O partial pressures (101.28 kPa and 0.02 kPa respectively) [148]. On the contrary, C-OHA_1^c and C-OHA_2^c did not achieve this equilibrium composition at the end of the thermal treatment at 950 °C for 5 h under the CO_2-rich atmosphere. Conversely to C-sHA and C-OHA_1, C-OHA_1^c and C-OHA_2^c were still undergoing exchange reactions with the atmosphere when the heat-treatment stopped. Those exchange reactions involved an increase of OH^- ions content on A-sites from 0.42 to 0.62 for OHA_2^c, even though the identified equilibrium composition under these experimental conditions had only 0.19 OH^- ions. Then, contrary to the hypothesis of a concomitant A-sites dehydration proposed in section 4.3, the conflict in experimental results derived from a concomitant A-sites rehydration for the specific initial composition OHA_2^c.

4.5 Elementary atmosphere – structure exchange reactions and initial A-sites composition

The A-sites composition evolution of each reference samples through the heat-treatment under the CO_2-rich atmosphere was converted into a mass balance provided in Eq. (20), Eq. (21), Eq. (22) and eq. (23) for sHA, OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c, respectively.

$$(20)\ \mathrm{sHA} + 0.90\ \mathrm{CO_2}^{(g)} \rightarrow \mathrm{C-sHA} + 0.90\ \mathrm{H_2O}^{(g)}$$

$$(21)\ \mathrm{OHA_1} + 0.86\ \mathrm{CO_2}^{(g)} \rightarrow \mathrm{C-OHA_1} + 0.49\ \mathrm{H_2O}^{(g)}$$

$$(22)\ \mathrm{OHA_1}^{c} + 0.67\ \mathrm{CO_2}^{(g)} \rightarrow \mathrm{C-OHA_1}^{c} + 0.20\ \mathrm{H_2O}^{(g)}$$

$$(23)\ \mathrm{OHA_2}^{c} + 0.60\ \mathrm{CO_2}^{(g)} + 0.10\ \mathrm{H_2O}^{(g)} \rightarrow \mathrm{C-OHA_2}^{c}$$

The amount of consumed CO_2 was different from the amount of released H_2O for OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c. Only a linear combination of several independent reactions could accurately describe this result. As introduced in section 4.3 and discussed in section 4.5, A-sites dehydration/rehydration did occur during the heat-treatment under the CO_2-rich atmosphere. Then, for instance, a linear combination of Eq. (1) and Eq. (2) could describe the atmosphere-apatite structure exchange reactions. Only an A-sites rehydration concomitant with the A-sites CO_3^{2-} ion substitution could explain the mass balances for OHA_1 (18'), OHA_1^c (19') and OHA_2^c (20').

$$(18')\ \begin{cases} 0.86\ \left[\mathrm{CO_2}^{(g)} + 2\mathrm{OH}^{\times}_{\mathrm{OH}} \longrightarrow \mathrm{CO_3}'_{\mathrm{OH}} + \mathrm{V}^{\circ}_{\mathrm{OH}} + \mathrm{H_2O}^{(g)}\right] \\ 0.37\ \left[\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}} + \mathrm{V}^{\circ}_{\mathrm{OH}} + \mathrm{H_2O}^{(g)} \longrightarrow 2\mathrm{OH}^{\times}_{\mathrm{OH}}\right] \end{cases}$$

$$(19') \begin{cases} 0.67\ \left[CO_2{}^{(g)} + 2OH_{OH}^{\times} \longrightarrow CO_3{}'_{OH} + V^{\circ}{}_{OH} + H_2O^{(g)}\right] \\ 0.47\ \left[O'_{OH} + V^{\circ}{}_{OH} + H_2O^{(g)} \longrightarrow 2OH_{OH}^{\times}\right] \end{cases}$$

$$(20') \begin{cases} 0.60\ \left[CO_2{}^{(g)} + 2OH_{OH}^{\times} \longrightarrow CO_3{}'_{OH} + V^{\circ}{}_{OH} + H_2O^{(g)}\right] \\ 0.70\ \left[O'_{OH} + V^{\circ}{}_{OH} + H_2O^{(g)} \longrightarrow 2OH_{OH}^{\times}\right] \end{cases}$$

The A-sites rehydration extent would be significant given the slight H_2O partial pressure (0.02 kPa), especially for OHA_2^c. For comparison, the A-sites rehydration extent of OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c when heat-treated at 950 °C for 5 h under He containing 0.02 kPa of H_2O was quantified by TGA (Figure 8). OHA_1 and OHA_1^c lost 0.43% and 0.30% of their initial mass and OHA_2^c gained 0.26% of its initial mass during this heat-treatment. Those mass variations were associated to an A-sites composition evolution through Eq. (15) assuming a = 0. After 5 h under isothermal conditions at 950 °C and under 0.02 kPa of H_2O, OHA_1 and OHA_1^c underwent an A-sites dehydration and released 0.24 and 0.17 mol of H_2O per mol of apatite, respectively; and OHA_2^c underwent an A-sites rehydration and reacted with only 0.14 mol of H_2O per mol of apatite.

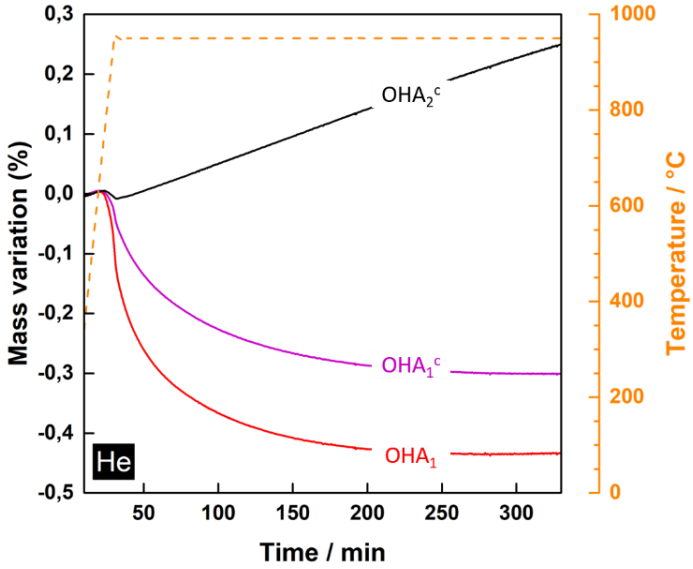


Figure 8: Heat-treatment (orange dashed line) under He: real-time monitoring of the exchange reactions between the atmosphere and the apatite structure by TGA for (blue) sHA, (red) OHA_1, (purple), OHA_1^c and (black) OHA_2^c.

Another set of elementary reactions was considered to better fit the experimental results. Assuming the A-sites CO_3^{2-} ion substitution could result from a reaction between the atmospheric CO_2 and the A-sites oxygen ions, then a linear combination of Eq. (24) and Eq. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** could be used to describe the exchange reactions.

$$(24)\ CO_2{}^{(g)} + O'_{OH} \longrightarrow CO_3{}'_{OH}$$

The mass balances of OHA_1, OHA_1^c and OHA_2^c would be expressed by (18''), (19'') and (20''), respectively.

$$(18'') \begin{cases} 0.86\ \left[CO_2{}^{(g)} + O'_{OH} \longrightarrow CO_3{}'_{OH}\right] \\ 0.49\ \left[2OH_{OH}^{\times} \longrightarrow O'_{OH} + V^{\circ}{}_{OH} + H_2O^{(g)}\right] \end{cases}$$

$$(19'') \begin{cases} 0.66\ \left[CO_2{}^{(g)} + O'_{OH} \longrightarrow CO_3{}'_{OH}\right] \\ 0.20\ \left[2OH_{OH}^{\times} \longrightarrow O'_{OH} + V^{\circ}{}_{OH} + H_2O^{(g)}\right] \end{cases}$$

$$(20'') \begin{cases} 0.60\ \left[CO_2{}^{(g)} + O'_{OH} \longrightarrow CO_3{}'_{OH}\right] \\ 0.10\ \left[O'_{OH} + V^{\circ}{}_{OH} + H_2O^{(g)} \longrightarrow 2OH_{OH}^{\times}\right] \end{cases}$$

This description of the exchange reactions evidenced the same directions of the A-sites dehydration/hydration equilibrium as under He containing 0.02 kPa of H_2O (Figure 8). Those results suggested that eq. (21) reflected more accurately the A-sites CO_3^{2-} ion substitution at 950 °C than eq. (1) and that the A-sites oxygen ions could be regarded as the preferential reactive sites for the A-sites CO_3^{2-} ion substitution.

Moreover, these results showed that the A-sites CO_3^{2-} ion substitution is necessarily accompanied by an A-sites dehydration/hydration equilibrium. As OHA_1^c and OHA_2^c didn't reach the equilibrium composition after 5 h at 950 °C under the CO_2-rich atmosphere, their chemical evolutions provided clues on the A-sites dehydration/hydration equilibrium direction. Depending on the initial A-sites composition, two cases seemed to apply. If the initial A-sites oxygen amount was below 0.47 (OHA_1^c), an A-sites dehydration occurred, probably to recreate reactive sites for the A-sites CO_3^{2-} ion substitution. If the initial A-sites oxygen amount was above 0.79 (OHA_2^c), an A-sites rehydration happened and competed with the A-sites CO_3^{2-} ion substitution to consume the A-sites oxygen ions. Then CO_2 and H_2O partial pressures jointly contributed to the atmosphere – structure exchange reactions, despite the very slight H_2O partial pressures (0.02 kPa).

4.6 Exchange reactions kinetics and specific surface area reduction

Two different behaviors were observed during the heat-treatment under CO_2-rich atmosphere. In the case of sHA and OHA_1, the exchange reactions with the CO_2-rich atmosphere proceeded in a single kinetic phenomenon with a 57 min exponential decay constant until reaching the thermodynamic equilibrium. Conversely, in the case of OHA_1^c and OHA_2^c, the exchange reactions proceeded in two kinetic phenomena: one faster than the one occurring for sHA and OHA_1 (exponential decay constant around 20 min), the other one much slower (exponential decay constant higher than 250 min). This kinetic slowdown prevented OHA_1^c and OHA_2^c from reaching the thermodynamic equilibrium after 5 h under isothermal conditions.

This kinetic slowdown couldn't be related to the initial A-sites composition as OHA_1 and OHA_1^c were equivalent to this regard. As a result, the kinetic slowdown was attributed to surface effects. In that regard, a surface area reduction throughout the heat-treatment under CO_2-rich atmosphere was observed for sHA and OHA_1, while no morphological evolutions were noticed for OHA_1^c and OHA_2^c. It was therefore assumed that the surface area reduction provided an additional driving force for the exchange reactions with the atmosphere.

Indeed, surface area reduction of apatite grains at 950 °C results from two phenomena, densification and grain growth [207]. As densification is kinetically controlled by hydroxide ions diffusion [211], the kinetic drive for sHA and OHA_1 could come from (i) an eased carbonate ion diffusion in the opposite direction of hydroxide ion diffusion and (ii) a continuous renewal of reactive sites at the grains surface. In addition, grain growth is induced by surface diffusion or evaporation/condensation of surface chemical species towards the grain boundaries [212]. Those phenomena would led to the embedding of carbonate ions attached to the surface into the apatite structure through their co-precipitation with PO_4 ions at the grain boundary. Then a subsequent newly formed B-type carbonated phase would be synthesized. This would explain why traces of B-type carbonate ions were detected in C-sHA and C-OHA_1 conversely to C-OHA_1^c and C-OHA_2^c (Figure 5B).

Reciprocally, the A-sites CO_3^{2-} ions substitution has amplified the surface area reduction: C-sHA had a lower SSA (4.3 m²/g) than OHA_1 (5.1 m²/g), despite a similar thermal history (5 h isothermal bearing at 950 °C either under CO_2-rich atmosphere for C-sHA or under He-rich atmosphere for OHA_1). This phenomenon has previously been reported [169], but no explanation was proposed. The creation of a large amount of A-sites vacancies throughout the calcination under the CO_2-rich atmosphere (0.91 mol of vacancies per mol of C-sHA compared to 0.42 mol of vacancies per mol of OHA_1), could have favored the matter diffusion. In addition, the formation of B-type carbonate ions at the grain boundary would also locally increase the vacancies concentration and therefore, enhance the densification, which is known to happen predominantly through grain boundary diffusion in the case

of apatite grains [213]. This slight B-type CHA phase localized at the grain boundary would then act as a sintering additive.

5. Conclusion

A controlled A-sites dehydration through heat-treatment under He was used to tune the initial A-sites composition and specific surface area of a HA powder. This calcination impacted significantly on both the nature and the kinetics of the exchange reactions between the apatite structure and the CO_2-rich atmosphere.

The incorporation of carbonate ion on the A-sites was more accurately described by the elementary reaction $\mathrm{CO_2}^{(g)} + \mathrm{O'}_{\mathrm{OH}} = \mathrm{CO_3'}_{\mathrm{OH}}$ and had to be regarded as part of a mixed balance along with an A-sites dehydration/hydration equilibrium. As a consequence, the carbonated samples were best described by C_aO_yHA and their comprehensive composition could be determined thanks to TGA and chemical elemental analysis. The initial oxygen ions amount on the A-sites was a key factor to determine the direction of this A-sites dehydration/hydration equilibrium. Even under very slight partial pressure of H_2O (0.02 kPa), the water vapor can contribute to the atmosphere – apatite structure exchange reaction and can compete with the atmospheric CO_2.

These exchange reactions were directly involved in the SSA reduction mechanism. A surface area reduction catalysis was evidenced under the CO_2-rich atmosphere and attributed to the precipitation of a C_bHA phase on the grain boundary, which could act as a sintering additive. Reciprocally, the surface area reduction was found to catalyze the incorporation of carbonate ions on the A-sites. A too low initial SSA was found detrimental for the exchange reactions kinetics.

As a result, calcination of HA powder prior sintering cannot be regarded as a trivial step. The heat-treatment parameters of the calcination must be carefully chosen to obtain powder with physico-chemical features that fits with the desired sintered samples.

II.2 Complément 1 : Caractérisation de l'atmosphère

L'origine et la quantification de la pression partielle de H_2O annoncée dans la section II.1 sont présentées dans la suite.

II.2.1 Mise en évidence de la présence de vapeur d'eau

Compte tenu de l'hyperréactivité des O_xHA vis-à-vis de la vapeur d'eau [157], il est possible de détecter la présence de vapeur d'eau même en infime quantité dans l'atmosphère d'un four par traitement thermique d'une O_xHA fortement déshydratée. Alberius-Henning *et al.* observent ainsi la réhydration *in situ* d'une O_xHA, matérialisée par une prise de masse en ATG, au cours d'une rampe de montée en température sous un flux d'Ar « sec » [141].

Cette expérience a été renouvelée dans nos conditions expérimentales. L'ATG de OHA_2^c est acquise jusqu'à 1300 °C avec une rampe de montée en température fixée à 2°C/min, sous un flux de He, *a priori* sec, circulant à 20 mL/min dans le four SETSYS (Figure II-2-A, courbe noire). De la même façon qu'Alberius-Henning *et al.*, une prise de masse de 0,25% est observée au cours de la rampe en température entre 400 °C et 975 °C. Au-delà de 975 °C, l'échantillon perd en masse. La perte de masse s'accélère à partir de 1180 °C et un saut de 0,25% en masse est observé entre 1180 °C et 1245 °C ; au-delà, le signal TG se stabilise à la valeur de -0,25% par rapport à la masse initiale.

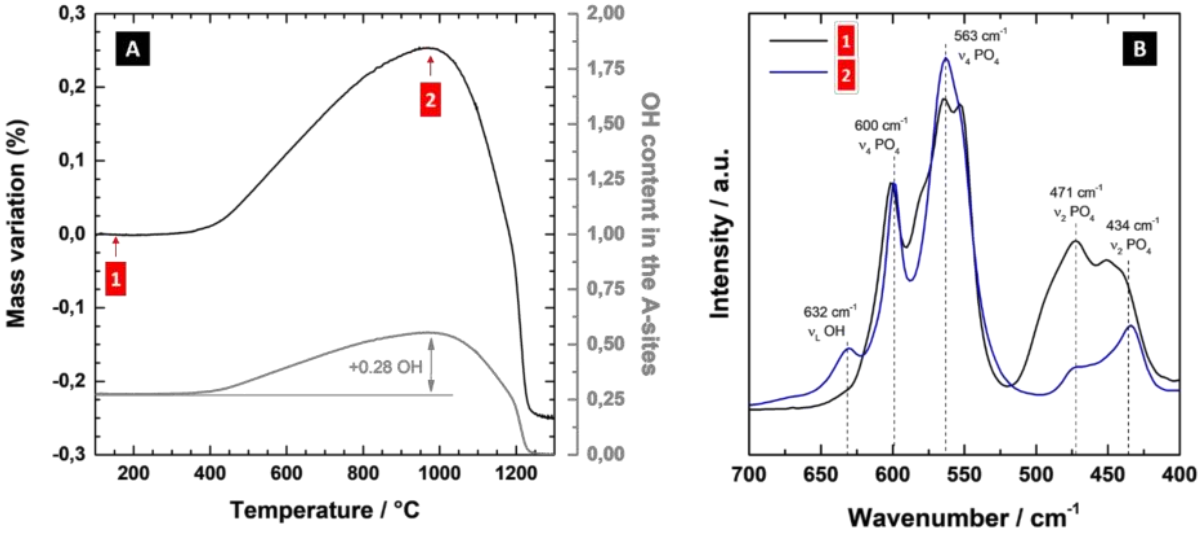


Figure II-2 : Détection de vapeur d'eau dans le four SETSYS balayé par un flux de He sec. (A) ATG de OHA_2^c de l'ambiante jusqu'à 1300 °C sous He à 2 °C/min : courbe TG (**noir**) et évolution de la quantité d'ions hydroxyde en sites A (**gris**). (B) Spectre IR de OHA_2^c au point 1 (**noir**) et au point 2 (**bleu**), acquis après trempe thermique.

La prise de masse suggère une réhydratation *in situ* de OHA_2^c. Celle-ci est confirmée par comparaison du spectre IR de l'échantillon aux points 1 et 2 (Figure II-2-B). La prise de masse s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de la bande IR spécifique aux groupements OH à 630 cm^{-1} (υ_L), d'une réduction de la déformation du massif de bandes IR spécifiques aux groupements PO_4 entre 600 cm^{-1} (υ_4) et 560 cm^{-1} (υ_4), et d'une réduction de l'intensité des bandes PO_4 à 472 cm^{-1} (υ_2) et 450 cm^{-1} (υ_2). Pour rappel, ces deux dernières bandes sont caractéristiques des groupements PO_4 lorsqu'ils sont dans un environnement OA. Cette réhydratation de l'échantillon peut être quantifiée à partir de la courbe TG. La stabilisation de la courbe au-delà de 1180 °C suggère que l'échantillon est totalement décomposé en fin de traitement thermique. Il est donc possible de suivre l'évolution de la quantité

d'ions hydroxyde en sites A (en mole par mole d'apatite) à partir de Eq. (6) de la section II.1.2 (Figure II-2-A, courbe grise). La réhydratation *in situ* entre 400 °C et 975 °C conduit à une augmentation de 0,28 mole d'ions hydroxyde dans les sites A selon (eq.II.1).

(eq.II.1) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,27}O_{0,87}{}^{(s)} + 0,14\ H_2O^{(g)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,55}O_{0,73}{}^{(s)}$$

Ces résultats confirment la présence de vapeur d'eau dans le four SETSYS, malgré une circulation de gaz « sec ». Les études référencées dans la littérature portant sur des traitements thermiques d'HA sous atmosphère dite « sèche » semblent confrontées à cette même problématique, tout en la gardant implicite (beaucoup d'auteurs mentionnent une réhydratation de leur O_xHA sans préciser la présence de vapeur d'eau) [141,146,156,157]. La présence d'une pression partielle en H_2O non contrôlée dans ces atmosphères peut expliquer la grande variabilité de température de décomposition relevée dans la littérature (cf. section I.2.2.1a). Or, même en très faible quantité, cette pression partielle en H_2O influence considérablement le comportement thermique de l'apatite (cf. section II.1.2). Un contrôle fin de l'atmosphère de traitement thermique est donc primordial.

Il est possible de maîtriser finement la composition de l'atmosphère lorsque celle-ci est souhaitée humide. Dans cette configuration, l'atmosphère est produite par un générateur d'humidité type WETSYS (un exemple de protocole de calibration de l'appareil est présenté dans l'Annexe A2). Au contraire, dans le cas d'une atmosphère de travail souhaitée « sèche », aucun élément du dispositif expérimental ne génère de vapeur d'eau. Par conséquent, il est impossible de contrôler cette pression partielle en H_2O résiduelle. Déterminer l'origine de la vapeur d'eau est alors nécessaire en vue du développement d'une solution technique pour réduire ou contrôler cette pression partielle en H_2O.

II.2.2 Identification de l'origine de la vapeur d'eau

Bien que la pureté du gaz porteur puisse être à l'origine de cette vapeur d'eau (2 ppmv), la quantité apportée dans le four par la circulation de gaz par unité de temps est trop faible pour expliquer la prise de masse observée sur la Figure II-2-A. La circulation de gaz représente 2.10^{-9} mole de vapeur d'eau transportée par minute tandis que la réhydratation de l'O_xHA s'effectue par réaction avec 2.10^{-8} mole de vapeur d'eau par minute. Seul un apport de vapeur d'eau extérieur à la circulation de gaz peut expliquer l'ampleur de la réhydratation.

Un test d'étanchéité du four SETSYS est donc réalisé pour confirmer cette hypothèse. Le protocole utilisé consiste en une mise sous vide de l'enceinte du four pour évacuer l'air et les particules atmosphériques. Cette étape est réalisée à l'aide d'une pompe à palettes (E2M1.5, Edwards, Suède) permettant d'obtenir un vide primaire poussé (≈ 10^{-2} mbar). La gestion du vide est entièrement automatisée et pilotée par le logiciel de commande du four SETSYS (Calisto). Des capteurs de pression indiquent la pression interne dans l'enceinte du four. Une fois la pression descendue à 10^{-2} mbar, la pompe est arrêtée, et un relevé de la pression totale dans l'enceinte du four est réalisé sur une heure (Figure II-3).

La pression dans l'enceinte du four remonte progressivement au cours du temps. A partir de 20 min, la vitesse de remontée en pression est linéaire (0,2 mbar/h). Cette remontée en pression est faible, elle est attribuée à un défaut d'étanchéité de l'appareil. Malgré de multiples maintenances (*e.g.*, changement des joints toriques, resserrage des connectiques), cette micro-fuite persiste.

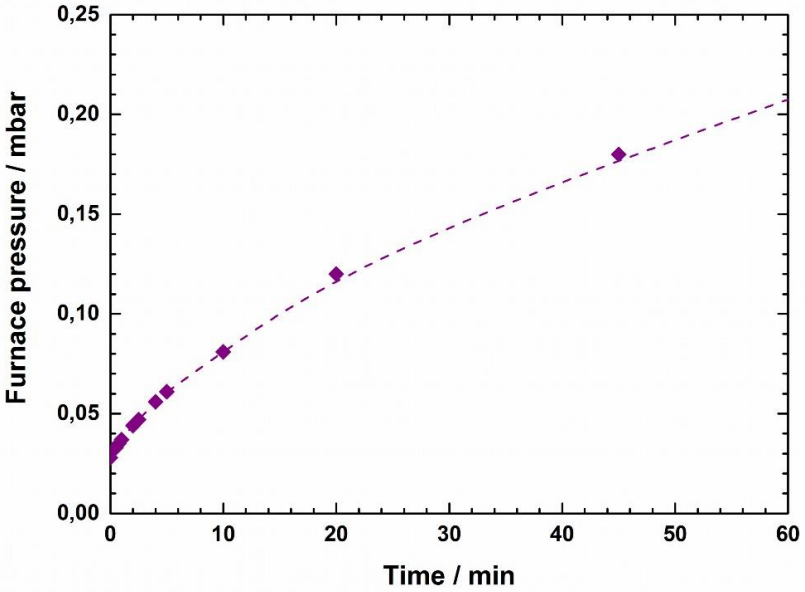


Figure II-3 : Evolution de la pression totale dans l'enceinte du four SETSYS après arrêt de la pompe.

La pression partielle en H_2O détectée par ATG de OHA_2^c (Figure II-2) correspond donc, en partie, à un appel d'air permis par un défaut d'étanchéité de l'appareil. Elle est subie par l'opérateur et ne peut être contrôlée. Cependant, une méthode de quantification de cette pression partielle en H_2O a été développée pour caractériser de manière rigoureuse la composition de l'atmosphère de traitement thermique.

II.2.3 Quantification de la pression partielle en vapeur d'eau

Supposons que l'appel d'air se poursuive lorsque la pression totale dans l'enceinte du four est à pression atmosphérique. La circulation dynamique du gaz porteur permet l'évacuation de l'air à débit fixé, de sorte à assurer une pression partielle en H_2O constante au cours d'un traitement thermique[1].

Lorsqu'une O_xHA est chauffée en condition isotherme à une température (T) et sous une pression partielle en H_2O (P_{H_2O}) données, la composition de ses sites A évolue par échanges ioniques avec l'atmosphère. Ces échanges ioniques correspondent à une déshydratation ou une hydratation, selon la composition initiale des sites A et les conditions expérimentales appliquées (T ; P_{H_2O}). Ces échanges ioniques se poursuivent jusqu'à ce que la composition des sites A atteigne une composition d'équilibre thermodynamique notée (eq.II.2) :

(eq.II.2) $$(OH_{OH}^{\times})_{2-2x_{eq}}(O'_{OH})_{x_{eq}}(V_{OH}^{\circ})_{x_{eq}}$$

Cette composition est définie par l'équilibre thermodynamique à la température T sous P_{H_2O}. Elle peut être évaluée par la constante d'équilibre liée à la déshydratation des sites A ($K°_1$) présentée à la section I.2.2.1a et dont l'expression est rappelée (eq.II.3).

(eq.II.3) $$K°_1 = \frac{{x_{eq}}^2\, P_{H_2O}}{4(1-x_{eq})^2} = (1{,}6.10^6)\, e^{\frac{-251.10^3}{RT}}$$

[1] La pression partielle en H_2O augmenterait suite à la déshydratation des matériaux en configuration statique.

Réciproquement, connaissant l'état d'équilibre thermodynamique de l'O_xHA en conditions isothermes, il est possible de remonter à la pression partielle en H_2O dans l'enceinte du four via (eq.II.4).

(eq.II.4) $$P_{H_2O} = \frac{4(1-x_{eq})^2}{{x_{eq}}^2}\,(1{,}6.10^6)\,e^{\frac{-251.10^3}{RT}}$$

Il suffit donc de déterminer la composition des sites A à l'équilibre thermodynamique (x_{eq}) en conditions isothermes (T) pour quantifier la pression partielle en H_2O (P_{H_2O}) dans l'enceinte d'un four.

Cette stratégie requiert une méthode de caractérisation expérimentale de l'équilibre thermodynamique. Lorsqu'une O_xHA est à l'équilibre, la composition de ses sites A est fixée. Les variations de masse dues à l'équilibre de déshydratation / hydratation des sites A cessent. L'équilibre thermodynamique peut donc être caractérisé expérimentalement par ATG : il se matérialise par une stabilisation du signal TG. Il est important de noter qu'une stabilisation du signal TG n'implique pas nécessairement que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Un ralentissement cinétique peut également être à l'origine d'un arrêt des échanges. Cependant, nous avons démontré que la composition définie par (eq.II.5) peut être atteinte à 950°C selon deux cycles thermiques différents (élaboration de OHA_1 et de OHA_1^c, section II.1).

(eq.II.5) $$(OH_{OH}^{\times})_{1.2}(O'_{OH})_{0.4}(V_{OH}^{\circ})_{0.4}$$

Ce résultat suggère que dans le cas de l'HA traitée thermiquement sous atmosphère dépourvue de CO_2, il y a équivalence entre équilibre thermodynamique et stabilisation du signal TG. Dans la suite de ce manuscrit, cette équivalence est supposée valable quelles que soient les conditions expérimentales appliquées.

Le protocole mis en place pour déterminer la composition d'équilibre thermodynamique consiste donc à réaliser une ATG de sHA en condition isotherme sous He. Le protocole d'analyse est précédé d'un traitement thermique isotherme à 500 °C pendant 5 h, de sorte à éliminer les pollutions organiques de la poudre (l'Annexe A3 démontre l'efficacité de ce prétraitement thermique). Le signal TG est taré à l'issue de ce dégazage et traduit en terme de perte de masse relative par rapport à la masse de l'échantillon à 500°C. Le plateau isotherme est maintenu suffisamment longtemps pour que la perte de masse relative atteigne une valeur de stabilisation, notée TG_{eq}. La composition d'équilibre thermodynamique s'obtient alors via (eq.II.6).

(eq.II.6) $$x_{eq} = TG_{eq}\frac{M_{HA}}{M_{H_2O}}$$

Puis, la pression partielle en H_2O peut être déterminée par application numérique de (eq.II.4).

Le thermogramme de sHA en condition isotherme à 950 °C pendant 5 h sous He a été acquis 15 fois. Ces courbes TG ont été mises à profit pour déterminer la pression partielle en H_2O dans l'enceinte du four SETSYS à 950 °C. Sur les 15 acquisitions, 12 n'ont pas atteint la stabilisation du signal TG. Pour ces acquisitions, un modèle mathématique correspondant à une loi exponentielle $k(1-e^{-\lambda t})$ a été ajusté de sorte à représenter la courbe TG. Ce modèle mathématique, bien qu'il n'ait pas de sens physique, permet de calculer la valeur du signal TG pour un temps de plateau isotherme infini. L'estimation des paramètres k et λ est réalisée par minimisation de l'erreur entre les données expérimentales et le modèle suivant l'algorithme de Levenberg-Marquardt en utilisant le logiciel *Matlab*. Le coefficient de détermination (R^2) évaluant l'erreur du modèle est supérieur à 0,99 pour chaque estimation.

Sur l'ensemble des thermogrammes acquis, la composition moyenne des sites A à l'équilibre thermodynamique (moyenne ± écart type) correspond à (eq.II.7).

(eq.II.7) $$(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times})_{1,14\,\pm\,0,15}(\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}})_{0,43\,\pm\,0,08}(\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ})_{0,43\,\pm\,0,08}$$

Avec $x_{eq} = 0{,}43 \pm 0{,}08$ mole par mole d'apatite, **la pression partielle en H_2O dans le four en condition dite « sèche » correspond à $(\mathbf{2,1 \pm 2,1})\ \mathbf{10^{-4}}$ bar.**

Les fluctuations de pression partielle en H_2O d'un essai à l'autre sont relativement importantes et ne sont pas corrélées à la maintenance de l'appareil. Cependant, une corrélation entre pression partielle en H_2O et conditions météorologiques a été observée. Plus l'air extérieur est humide et plus l'air entrant dans l'enceinte du four est humide, *i.e.* plus la pression partielle en H_2O est élevée.

Travailler en légère surpression dans le four par rapport à l'atmosphère extérieure permettrait de réduire cet appel d'air et donc de réduire cette pression partielle en H_2O résiduelle. Pour y parvenir, une solution consisterait à intégrer un régulateur de pression en amont du four. Cette solution, susceptible d'intéresser tous les utilisateurs de thermobalance confrontés à des problématiques d'analyse engendrées par la présence de vapeur d'eau résiduelle (*e.g.*, captation d'eau par des matériaux particulièrement hygroscopes, oxydation de métaux), est actuellement à l'étude dans le laboratoire.

II.2.4 Résumé

Un four fonctionnant en conditions dites « sèches » est susceptible de contenir une pression partielle en H_2O résiduelle pouvant entraver les résultats d'une analyse ou encore impacter la composition finale d'un produit. La détection et la quantification de cette pression partielle en H_2O dans une thermobalance sont possibles grâce aux propriétés hygroscopiques de l'HA. Le protocole proposé est le suivant :

1. Elaboration d'une poudre d'HA stœchiométrique, monophasique et exempte de pollutions.

2. Traitement thermique de cette poudre en condition isotherme. Le plateau isotherme doit être suffisamment long pour que le signal TG soit stable. Relever la perte de masse subie par l'échantillon entre le début du traitement thermique et la fin du plateau isotherme.

3. Estimation de la composition des sites A de l'échantillon à l'équilibre thermodynamique via (eq.II.6) et calcul de la pression partielle en H_2O dans le four via (eq.II.4).

Ce protocole est transposable à tout appareillage équipé d'une thermobalance. La pression partielle en H_2O dans l'enceinte du four SETSYS est en moyenne de 2.10^{-2} kPa. Une grande variabilité de la pression partielle en H_2O est observée et est attribuée aux conditions météorologiques. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, une atmosphère appelée « sèche » contient en réalité une pression partielle en H_2O de l'ordre de 2.10^{-2} kPa.

II.3 Complément 2 : Cinétique réactionnelle

L'étude des échanges ioniques entre les sites A de l'HA et l'atmosphère de traitement thermique (section II.1) met en évidence deux lois cinétiques différentes à 950 °C sous CO_2 sec. Cette section cherche à analyser plus en détails ces résultats en s'appuyant sur quelques données complémentaires.

II.3.1 Préliminaires

Les lois cinétiques identifiées, assimilées aux lois temporelles régissant l'évolution de la masse d'un échantillon en conditions isothermes, peuvent être représentées respectivement par (eq.II.8), correspondant à une loi exponentielle de temps caractéristique τ (loi cinétique 1), et par (eq.II.9), correspondant à une somme de deux lois exponentielles de temps caractéristiques respectifs τ_1 et τ_2 (loi cinétique 2).

(eq.II.8) $$k\left(1-e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

(eq.II.9) $$k_1\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right)+k_2\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)$$

Bien que les résultats obtenus dans la section II.1 ne permettent pas de donner de sens physique à ces modèles cinétiques, ils ont été choisis car ils reproduisent parfaitement le profil des courbes expérimentales avec un minimum de paramètres (k, τ pour (eq.II.8) ; k_1, k_2, τ_1 et τ_2 pour (eq.II.9)).

Le modèle dérivant de la loi cinétique 1 traduit l'existence d'un phénomène prépondérant, de constante de temps τ, contrôlant la cinétique des échanges. Dans le cas du modèle dérivant de la loi cinétique 2, deux phénomènes distincts, de constantes de temps respectives τ_1 et τ_2, semblent contrôler la cinétique des échanges. Ces différentes constantes de temps caractérisent la rapidité de l'évolution de la masse de l'échantillon (donc des échanges ioniques) suivant le phénomène auquel la constante de temps se réfère. Plus la constante de temps est grande et plus les variations de masse de l'échantillon dues à ce phénomène sont lentes.

Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'intervenir au cours des échanges ioniques. Chaque phénomène est composé d'une succession d'étapes élémentaires (*e.g.*, adsorption de CO_2 gazeux en surface et libération de H_2O sous forme gazeuse, diffusion intragranulaire d'ions carbonate et en sens inverse d'ions hydroxyde et/ou d'ions oxygène). L'enchaînement de ces étapes élémentaires définit le mécanisme que suit le phénomène. Si les différentes étapes interviennent de manière indépendante et simultanée, la loi cinétique du mécanisme correspond à la cinétique de l'étape la plus rapide (étape prépondérante). Au contraire, si les étapes sont dépendantes les unes des autres, la plus lente impose la cinétique du mécanisme. La loi cinétique des échanges ioniques correspond alors à la somme des cinétiques des différents mécanismes. Elle peut varier en fonction des conditions expérimentales et des propriétés physico-chimiques initiales de l'échantillon.

La détermination du mécanisme propre à chaque phénomène intervenant au cours de ces échanges ioniques dépasse le cadre de cette thèse. Toutefois, les données acquises dans la section II.1 sont mises à profit pour déterminer les conditions expérimentales qui permettent d'observer l'une ou l'autre des deux lois cinétiques identifiées. Pour aller un peu plus loin dans l'analyse, de nouvelles données ont été acquises. Les échantillons de référence sHA, OHA_1 et OHA_2^c sont traités en conditions isothermes pendant 5 h dans le four SETSYS en suivant le protocole décrit dans la section II.1. Les différentes conditions expérimentales testées sont résumées dans le Tableau II-1.

Atmosphère			Température		
P_{CO_2}	P_{H_2O}	Notation	900 °C	950 °C	1000 °C
101,28 kPa	0,02 kPa	CO_2 sec	X	X	X
99,3 kPa	2 kPa	CO_2 humide		X	

Tableau II-1 : Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de cinétique réactionnelle

Les signaux TG acquis sur chaque plateau isotherme sont utilisés pour caractériser la cinétique réactionnelle (la loi cinétique des échanges ioniques entre les sites A d'un échantillon et l'atmosphère est assimilée à la loi temporelle des variations de masse de cet échantillon). Les traitements thermiques sont réalisés dans une nacelle en alumine de 170 µL contenant uniquement 70 mg de poudre pour une plus grande sensibilité du signal TG.

La présence d'ions carbonate en sites A est vérifiée par FTIR après traitement thermique, les échantillons étant élaborés en trop petite quantité pour réaliser un dosage de carbone. Les mesures BET sont impossibles pour les mêmes raisons. La réduction de surface spécifique au cours du traitement thermique est donc contrôlée par la présence de bandes IR spécifiques aux ions carbonate de type B (résultat issu de la section II.1).

Chaque courbe TG acquise sur un plateau isotherme est modélisée par une loi cinétique décrite par (eq.II.9). L'estimation des paramètres k_1, k_2, τ_1 et τ_2 est réalisée par minimisation de l'erreur entre les données expérimentales et le modèle cinétique suivant l'algorithme de Levenberg-Marquardt en utilisant le logiciel *Matlab*. La loi cinétique 1 est identifiée lorsque l'(eq.II.10) est vérifiée, *i.e.*, lorsqu'un seul phénomène contrôle la cinétique des échanges. La loi cinétique 2 est identifiée lorsque l'(eq.II.11) est vérifiée, *i.e.*, lorsque deux phénomènes distincts contrôlent la cinétique des échanges.

(eq.II.10) $\tau_1 = \tau_2$ (eq.II.11) $\tau_1 \neq \tau_2$

II.3.2 Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, les essais présentés dans la section II.1 sont renouvelés à 900 °C et 1000 °C sous CO_2 sec. Les données TG sont regroupées par échantillon de référence (Figure II-4).

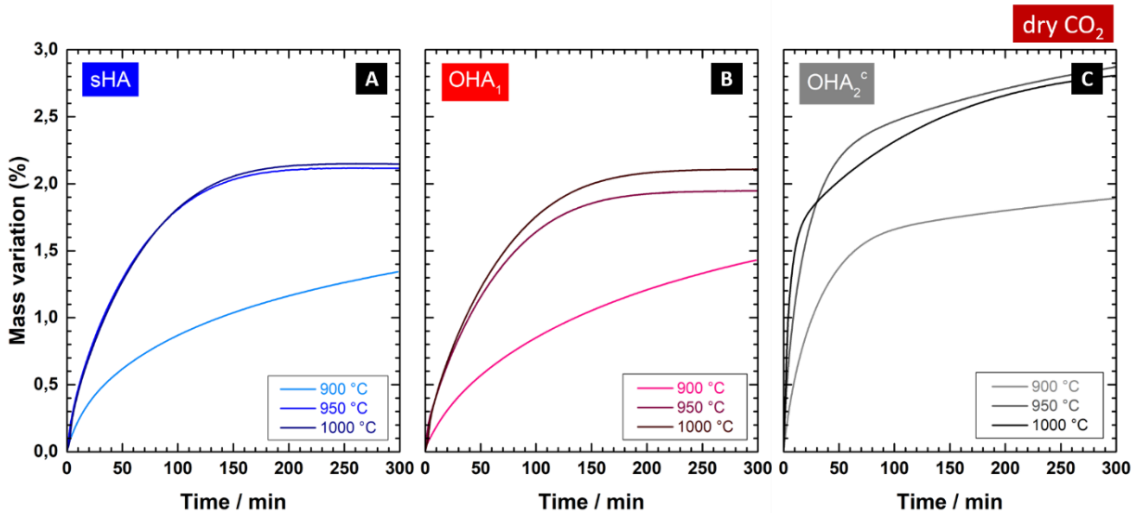


Figure II-4 : Suivi en temps réel des échanges ioniques entre une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 sec) et les sites A des échantillons (A) sHA, (B) OHA_1 et (C) OHA_2^c à (du plus clair au plus foncé) 900 °C, 950 °C et 1000 °C.

Les échanges ioniques s'effectuent suivant la loi cinétique 1 (eq.II.8) pour sHA et OHA_1 à 950 °C et 1000 °C sous CO_2 sec. Toutes les autres configurations (traitement thermique à 900 °C ou traitement thermique avec l'échantillon OHA_2^c) conduisent à des échanges ioniques suivant la loi cinétique 2 (eq.II.9) (Tableau II-2).

Température	sHA	OHA_1	OHA_2^c
900 °C	**loi cinétique 2** $\tau_1 = 27$ min $\tau_2 = 210$ min *(R^2 = 1)*	**loi cinétique 2** $\tau_1 = 28$ min $\tau_2 = 222$ min *(R^2 = 1)*	**loi cinétique 2** $\tau_1 = 30$ min $\tau_2 = 553$ min *(R^2 = 0,9999)*
950 °C	**loi cinétique 1** $\tau = 55$ min *(R^2 = 0,9975)*	**loi cinétique 1** $\tau = 59$ min *(R^2 = 0,9981)*	**loi cinétique 2** $\tau_1 = 18$ min $\tau_2 = 260$ min *(R^2 = 0,9998)*
1000 °C	**loi cinétique 1** $\tau = 58$ min *(R^2 = 0,9974)*	**loi cinétique 1** $\tau = 61$ min *(R^2 = 0,9979)*	**loi cinétique 2** $\tau_1 = 4$ min $\tau_2 = 130$ min *(R^2 = 1)*

Tableau II-2 : Loi cinétique identifiée et valeur des temps caractéristiques permettant de décrire la cinétique des échanges ioniques entre les sites A des échantillons de référence sHA, OHA_1 et OHA_2^c et une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 sec) à 900 °C, 950 °C et 1000 °C.

Pour rappel, sHA et OHA_1 sont obtenus par traitement thermique à 950 °C (sous atmosphère riche en vapeur d'eau pour sHA et sous He sec pour OHA_1) tandis qu'OHA_2^c est obtenu par traitement thermique à 1150 °C sous He sec. Ainsi, si la température à laquelle se déroulent les échanges ioniques est supérieure ou égale à la température maximale du vécu thermique de l'échantillon, la cinétique des échanges ioniques suit la loi cinétique 1. La constante de temps du processus prépondérant des échanges ioniques est d'environ 58 min dans les conditions de température testées. Une légère augmentation de τ avec la température est observée : les échanges ioniques sont donc ralentis par l'augmentation de la température lorsqu'ils suivent la loi cinétique 1. Cependant, le nombre de données disponibles ne permet pas de conclure sur la significativité de l'augmentation de τ avec la température.

Si la température à laquelle se déroulent les échanges ioniques est inférieure à la température maximale du vécu thermique d'un échantillon, les échanges ioniques suivent la loi cinétique 2. Deux étapes élémentaires en parallèle contrôlent alors la cinétique des échanges. L'une est rapide (caractérisée par une constante de temps τ_1 d'environ 28 min à 900 °C), l'autre est lente (caractérisée par une constante de temps τ_2 de plus de 200 min à 900 °C). Le temps caractéristique τ_1 suit une loi linéaire décroissante avec la température (Figure II-5-A) et τ_2 suit une loi exponentielle avec l'inverse de la température (loi d'Arrhenius),décrite par (eq.II.12) et d'énergie d'activation égale à 180 kJ/mol (Figure II-5-B). Ces deux étapes sont donc accélérées par la température.

(eq.II.12) $$\tau_2 = Ae^{\frac{E}{RT}}$$

avec $A = 3{,}2.10^{-4}$ s : facteur pré-exponentiel

$E = 180$ kJ/mol : énergie d'activation

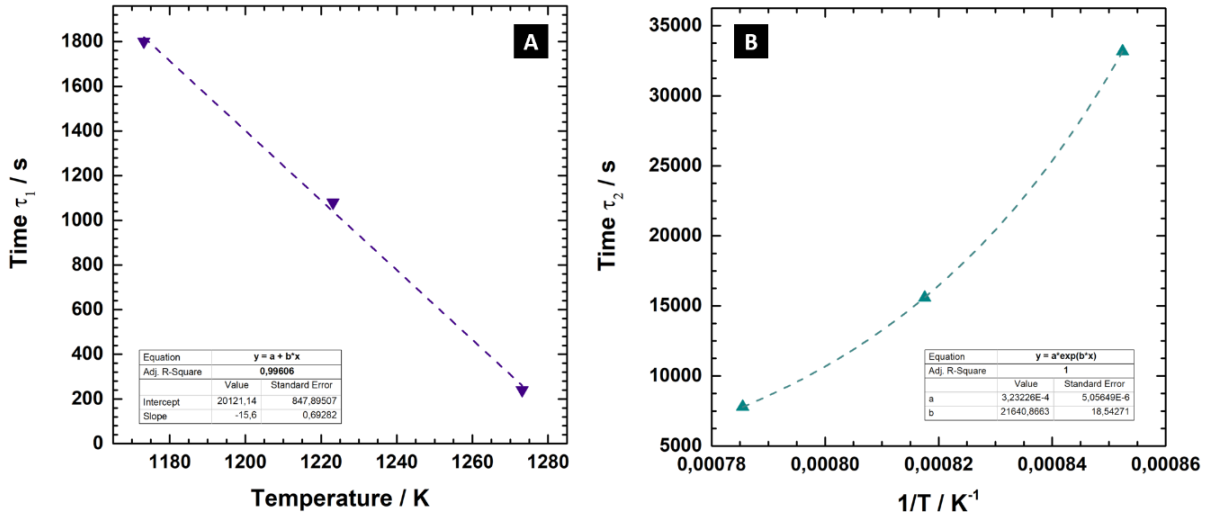


Figure II-5 : Evolution des constantes de temps (A) τ_1 et (B) τ_2, caractéristiques des deux processus prépondérants de la loi cinétique 2, avec la température sous CO_2 sec.

Les essais présentés dans la section II.1 sont également renouvelés à 950 °C sous CO_2 humide contenant 2 kPa de H_2O. Les variations de masse de sHA, OHA_1 et OHA_2^c en conditions isothermes à 950 °C sous CO_2 humide sont de très faibles amplitudes (Figure II-6-A). Des ions carbonate sont pourtant présents en sites A, mais leur quantité est drastiquement réduite par rapport à sous CO_2 sec (Figure II-6-B). Par ailleurs, des bandes IR spécifiques aux ions carbonate de type B sont visibles à 1407 cm^{-1} (υ_3), suggérant qu'une réduction de surface spécifique accompagne les échanges ioniques quel que soit l'échantillon.

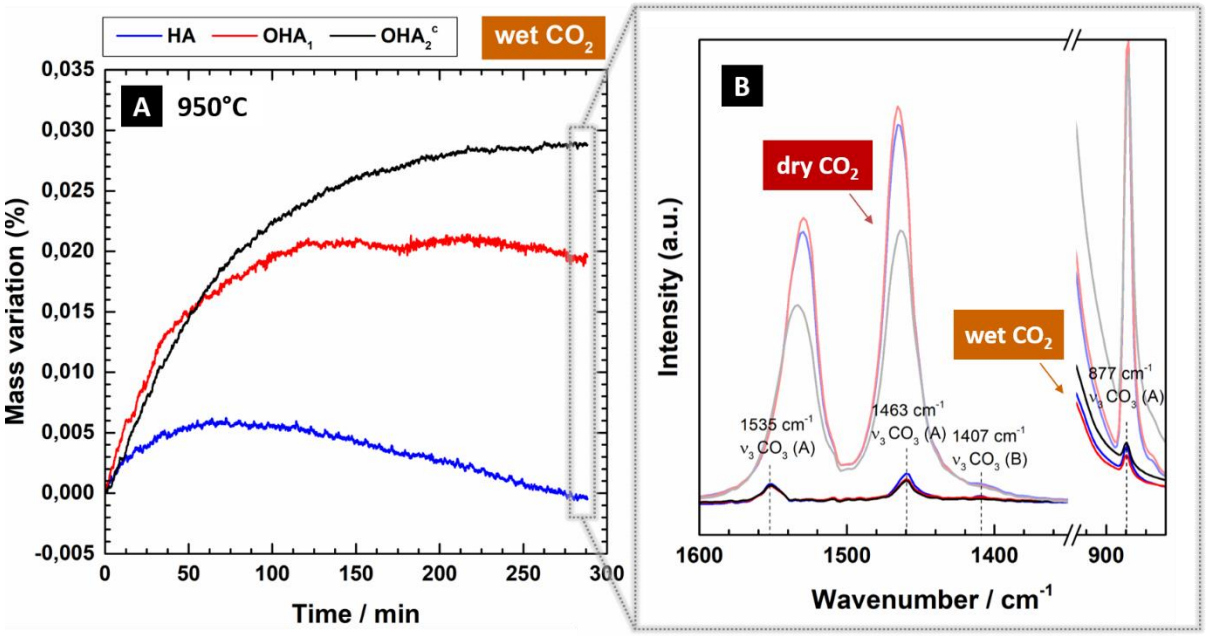


Figure II-6 : (A) Suivi en temps réel des échanges ioniques entre une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 humide) et les sites A des échantillons sHA, OHA_1 et OHA_2^c à 950 °C. (B) Spectres IR de sHA, OHA_1 et OHA_2^c après traitement thermique à 950 °C sous CO_2 humide. Pour comparaison, leurs spectres IR après traitement thermique sous CO_2 sec sont ajoutés en transparence.

L'analyse des cinétiques des variations de masse de OHA_1 et OHA_2^c à 950 °C sous CO_2 humide montre que les échanges ioniques sont régis par la loi cinétique 1 (Tableau II-3). Le modèle mathématique qui représente le plus fidèlement les variations de masse de sHA dans ces conditions expérimentales correspond également à la loi cinétique 1, mais la faible adéquation entre le modèle mathématique et la courbe expérimentale remet en question ce modèle[2].

Température	sHA	OHA_1	OHA_2^c
950 °C	**loi cinétique 1** $\tau = 18$ min *(R^2 = 0,0032)*	**loi cinétique 1** $\tau = 38$ min *(R^2 = 0,9865)*	**loi cinétique 1** $\tau_1 = 71$ min *(R^2 = 0,9963)*

Tableau II-3 : Loi cinétique identifiée et valeur des temps caractéristiques permettant de décrire la cinétique des échanges ioniques entre les sites A des échantillons de référence sHA, OHA_1 et OHA_2^c et une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 humide) à 950 °C.

La valeur de τ identifiée sous CO_2 humide est plus faible que celle identifiée sous CO_2 sec pour sHA et OHA_1 à 950 °C (τ = 18 min sous CO_2 humide et τ = 55 min sous CO_2 sec pour sHA). Ajouter de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement thermique permet donc d'accélérer les échanges ioniques à 950 °C.

II.3.3 Discussion

Une réduction de surface spécifique est susceptible d'intervenir en parallèle des échanges ioniques. Par conséquent, deux cas se distinguent :

- Les échanges ioniques s'accompagnent d'une réduction de surface spécifique. C'est notamment le cas lorsque la température à laquelle se déroulent les échanges ioniques est supérieure à la température maximale du vécu thermique de l'échantillon, ou encore lorsque de la vapeur d'eau est ajoutée dans l'atmosphère (la catalyse du grossissement granulaire de l'HA par la vapeur d'eau a été démontrée dans la littérature [211] et confirmée par nos données expérimentales IR). Les échanges ioniques sont alors régis par une loi cinétique qui démontre qu'une étape élémentaire est prépondérante (loi cinétique 1).
- Les échanges ioniques s'effectuent sans réduction de surface spécifique en parallèle. Les variations de masse sont alors plus lentes que dans le cas précédent : les échanges ioniques avec l'atmosphère sont ralentis. Les échanges ioniques suivent une loi cinétique correspondant à une association de deux étapes élémentaires ayant lieu simultanément (loi cinétique 2), dont l'une est environ 5 fois plus lente que l'étape prédominante dans le cas de la loi cinétique 1.

Ces résultats complémentaires confortent l'hypothèse avancée dans la section II.1 : la cinétique des échanges ioniques entre un échantillon et une atmosphère riche en CO_2 est fonction de sa frittabilité. **Autrement dit, il existe un entraînement cinétique des échanges ioniques par la réduction de surface spécifique.**

[2] De manière générale, la valeur de R^2 est relative à la variabilité de l'observation. Cette variabilité se divise en deux catégories : la variabilité due au phénomène que l'on cherche à observer, et la variabilité due au bruit. Dans le cas de sHA traitée thermiquement sous CO_2 humide à 950 °C, la variabilité due au bruit n'est pas négligeable par rapport à la variabilité due aux échanges ioniques (les variations de masse liées aux échanges ioniques sont de très faibles amplitudes), ce qui conduit à une valeur de R^2 proche de 0.

Les conditions expérimentales influencent la cinétique des échanges ioniques avec l'atmosphère. La température influence indirectement leur cinétique en permettant ou non qu'une réduction de surface spécifique accompagne ces échanges. Par ailleurs, les échanges ioniques suivant la loi cinétique 2 sont accélérés par la température dans le domaine 900 °C – 1000 °C. Au contraire, les échanges ioniques suivant la loi cinétique 1 sont faiblement influencés par la température dans ce domaine.

Contrairement à la température, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère impose une loi cinétique contrôlée par un seul phénomène prépondérant. L'effet de la vapeur d'eau sur la cinétique réactionnelle peut être à la fois direct (*e.g.*, entraînement cinétique par la vapeur d'eau) ou indirect (*e.g.*, catalyse de la réduction de surface spécifique).

L'ensemble de ces résultats permet d'élaborer des premières hypothèses concernant le mécanisme des échanges ioniques entre les sites A de l'HA et l'atmosphère de traitement thermique. Dans le cas d'une réduction de surface spécifique concomitante aux échanges ioniques (loi cinétique 1), on peut imaginer que l'étape prépondérante est un phénomène surfacique (*e.g.*, réaction de surface entre le CO_2 gazeux et les groupements réactifs de surface). La réduction de surface spécifique occasionne un transport de matière qui favorise ce phénomène surfacique et donne lieu à une incorporation plus rapide d'ions carbonate en sites A (et à l'apparition d'ions carbonate de type B). Ce phénomène surfacique, catalysé par la réduction de surface, masque alors l'ensemble des autres processus pouvant s'opérer sans réduction de surface.

Dans le cas d'échanges ioniques sans réduction de surface spécifique (loi cinétique 2), les deux termes exponentiels peuvent être caractéristiques de deux étapes élémentaires qui participent en parallèle aux échanges ioniques. Même en l'absence d'une réduction de surface spécifique apparente, les échanges ioniques peuvent s'accompagner d'une redistribution de la matière. Des transports de matière (*e.g.*, des transports superficiels qui tendent à modifier la morphologie des grains sans entraîner de véritable grossissement granulaire) peuvent tout de même survenir et donner lieu à un phénomène d'incorporation d'ions carbonate. Ce phénomène pourrait avoir lieu simultanément à un processus plus classique d'adsorption / diffusion qui, dans ce cas, ne serait pas masqué par une importante réduction de surface. L'évolution du temps caractéristique τ_2 avec la température et l'énergie d'activation identifiée (180 kJ/mol) pourraient être caractéristiques de la diffusion des ions hydroxyde dans l'HA [130].

Ces propositions de mécanisme restent à considérer avec beaucoup de précaution. D'une part, le nombre de données acquises n'est pas suffisant pour valider ces hypothèses. D'autre part, un plus grand panel d'échantillons de référence (*e.g.*, composition de sites A variable à surface spécifique égale, et inversement) serait nécessaire pour confirmer ces propositions de mécanisme. Par ailleurs, la vapeur d'eau étant connue pour catalyser les phénomènes de réduction de surface spécifique de l'HA, son influence sur la cinétique réactionnelle est complexe à identifier et les mesures réalisées ne permettent pas d'assurer que les échanges ioniques suivent un mécanisme similaire sous CO_2 sec et sous CO_2 humide.

II.4 Conclusion

Les échanges ioniques entre les sites A de la structure apatitique et une atmosphère riche en CO_2 ont été étudiés dans ce travail. A cette fin, un protocole de caractérisation de la composition des sites A de l'HA, couplant analyse thermogravimétrique et analyse élémentaire de carbone, a été mis en place. En parallèle, l'atmosphère de traitement thermique a été rigoureusement caractérisée. La présence de vapeur d'eau résiduelle dans un four fonctionnant en conditions dites « sèches » a été mise en évidence et quantifiée grâce à un protocole innovant basé sur le caractère hygroscopique de l'HA et sur l'analyse thermogravimétrique.

Ces différents outils ont permis une étude fine des transformations physico-chimiques de l'HA induites par les réactions solide / gaz entre ses sites A et son atmosphère de traitement thermique. Ces réactions solide / gaz correspondent à un équilibre mixte de déshydratation / hydratation et carbonatation / décarbonatation des sites A. Contrairement à ce qui est majoritairement proposé dans la littérature (équation (1) de la section II.1), l'équilibre de carbonatation des sites A à 950 °C est plus fidèlement représenté par :

$$\mathrm{CO_2}^{(g)} + \mathrm{O'}_{\mathrm{OH}} = \mathrm{CO_3'}_{\mathrm{OH}}$$

Par ailleurs, la nature et la cinétique des échanges ioniques dépendent directement de la composition des sites A et de la surface spécifique initiale de la poudre.

Lorsque les sites A contiennent initialement des ions hydroxyde en grande quantité (*e.g.*, supérieure à 1,06 mole par mole d'apatite), l'incorporation d'ions carbonate en sites A s'accompagne d'une déshydratation de sorte à assurer le renouvellement des sites réactifs (ions oxygène) pour la réaction de carbonatation. Au contraire, lorsque les sites A contiennent initialement peu d'ions hydroxyde (*e.g.*, inférieure à 0,42 mole par mole d'apatite), les sites A tendent à se réhydrater en parallèle de la carbonatation. Cette réhydratation vient consommer les sites réactifs et entre donc en compétition avec la carbonatation. Une étude de cinétique hétérogène plus approfondie est à envisager pour mieux comprendre les conséquences d'une telle réhydratation sur les transformations physico-chimiques et microstructurales de l'HA.

La surface spécifique initiale de la poudre apparaît, quant à elle, comme un levier d'action pertinent pour moduler la cinétique des échanges ioniques en cours de frittage, et donc la composition des pièces finales. Travailler avec une poudre de surface spécifique élevée conduit à des échanges ioniques plus rapides qu'avec une poudre de faible surface spécifique. Ce phénomène est lié à la capacité de la poudre à voir sa surface spécifique se réduire de manière concomitante aux échanges ioniques : la réduction de surface spécifique agit comme une force motrice des échanges. Compte tenu des limitations techniques et du coût de revient d'un procédé d'élaboration prolongé, conserver une réactivité suffisante des poudres tout au long du procédé de fabrication, jusqu'à l'étape finale de frittage, apparaît comme essentiel pour un contrôle fin de la composition des implants élaborés. Cependant, la surface spécifique avant frittage est fixée par l'étape de calcination (Figure I-4). Cette calcination vise à abaisser la surface spécifique de la poudre de sorte à stabiliser des suspensions à forte concentration en matière sèche, ce qui est primordial à la fois pour l'obtention des propriétés rhéologiques adaptées à la technique de mise en forme et pour assurer un bon contact entre les particules en vue du frittage [214]. Ainsi, la surface spécifique et/ou la chimie atteinte après l'étape de calcination vont conditionner la nature et la cinétique des réactions solide / gaz intervenant lors du

frittage. Les stratégies de frittage pour la fabrication d'implants céramiques de composition contrôlée ne peuvent donc pas être pensées indépendamment de la stratégie de calcination des poudres.

Les conditions expérimentales influencent également la cinétique des échanges ioniques. La température accélère ces échanges, soit de manière directe (*e.g.*, facilite la diffusion des espèces ioniques), soit de manière indirecte en permettant qu'une réduction de surface s'opère en parallèle. L'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement thermique, même en infime quantité (*e.g.*, 2 kPa), conduit également à des échanges plus rapides.

Outre la cinétique réactionnelle, les conditions expérimentales sont susceptibles d'influencer le taux d'ions carbonate substitués en sites A. Le chapitre suivant est donc consacré à la modélisation de l'influence des conditions expérimentales sur les évolutions de la composition de l'apatite phosphocalcique.

Chapitre III

STABILITE THERMIQUE

Mise en évidence expérimentale et modélisation de l'influence de l'atmosphère sur la stabilité thermique de l'hydroxyapatite et de l'hydroxyapatite carbonatée de type B

La maîtrise de la stabilité thermique des apatites est un prérequis essentiel pour garantir la fabrication de biocéramiques de composition contrôlée. La stabilité thermique de l'HA en conditions isothermes, à 950 °C, a fait l'objet d'une première étude (cf. section II.2). Le deuxième axe de cette thèse consiste à développer des modèles théoriques pour prédire l'évolution de la composition de l'apatite au cours d'un traitement thermique sous atmosphères contrôlées contenant une pression partielle en CO_2 et en H_2O. Une première partie modélise la stabilité thermique de l'HA et une seconde partie celle des C_bHA. Deux approches différentes sont proposées et discutées dans cette seconde partie.

Dans la suite, l'HA et les C_bHA sont vues comme des solutions solides idéales de leurs éléments structurels. Les modèles développés s'attachent à définir la composition de ces solutions solides à l'équilibre thermodynamique de sorte à s'affranchir des effets cinétiques liés aux paramètres de traitement thermique ou aux caractéristiques initiales de la poudre (cf. section II.3).

III.1 Stabilité thermique de l'HA

Cette section vise à proposer une cartographie du domaine de stabilité thermique de l'HA sous atmosphère contrôlée.

III.1.1 Préliminaires

Une modélisation des échanges ioniques entre les sites A et une atmosphère riche en CO_2 a été proposée par J-P. Lafon en 2004 afin de prédire la composition de l'HA à l'équilibre thermodynamique dans différentes conditions expérimentales [148]. Cette modélisation est brièvement présentée dans la suite avant d'apporter quelques données expérimentales complémentaires.

III.1.1.1 Etat de l'art

J-P. Lafon énonce que ces échanges ioniques donnent lieu à un équilibre thermodynamique trivariant, de sorte que la composition de l'HA est fonction de trois variables intensives indépendantes[3]. La connaissance des conditions expérimentales (température et pression partielle en CO_2 et en H_2O) suffit donc à déterminer la composition globale de l'HA en équilibre thermodynamique. De façon générale, il s'agit d'une oxy-hydroxyapatite carbonatée de type A (C_aO_xHA), qui peut s'écrire de la manière suivante (eq.III.1), en utilisant la notation en éléments de structure de Kröger – Vink :

(eq.III.1) $$(\mathrm{Ca}^{\times}_{\mathrm{Ca}})_{10}(\mathrm{PO}_{4\,\mathrm{PO}_4}^{\times})_6(\mathrm{OH}^{\times}_{\mathrm{OH}})_{2-2a-2x}(\mathrm{CO}_{3\,\mathrm{OH}}')_a(\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}})_x(\mathrm{V}^{\circ}_{\mathrm{OH}})_{x+a}$$

D'après J-P. Lafon, les différentes équations nécessaires à la détermination des fractions molaires en éléments structurels $\mathrm{OH}^{\times}_{\mathrm{OH}}$, $\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}$, $\mathrm{V}^{\circ}_{\mathrm{OH}}$ et $\mathrm{CO}_{3\,\mathrm{OH}}'$ à l'équilibre thermodynamique sont les suivantes :

(i) <u>Le bilan de matière des sites A</u>

La somme des fractions molaires des espèces présentes en sites A est égale à 1 (eq.III.2).

(eq.III.2) $$\mathrm{X}_{\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}} + \mathrm{X}_{\mathrm{CO}_3{}'_{\mathrm{OH}}} + \mathrm{X}_{\mathrm{V}^{\circ}_{\mathrm{OH}}} + \mathrm{X}_{\mathrm{OH}^{\times}_{\mathrm{OH}}} = 1$$

[3] La modélisation des échanges ioniques par un équilibre trivariant présuppose que la pression totale n'intervient pas sur ces échanges. Les travaux de G. Bonel en 1972 ont pourtant montré qu'une très forte pression (50 bars) s'opposait à la carbonatation des sites A [165]. Depuis ces travaux, aucune étude expérimentale ne s'attache à décrire l'influence de la pression totale sur les échanges ioniques entre les sites A de la structure apatitique et l'atmosphère. Il est donc encore impossible de confirmer ou d'infirmer les résultats de G. Bonel.

(ii) La condition d'électroneutralité

La concentration des espèces porteuses de charges négatives est égale à la concentration des espèces porteuses de charges positives (eq.III.3). Compte tenu du rapport de proportionnalité entre concentration et fraction molaire des sites A (voir rubrique notations : $[i] = 2\,X_i\,/\,V_M$), la condition d'électroneutralité s'écrit également (eq.III.4).

(eq.III.3) $$[O'_{OH}] + [CO_3{}'_{OH}] = [V^{\circ}_{OH}]$$

(eq.III.4) $$X_{O'_{OH}} + X_{CO_3{}'_{OH}} = X_{V^{\circ}_{OH}}$$

(iii) L'équilibre de déshydratation des sites A

Le traitement thermique de l'HA conduit à une déshydratation de ses sites A suivant l'équilibre (eq.III.5).

(eq.III.5) $$2\,OH^{\times}_{OH} = O'_{OH} + V^{\circ}_{OH} + H_2O^{(g)}$$

La constante d'équilibre liée à cette déshydratation, notée $K°_1$, s'exprime en fonction des fractions molaires des différentes espèces présentes en sites A, de la pression partielle en H_2O (P_{H_2O}) et de la température (T) suivant (eq.III.6) [140].

(eq.III.6) $$K°_1 = \frac{(X_{O'_{OH}})(X_{V^{\circ}_{OH}})P_{H_2O}}{(X_{OH^{\times}_{OH}})^2} = (1{,}6.10^6)\,e^{\frac{-251.10^3}{RT}}$$

(iv) L'équilibre de substitution d'ions hydroxyde par des ions carbonate en sites A

Le traitement thermique de l'HA, lorsqu'il est mené sous une atmosphère riche en CO_2, conduit également à la substitution de deux ions hydroxydes par un ion carbonate en sites A suivant l'équilibre (eq.III.7).

(eq.III.7) $$CO_2{}^{(g)} + 2\,OH^{\times}_{OH} = CO_3{}'_{OH} + V^{\circ}_{OH} + H_2O^{(g)}$$

Cet équilibre peut également s'écrire (eq.III.8) (cf. section II.2). Il s'agit alors d'une carbonatation des sites A.

(eq.III.8) $$CO_2{}^{(g)} + O'_{OH} = CO_3{}'_{OH}$$

La constante d'équilibre liée à cette carbonatation, notée $K°_2$ ou $K°_2{}'$, s'exprime en fonction des fractions molaires des différentes espèces présentes en sites A et de la composition de l'atmosphère (P_{CO_2} ; P_{H_2O}) suivant (eq.III.9) ou (eq.III.10), selon l'équilibre considéré.

(eq.III.9) $$K°_2 = \frac{X_{CO_3{}'_{OH}}}{(X_{O'_{OH}})P_{CO_2}}$$

(eq.III.10) $$K°_2{}' = \frac{X_{CO_3{}'_{OH}}(X_{V^{\circ}_{OH}})P_{H_2O}}{(X_{OH^{\times}_{OH}})^2 P_{CO_2}}$$

Pour prédire la composition chimique de l'HA en fonction des conditions expérimentales appliquées, il est nécessaire de connaître la loi d'évolution de la constante d'équilibre de carbonatation des sites A avec la température. Cependant, seule sa valeur à 870°C est disponible dans la littérature [185]. L'absence de données expérimentales a donc restreint le modèle proposé par J-P. Lafon à cette seule température. Par ailleurs, l'HA est susceptible de se décomposer en un mélange de β -TCP et de TTCP au cours d'un traitement thermique (Tableau I-2). Pour rappel, cette décomposition intervient dès

qu'une quantité critique de lacunes en sites A est atteinte [140,141,160]. Le modèle de J-P. Lafon n'est alors valide que sur le domaine thermique où l'HA est encore pure.

Ce modèle est confronté à la réalité expérimentale dans la suite.

III.1.1.2 Résultats expérimentaux

Le comportement thermique de l'HA sous différentes atmosphères est étudié dans nos conditions expérimentales. L'acquisition du jeu de données nécessaire pour étendre le modèle de J-P. Lafon à n'importe quelle température est également présentée, de sorte à pouvoir confronter nos résultats expérimentaux et les prédictions de son modèle.

Trois atmosphères sont utilisées (Tableau III-1). La poudre d'HA utilisée pour ces essais a été calcinée à 800 °C sous Ar humide contenant 28 kPa de H_2O (il s'agit d'une poudre d'HA stœchiométrique dont la caractérisation physico-chimique est présentée dans la section IV.2.1.1).

Gaz porteur (GP)	Pression partielle (GP)	Pression partielle (H_2O)	Dénomination
He	101,28 kPa	0,02 kPa	He sec
CO_2	101,28 kPa	0,02 kPa	CO_2 sec
CO_2	99,3 kPa	2 kPa	CO_2 humide

Tableau III-1 : Composition et dénomination des atmosphères utilisées pour l'étude de stabilité thermique

Les évolutions physico-chimiques de cette poudre lors de traitements thermiques réalisés sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide ont été suivies par ATG, FTIR et DRX. L'ATG consiste en une rampe en température à 5 °C/min de l'ambiante à 1400 °C. Aucun nettoyage de la poudre à 500 °C pendant 5 h sous He n'est réalisé au préalable. Les pertes de masse enregistrées entre l'ambiante et 600 °C sont donc attribuées à l'élimination des substances adsorbées et ne sont pas prises en compte dans la suite (cf. Annexe A3). Les spectres IR ont été obtenus après traitement thermique dans le four RS80 en conditions isothermes pendant 1 h. L'évolution des paramètres de maille avec la température est déterminée à partir de diffractogrammes acquis sur poudre à chaud, après 3 h en conditions isothermes (HTK 1200, Anton Paar, Autriche). L'affinement des paramètres de maille est réalisé avec la méthode de Le Bail, en imposant un groupe d'espace $P6_3/m$. Les données sont ensuite corrigées par le coefficient de dilatation thermique, de sorte à s'affranchir des déformations du réseau cristallographique dues à la température. En revanche, l'identification des phases cristallines après traitement thermique à 1400 °C est réalisée sur diffractogramme acquis sur poudre à froid (après trempe thermique).

a. Stabilité thermique de l'HA sous atmosphère dépourvue de CO_2

Le thermogramme de l'HA sous He sec (Figure III-1-A) montre une perte de masse continue de 1,62% de 600 °C à 1260 °C. Au-delà de 1260 °C, une perte de masse quasi-instantanée de 0,18% est observée. Le thermogramme se stabilise autour de la valeur -1,80% au-delà de 1310 °C.

Cette perte de masse s'accompagne d'une diminution du paramètre de maille a et d'une augmentation du paramètre de maille c (Figure III-1-B) ; d'une déformation et d'une duplication des massifs de bandes IR caractéristiques des groupements PO_4 dans le domaine 1200 – 900 cm^{-1} (υ_1 ; υ_3) et 600 – 500 cm^{-1} (υ_2) (Figure III-1-C) et d'une diminution de l'intensité des bandes IR caractéristiques des groupements OH à 3572 cm^{-1} (υ_s) (donnée non présentée) et à 628 cm^{-1} (υ_L) (Figure III-1-C).

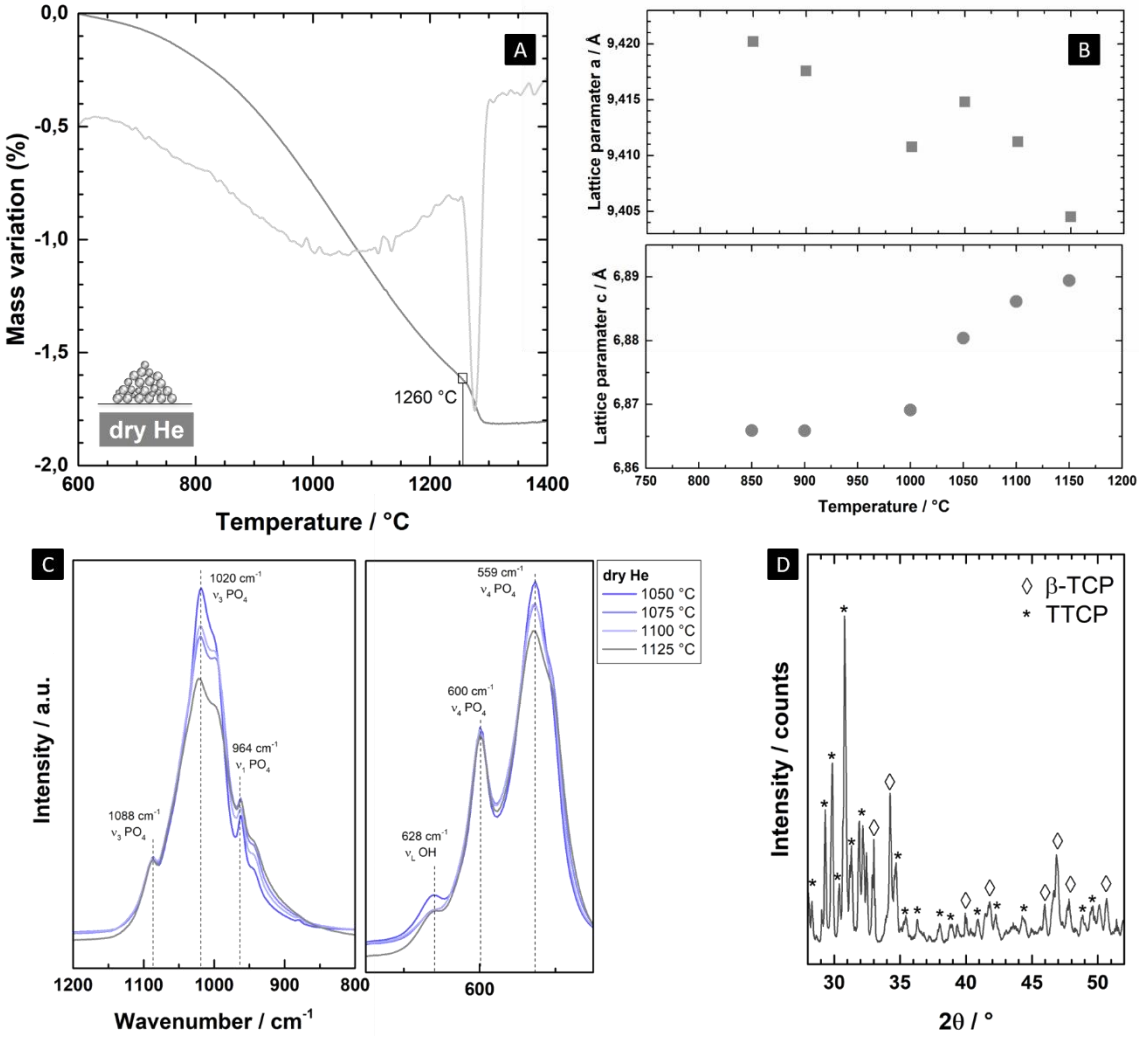


Figure III-1 : Evolutions physico-chimiques de l'HA au cours d'un traitement thermique sous He sec. (A) ATG (**gris foncé**) - dTG (**gris clair**) de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Le signal TG est taré à 600 °C. (B) Evolution des paramètres de maille avec la température. (C) Evolution du spectre IR avec la température. (D) Diffractogramme de la poudre après traitement thermique à 1400 °C.

Compte tenu des évolutions de paramètres de maille et d'intensités de bandes IR observées, la perte de masse continue est attribuée au départ progressif de la vapeur d'eau produite par la déshydratation des sites A (cf. section I, Figure I-7). A partir d'une température critique (T_d), l'eau résiduelle est éliminée quasi-instantanément suite à la décomposition de l'HA, matérialisée par l'apparition de phases secondaires β-TCP et TTCP (Figure III-1-D). T_d est estimée à 1260 °C dans nos conditions expérimentales. La masse d'eau libérée lors de la décomposition correspond à 0,18% de la masse de poudre initiale. L'O_xHA qui se décompose est donc une $O_{0,89}$HA.

Cette ATG a été reproduite 15 fois. Sur l'ensemble de ces réplica, T_d varie de 1186 °C à 1260 °C (cette grande variabilité est attribuée à des variations de la pression partielle en H_2O résiduelle dans le four SETSYS, cf. section II.3) et la composition moyenne au moment de la décomposition correspond à une $O_{0,83}$HA. Cette composition est cohérente avec les résultats de la littérature, qui indiquent que la décomposition de la structure apatitique intervient dès que la quantité de lacunes en sites A atteint environ 0,85 mole par mole d'apatite (cf. section I). Dans nos conditions expérimentales, la quantité critique de lacunes en sites A (par mole d'apatite) déclenchant la décomposition de la structure apatitique sous atmosphère dépourvue de CO_2 est donc 0,83.

b. Stabilité thermique de l'HA sous atmosphère riche en CO_2

Sous CO_2 sec, la masse de l'échantillon augmente de 1,10% entre 600 °C et 1030 °C (Figure III-2-A). Au-delà de 1030 °C et jusqu'à 1400 °C, trois pertes de masse successives sont observées pour une perte de masse totale de 2,90%. La dernière perte de masse, enregistrée entre 1330 °C et 1400°C, est quasi-instantanée et correspond à une perte de 0,54% massique. L'échantillon perd donc 1,80% de sa masse au cours du traitement thermique global. La prise de masse s'accompagne d'une forte augmentation du paramètre de maille a (notamment à 900 °C) et d'une légère diminution du paramètre de maille c ; la perte de masse d'une diminution du paramètre a et d'une augmentation du paramètre c (Figure III-2-B). Aucun changement de structure cristallographique, d'une structure hexagonale $P6_3/m$ vers une structure monoclinique P_b, n'est observé. Par ailleurs, dès 700 °C, des bandes IR caractéristiques des ions carbonate en sites A à 1535 cm^{-1} (υ_3), 1463 cm^{-1} (υ_3) et 877 cm^{-1} (υ_2) apparaissent, ainsi que des bandes IR caractéristiques des ions carbonate en sites B à 1407 cm^{-1} (υ_3) (Figure III-2-C). L'intensité de ces bandes IR augmente de 700 °C à 1000 °C, est stable entre 1000 °C et 1100 °C et décroît au-delà. A 1300 °C, ces bandes IR sont toujours présentes. L'intensité de la bande IR caractéristique des ions hydroxyde à 630 cm^{-1} (υ_L) diminue avec la température ; celle à 3570 cm^{-1} (υ_S) (donnée non présentée) diminue de 600 °C à 700 °C et s'éteint pour des températures supérieures à 700 °C.

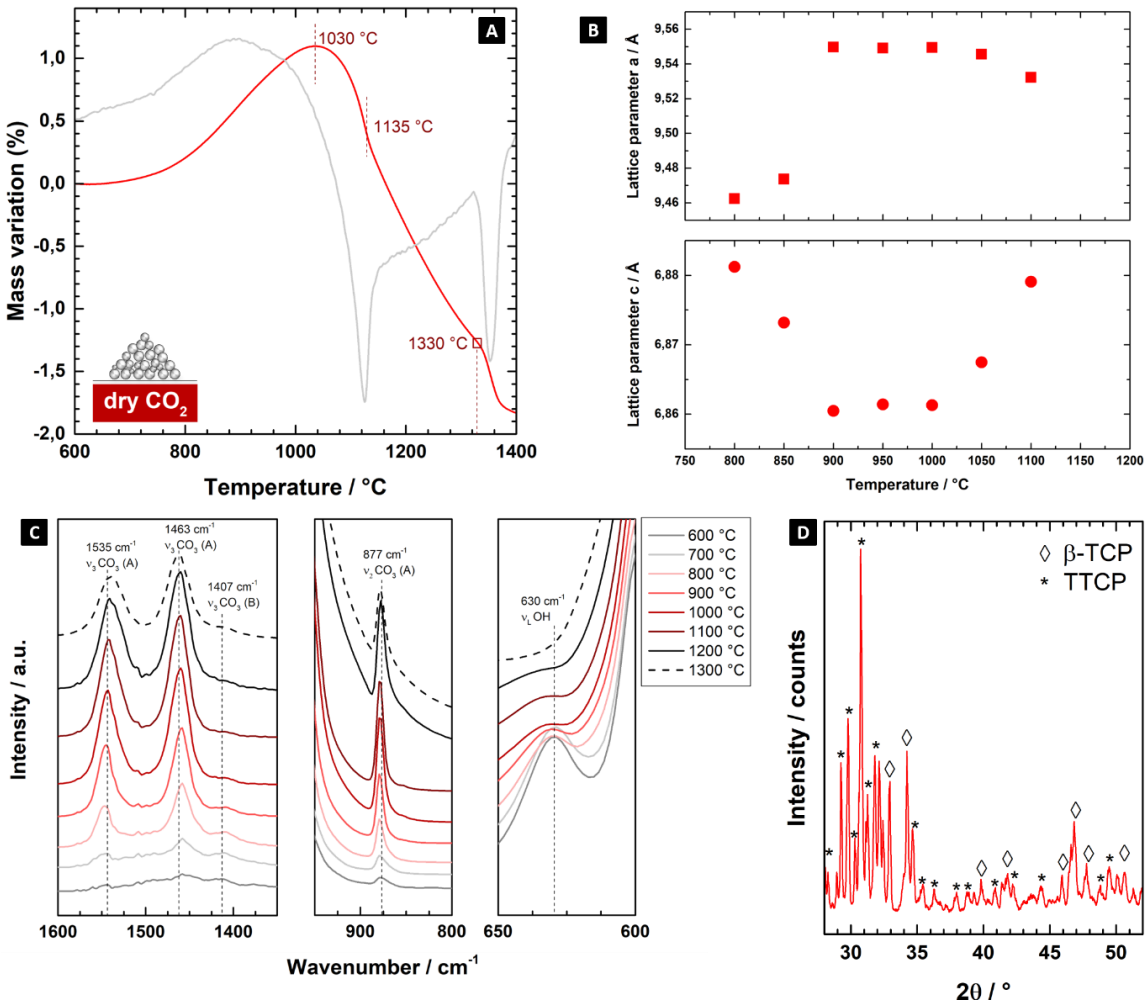


Figure III-2 : Evolutions physico-chimiques de l'HA au cours d'un traitement thermique sous CO_2 sec. (A) ATG (**rouge**) - dTG (**gris**) de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Le signal TG est taré à 600 °C. (B) Evolution des paramètres de maille avec la température. (C) Evolution du spectre IR avec la température. (D) Diffractogramme de la poudre après traitement thermique à 1400°C.

Sous CO_2 humide, l'échantillon gagne 0,12% massique de 600 °C à 945 °C (Figure III-3-A). Au-delà de 945 °C et jusqu'à 1400 °C, il perd 1,14% en masse. Aucun changement dans la cinétique de perte de masse n'est observé sur la courbe TG. La perte de masse totale de l'échantillon au cours du traitement thermique est de 1,02%. Ces variations de masse s'accompagnent d'une faible augmentation du paramètre de maille a et du paramètre c (Figure III-3-B). Aucun changement de structure cristallographique n'est observé. Dès 700 °C, le spectre IR (Figure III-3-C) de l'échantillon présente de faibles bandes caractéristiques des ions carbonate en sites A à 1535 cm^{-1} (υ_3), 1463 cm^{-1} (υ_3) et 877 cm^{-1} (υ_2), ainsi qu'un épaulement à 1407 cm^{-1} (υ_3), caractéristique des ions carbonate en sites B. L'intensité de ces bandes IR augmente avec la température. L'intensité de la bande IR caractéristique des ions hydroxyde à 630 cm^{-1} (υ_L) reste stable jusqu'à 1200 °C ; celle à 3570 cm^{-1} (υ_S) (donnée non présentée) reste stable de 600 °C à 900 °C puis décroît avec la température.

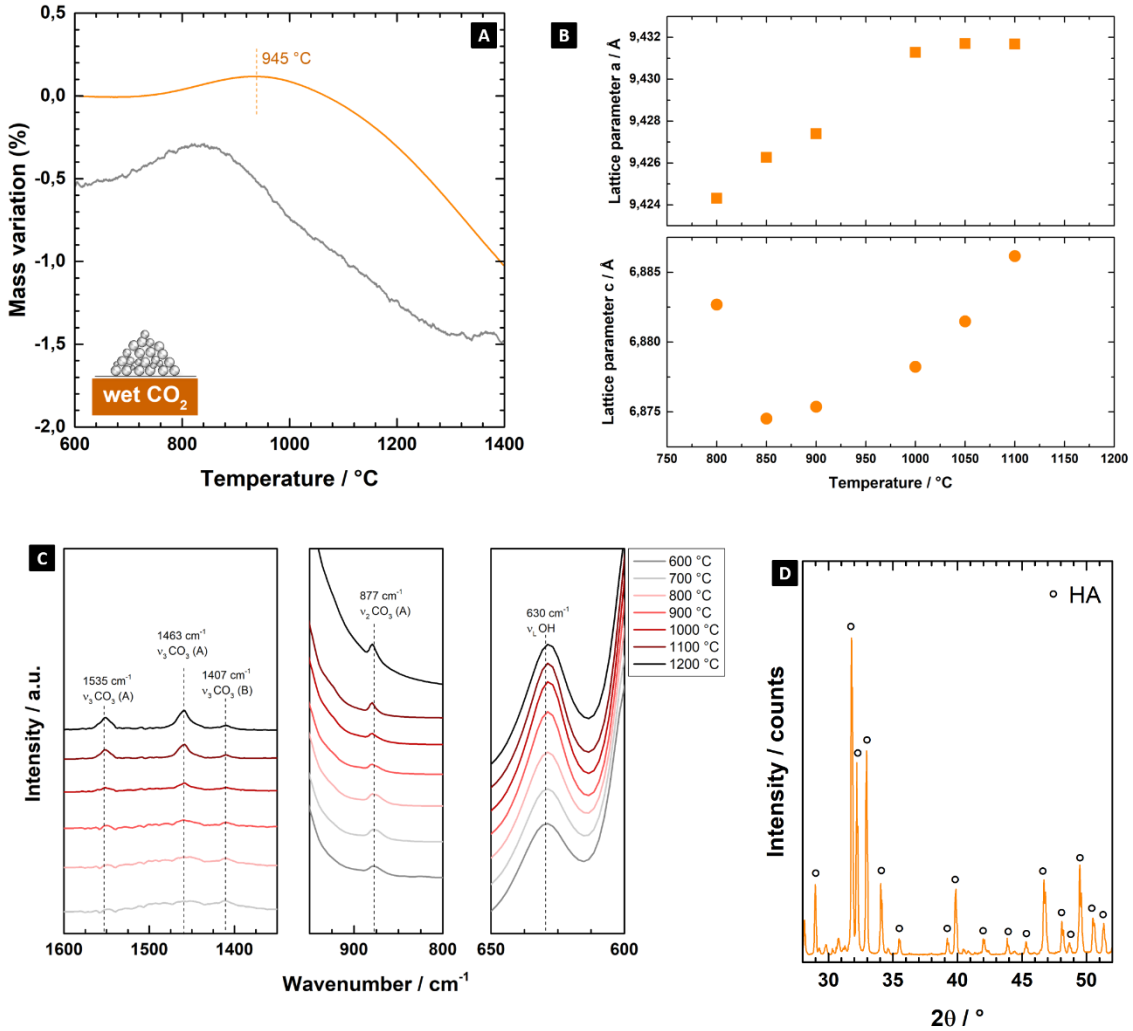


Figure III-3 : Evolutions physico-chimiques de l'HA au cours de son traitement thermique sous CO_2 humide contenant 2 kPa de H_2O. (A) ATG (**orange**) - dTG (**gris**) de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Le signal TG est taré à 600 °C. (B) Evolution des paramètres de maille avec la température. (C) Evolution du spectre IR avec la température. (D) Diffractogramme de la poudre après traitement thermique à 1400°C.

Les évolutions de paramètres de maille et d'intensités de bandes IR permettent d'attribuer les prises de masse à une incorporation d'ions carbonate en sites A (cf. section I, Figure I-9). Il persiste cependant un décalage entre la température de début de la carbonatation observée sur l'ATG (environ 700 °C) et

celle suggérée par l'évolution des paramètres de maille sous CO_2 sec (environ 900 °C, matérialisée par une augmentation brutale du paramètre a de 9,478 Å à 9,550 Å). Il est important de se souvenir que les résultats obtenus en en DRX sont acquis sur poudre à chaud, après application d'un plateau isotherme de 3 h. Un tel traitement est suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique pour une poudre n'ayant jamais vu de température supérieure à celle du plateau imposé (cf. section II.3). En revanche, l'ATG correspond à une analyse en continu, dont le résultat peut être impacté par des effets cinétiques induits par la rampe de montée en température. Il est donc impossible de comparer directement ces résultats.

L'augmentation brutale du paramètre a entre 850 °C et 900°C observée sous CO_2 sec est attribuée à des erreurs expérimentales. En revanche, la stabilisation de sa valeur à 9,55 Å de 900 °C jusqu'à 1050 °C peut être mis en regard des résultats de G. Bonel, qui énonce que la quantité d'ions carbonate substitués en sites A à l'équilibre thermodynamique dans la gamme 800 °C – 1000 °C est indépendante de la température et correspond à 0,9 mole par mole d'apatite [165] (cf. section I.2.2.1b). D'après Figure I-12-A, un paramètre de maille a égal à 9,55 Å caractérise une teneur en ions carbonate de type A dans la structure apatitique d'environ 0,8 mole d'ions carbonate par mole d'apatite.

De la même façon, il est possible d'attribuer les pertes de masse observées à l'ATG à la décarbonatation et la déshydratation des sites A. Un décalage peut encore être observé entre les températures de début de décarbonatation observées à l'ATG (1030 °C et 945 °C sous CO_2 sec et CO_2 humide, respectivement) et celles suggérées par l'évolution des paramètres de maille (à partir de 1050 °C et après 1100 °C sous CO_2 sec et CO_2 humide, respectivement).

Sous CO_2 sec, cette décarbonatation / déshydratation des sites A s'effectue en 3 temps. Les résultats obtenus jusqu'ici ne permettent pas d'attribuer les deux premières cinétiques à des phénomènes physiques (décarbonatation seule ? déshydratation seule ? phénomènes concomitants ?). En revanche, par analogie avec le comportement de l'HA sous He sec, la troisième cinétique, enregistrée exclusivement sous CO_2 sec, de 1330 °C à 1400 °C, suggère la décomposition de l'échantillon. Le diffractogramme de la poudre traitée à 1400°C sous CO_2 sec, qui révèle un produit décomposé en β-TCP et TTCP, le confirme (Figure III-2-D), ainsi que la perte de masse totale de 1,80% au cours du traitement thermique. Au contraire, l'échantillon reste monophasique après un traitement similaire sous CO_2 humide (Figure III-3-D). T_d est donc plus élevée sous CO_2 sec (1330 °C) que sous He sec (1260 °C), malgré une pression partielle en H_2O comparable sous ces deux atmosphères (0,02 kPa). Au contraire, aucune décomposition n'est observée à 1400 °C sous CO_2 humide. Compte tenu de l'influence établie de la pression partielle en H_2O sur la stabilité thermique de l'HA [161], cette décomposition intervient probablement à une température supérieure à 1400 °C.

Ces résultats expérimentaux montrent donc que la composition de l'atmosphère influence le domaine de stabilité thermique de l'HA. Par ailleurs, si la décomposition se manifeste par une perte de masse quasi-instantanée quelle que soit l'atmosphère considérée, l'ampleur de cette perte de masse n'est pas la même sous He sec (0,18%) et sous atmosphère riche en CO_2 (0,54%). La composition de l'HA au moment de la décomposition n'est donc pas la même, selon que celle-ci intervienne sous atmosphère dépourvue de CO_2 ou sous atmosphère riche en CO_2. La perte de masse plus importante enregistrée au cours de la décomposition sous CO_2 sec traduit soit (i) la libération d'une plus grande quantité d'eau sous CO_2 sec que sous He sec (le matériau qui se décompose sous CO_2 sec serait alors une $O_{0,71}$HA, dont la quantité de lacunes en sites A est inférieure à celle de l'$O_{0,89}$HA qui se décompose sous He sec) ; soit par (ii) la libération simultanée de vapeur d'eau et de CO_2 (le matériau qui se décompose sous CO_2

sec serait alors une C_aO_xHA ; la mesure ATG seule ne permet pas de remonter à la valeur de a et de x). La présence d'ions carbonate en sites A jusqu'à 1300 °C sous CO_2 sec suggère une libération simultanée de H_2O et de CO_2, de sorte que la décomposition sous atmosphère riche en CO_2 correspondrait à l'équilibre (eq.III.11).

(eq.III.11) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2a-2x}O_x(CO_3)_a{}^{(s)} = 2Ca_3(PO_4)_2{}^{(s)} + Ca_4(PO_4)_2O^{(s)} + (1-x-a)\,H_2O^{(g)} + a\,CO_2{}^{(g)}$$

L'accroissement du domaine de stabilité thermique sous atmosphère riche en CO_2 peut alors être lié à la présence d'ions carbonate en sites A. Quelle que soit l'atmosphère considérée, le domaine de stabilité thermique de l'HA serait alors conditionné par la composition de ses sites A, et, donc, de manière indirecte, par l'atmosphère de traitement thermique via les échanges ioniques.

Le modèle proposé par J-P. Lafon pour prédire la composition des sites A en fonction des conditions thermiques appliquées permettrait d'étudier plus finement la décomposition de l'HA et de mieux comprendre l'influence de l'atmosphère sur T_d. Cependant, la détermination de la constante d'équilibre liée à la carbonatation des sites A reste nécessaire pour compléter son modèle et pouvoir l'utiliser sur la gamme de température qui nous intéresse.

c. Détermination de la constante d'équilibre $K°_2$

Deux expressions de cette constante peuvent être définies : $K°_2$ (eq.III.9) et $K°_2{}'$ (eq.III.10). Dans la suite, le travail porte sur la détermination de $K°_2$; les deux représentations de l'équilibre de carbonatation des sites A étant équivalentes (cf. eq.III.6, eq.III.9 et eq.III.10 : $K°_2 = K°_2{}'/K°_1$).

Par définition, la constante d'équilibre $K°_2$ est liée à la température (T) via une relation de Van't Hoff, décrite par (eq.III.12), où $\Delta_rG°_2$, $\Delta_rS°_2$ et $\Delta_rH°_2$représentent respectivement l'enthalpie libre standard, l'entropie standard et l'enthalpie standard liées à la carbonatation des sites A.

(eq.III.12) $$K°_2(T) = e^{\frac{-\Delta_rG°_2}{RT}} = e^{\frac{\Delta_rS°_2}{R}} e^{\frac{-\Delta_rH°_2}{RT}}$$

Sous l'hypothèse $\Delta_rG°_2$, $\Delta_rS°_2$ et $\Delta_rH°_2$indépendants de la température dans le domaine thermique d'intérêt, le tracé de la courbe $\ln(K°_2) = f(\frac{1}{T})$ fournit une droite dont la pente a et l'ordonnée à l'origine b sont reliées à la valeur de $\Delta_rH°_2$ et $\Delta_rS°_2$ respectivement via les relations (eq.III.13) et (eq.III.14).

(eq.III.13) $$a = -\frac{\Delta_rH°_2}{R}$$

(eq.III.14) $$b = \frac{\Delta_rS°_2}{R}$$

La détermination de la loi définie par (eq.III.12) nécessite la mesure de différents jeux de valeurs (T, $K°_2$). Le principe de la mesure repose sur la détermination de la composition des sites A d'une C_aO_xHA à l'équilibre thermodynamique dans des conditions expérimentales déterminées (T ; P_{CO_2} ; P_{H_2O}). La valeur de la constante K_2° à T s'obtient alors par simple application numérique de (eq.III.9).

La mesure requiert, d'une part, une méthode de caractérisation de l'équilibre thermodynamique, et d'autre part, un contrôle fin de l'atmosphère de traitement thermique. De la même façon que sous He sec (cf. section II.3), l'équilibre thermodynamique de l'HA sous CO_2 sec se caractérise expérimentalement par une stabilisation des variations de masse. Les traitements thermiques sont

donc envisagés dans le four SETSYS, celui-ci étant équipé d'une thermobalance. Cependant, une forte variabilité de la pression partielle en H_2O dans ce four a été mise en évidence dans la section II.3. La connaissance de la pression partielle en H_2O moyenne (0,02 kPa) ne suffit donc pas pour déterminer précisément $K°_2$. Pour pallier ce problème, le travail est mené avec l'échantillon de référence OHA_1 (cf. section II.2) de sorte à pouvoir caractériser la composition de l'atmosphère (cf. section II.3) et l'équilibre thermodynamique (cf. section II.2) en une seule ATG.

Du point de vue expérimental, l'échantillon OHA_1 est élaboré dans le four SETSYS puis traité thermiquement sous atmosphère contrôlée en conditions isothermes à 950 °C, 1050 °C et 1150 °C sous CO_2 sec. Le plateau isotherme est maintenu jusqu'à stabilisation du signal TG. Une trempe est ensuite appliquée pour conserver la composition de l'échantillon jusqu'à la température ambiante. Une analyse élémentaire de carbone est réalisée en sortie du four. La composition de la C_aO_xHA, déterminée à l'aide des données expérimentales relevées (valeur finale du signal TG et pourcentage massique de carbone), correspond à la composition d'équilibre thermodynamique à la température T sous un mélange de CO_2 et de H_2O, dont les proportions restent à déterminer. La courbe TG acquise au cours de l'élaboration de OHA_1 fournit la pression partielle en H_2O. Puis, le four SETSYS fonctionnant à pression atmosphérique, la pression partielle en CO_2 se déduit de celle en H_2O. L'opération est répétée trois fois par température. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-2.

T	P_{H_2O}	P_{CO_2}	Composition des sites A à l'équilibre thermodynamique	$K°_2$
950 °C	0,02 kPa	101,28 kPa	$(OH^{\times}_{OH})_{0,19}(O'_{OH})_{0,03}(CO_3{}'_{OH})_{0,88}(V°_{OH})_{0,91}$	29,3
1050 °C	0,04 kPa	101,26 kPa	$(OH^{\times}_{OH})_{0,12}(O'_{OH})_{0,10}(CO_3{}'_{OH})_{0,84}(V°_{OH})_{0,94}$	8,6
1150 °C	0,02 kPa	101,28 kPa	$(OH^{\times}_{OH})_{0,14}(O'_{OH})_{0,35}(CO_3{}'_{OH})_{0,58}(V°_{OH})_{0,93}$	1,6

Tableau III-2 : Données expérimentales acquises à 950 °C, 1050 °C et 1150 °C pour la détermination de la constante d'équilibre liée à la carbonatation des sites A.

Les données acquises permettent de tracer un diagramme de Van't Hoff (Figure III-4) et d'identifier l'enthalpie standard (eq.III.15) et l'entropie standard (eq.III.16) liée à la carbonatation des sites A.

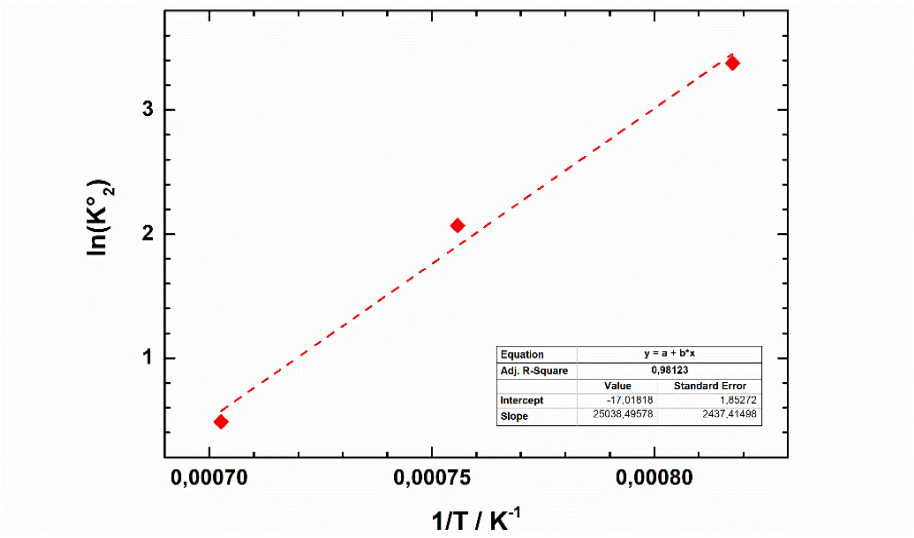


Figure III-4 : Evolution du logarithme de la constante d'équilibre de carbonatation des sites A avec l'inverse de la température.

(eq.III.15) $\Delta_r H°_2 = -208 \pm 20 \text{ kJ/mol}$

(eq.III.16) $\Delta_r S°_2 = -142 \pm 15 \text{ J/mol/K}$

La loi d'évolution de la constante $K°_2$ avec la température est donc décrite par (eq.III.17).

(eq.III.17) $K°_2(T) = e^{\frac{-208.10^3}{RT}} e^{-\frac{142}{R}}$

D'après (eq.III.17), la valeur de $K°_2$ à 870 °C est 123,6. Pour comparaison, la valeur de $K°_2$ à 870 °C présente dans la littérature est 25,9 [185]. L'écart important entre les deux valeurs peut être imputé aux différentes méthodes de détermination de la composition des sites A ou encore, aux matériaux utilisés (C_bHA pour [185]).

La composition d'une C_aO_xHA à l'équilibre thermodynamique dans des conditions expérimentales (T, P_{CO_2}, P_{H_2O}) données peut désormais être obtenue par résolution du système d'équations défini par (eq.III.18). Le modèle de J-P. Lafon n'est donc plus limité à 870 °C mais est généralisé à n'importe quelle température.

(eq.III.18)
$$\begin{cases} K°_1 = \frac{(X_{O'_{OH}})(X_{V°_{OH}})P_{H_2O}}{(X_{OH^{\times}_{OH}})^2} = (1{,}6.10^6)\, e^{\frac{-251.10^3}{RT}} \\ K°_2 = \frac{X_{CO_3'_{OH}}}{\left(X_{O'_{OH}}\right)P_{CO_2}} = (3{,}8.10^{-8})\, e^{\frac{208.10^3}{RT}} \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3'_{OH}} + X_{V°_{OH}} + X_{OH^{\times}_{OH}} = 1 \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3'_{OH}} = X_{V°_{OH}} \end{cases}$$

L'évolution de la composition des sites A avec la température sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide contenant 2 kPa de H_2O prédite par ce modèle est présentée sur la Figure III-5. Seul le domaine de température compris entre 500 °C et 1400 °C est représenté.

A l'équilibre thermodynamique, quelle que soit l'atmosphère considérée, la quantité d'ions hydroxyde diminue avec la température. Au contraire, la quantité de lacunes et d'oxygène augmente avec la température. Sous atmosphère riche en CO_2, des ions carbonate sont présents en sites A. Leur quantité augmente avec la température de 600 °C à environ 1000 °C, puis diminue avec la température. Les tendances qui se dégagent sont donc en accord avec les observations expérimentales.

Par ailleurs, ces résultats confirment les observations de G. Bonel déjà discutées dans la section III.1.1.2b : la quantité d'ions carbonate substitués en sites A à l'équilibre thermodynamique est indépendante de la température sur la plage 800 °C – 1000 °C sous CO_2 sec [165]. Plus précisément, les variations de quantité d'ions carbonate sur cette plage de température (entre 0,76 et 0,79 mole d'ions carbonate en sites A par mole d'apatite) peuvent être considérées comme négligeables compte tenu des limites de détection expérimentales. Ces résultats concordent également avec les mesures DRX présentées dans la section III.1.1.2b, qui conduisaient à une estimation de la quantité d'ions carbonate présents en sites A à l'équilibre thermodynamique sous CO_2 sec entre 900 °C et 1050 °C égale à 0,8 mole par mole d'apatite.

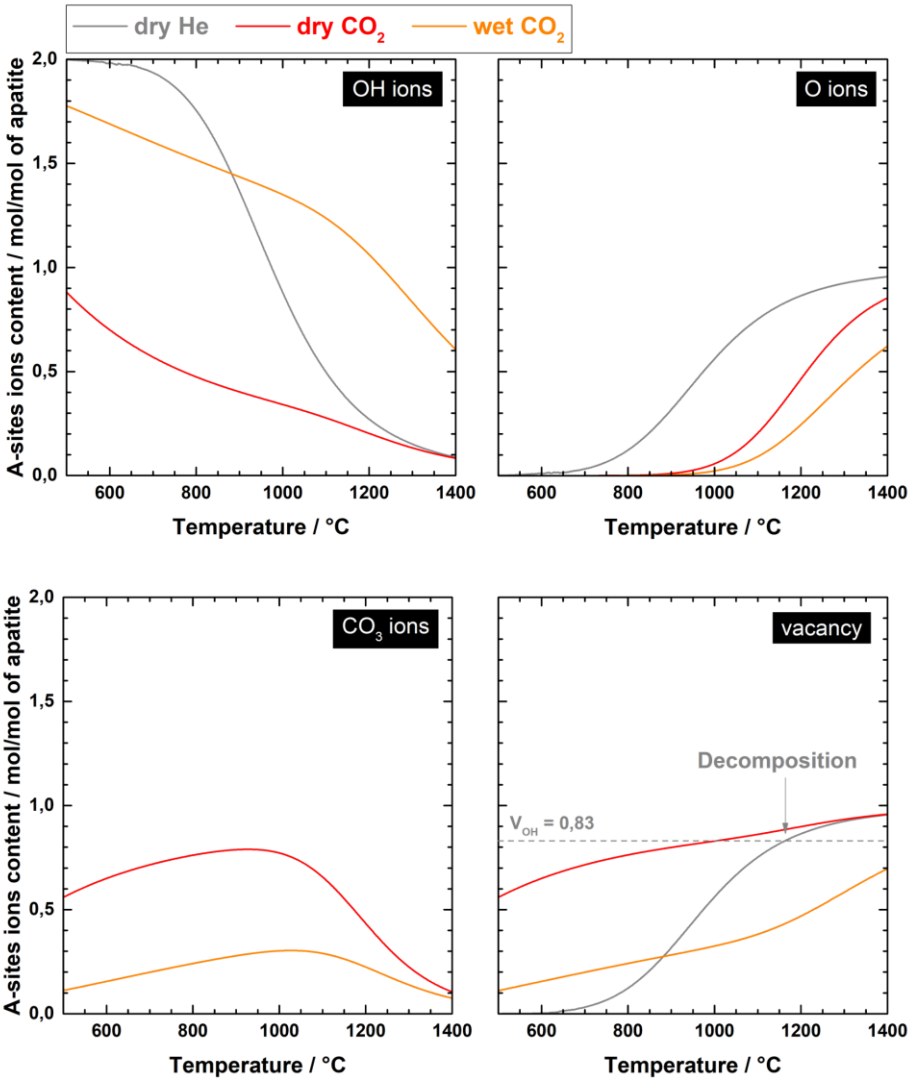


Figure III-5 : Influence de l'atmosphère sur la composition des sites A de l'HA à l'équilibre thermodynamique : évolution de la quantité d'ions OH^-, O^{2-}, CO_3^{2-} et de lacunes en sites A avec la température sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide contenant 2 kPa de H_2O (**orange**).

Les évolutions de la composition des sites A délivrées par ce modèle ne peuvent pas être comparées quantitativement avec les résultats expérimentaux présentés dans les sections III.1.1.2a et III.1.1.2b. Un biais de mesure est introduit par l'ATG réalisée selon une rampe de montée en température (les phénomènes thermiques sont alors détectés à plus haute température). Cependant, elles peuvent être comparées avec les données expérimentales acquises en conditions isothermes à 950 °C sous CO_2 sec et CO_2 humide, présentées dans les sections II.1.2 et II.3.2, respectivement. Sous CO_2 sec (mélange de 0,02 kPa de H_2O et 101,28 kPa de CO_2), la composition à l'équilibre thermodynamique à 950 °C délivrée par (eq.III.18) est donnée par (eq.III.19) et celle déterminée expérimentalement est donnée par (eq.III.20).

(eq.III.19) $\mathrm{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,37}O_{0,03}(CO_3)_{0,79}}$

(eq.III.20) $\mathrm{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,19}O_{0,03}(CO_3)_{0,88}}$

L'écart entre ces deux compositions est suffisamment faible pour être attribué aux erreurs expérimentales uniquement. Le modèle (eq.III.18) est donc valide dans ces conditions expérimentales.

Sous CO_2 humide (mélange de 2 kPa de H_2O et de 99,3 kPa de CO_2), la composition d'équilibre thermodynamique à 950 °C délivrée par (eq.III.18) est donnée par (eq.III.21).

(eq.III.21) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,40}O_{0,01}(CO_3)_{0,29}$

Cette composition n'a pas pu être vérifiée expérimentalement. Ceci étant, au cours d'une isotherme à 950°C sous cette atmosphère, les échantillons de référence sHA, OHA_1 et OHA_2^c (cf. section II.2 pour leur caractérisation physico-chimique) voient leur masse varier de -0,01%, +0,24% et +1,29% respectivement (Figure III-6-A) ; alors qu'une variation de masse de +0,73%, +1,43% et +2,18% est nécessaire pour que ces échantillons atteignent respectivement la composition (eq.III.21). Une stabilisation de leur signal TG est pourtant observée en fin de plateau isotherme, ce qui suggère que l'équilibre thermodynamique est atteint pour ces trois échantillons. Un mauvais contrôle de l'atmosphère générale par le WETSYS ne permet pas d'expliquer un tel écart de prise de masse (il aurait fallu une pression partielle en H_2O de 100 kPa).

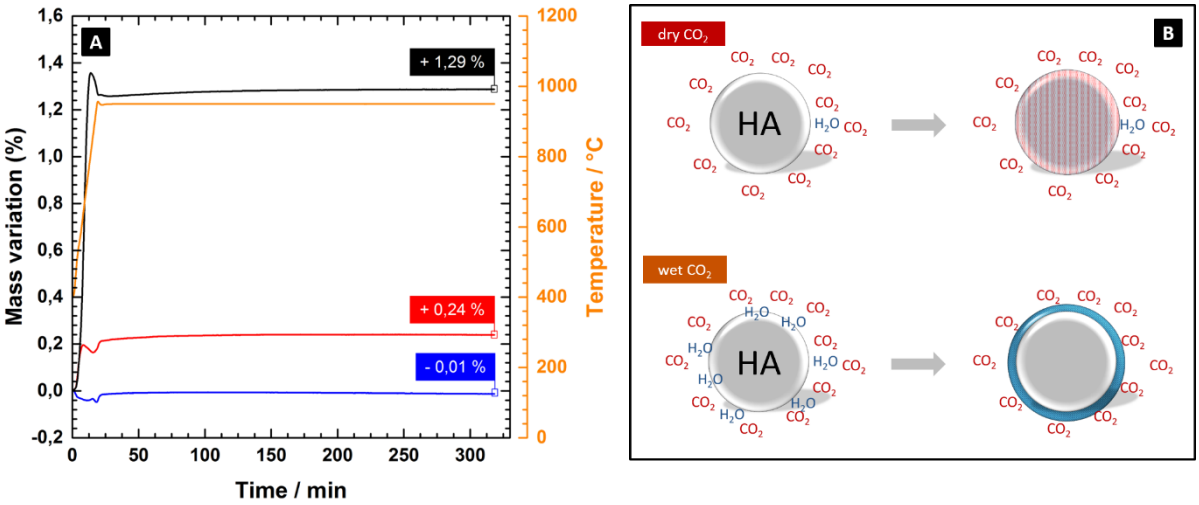


Figure III-6 : Etude des échanges ioniques entre les sites A de la structure apatitique et une atmosphère riche en CO_2 (CO_2 humide). (A) ATG de sHA, OHA_1 et OHA_2 à 950 °C sous CO_2 humide. (B) Représentation schématique des pressions partielles locales en H_2O et CO_2 vues par l'HA au cours de son traitement thermique sous CO_2 sec et sous CO_2 humide. L'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère conduit à la formation d'une couche hydratée en surface des grains, qui empêche la matière de « voir » les molécules gazeuses de CO_2.

Compte tenu de l'importante hygroscopie de l'HA, une adsorption préférentielle de molécules gazeuses de H_2O en extrême surface des grains est envisageable. Ce phénomène pourrait alors conduire à la formation d'une couche hydratée superficielle, actant comme une coque protectrice et modifiant localement les pressions partielles en gaz CO_2 et H_2O perçues par les grains d'HA. Cette couche favorise la réhydratation des sites A au détriment de la carbonatation[4] (Figure III-6-B). Cette hypothèse sera rediscutée plus tard dans le cas du traitement thermique d'une C_bHA sous atmosphère humide (cf. section III.2.3.3e).

Le modèle de J-P. Lafon généralisé à n'importe quelle température fournit donc une prédiction fiable des évolutions chimiques sous atmosphère sèche, mais pas sous atmosphère humide. En revanche, quelle que soit l'atmosphère considérée, ce modèle ne présage pas de la décomposition thermique de

[4] La carbonatation des sites A reste effective pendant ce traitement thermique (voir les spectres IR présentés dans la section II.3.2). Celle-ci a pu s'opérer avant le recouvrement de la totalité de la surface des grains d'apatite.

l'HA. L'évolution de la composition chimique en sites A est continue avec la température, même au-delà de 0,83 lacunes en sites A sous He sec. La quantité de lacunes en sites A atteint la valeur 0,83 à 1160 °C sous He sec et à 1000 °C sous CO_2 sec (Figure III-5), ce qui, d'après la littérature, suggère une décomposition prématurée de l'HA sous CO_2 sec, contrairement avec ce qui est observé expérimentalement (cf. section I.2.2.1a).

Le critère de décomposition énoncé dans la littérature ne semble donc plus être valable sous atmosphère riche en CO_2. Si une quantité critique de lacunes est effectivement responsable de la décomposition de la structure apatitique, cette quantité serait alors fonction de l'atmosphère de traitement thermique.

III.1.2 Modélisation de la stabilité thermique de l'HA

A ce jour, peu de travaux traitent de la stabilité thermique de l'HA sous atmosphère riche en CO_2. La composition de l'atmosphère influence pourtant considérablement sa composition et sa température de décomposition.

III.1.2.1 Problématique, objectifs et stratégie

Un modèle de stabilité thermique de l'HA a été développé par J-P. Lafon pour rendre compte de l'influence de l'atmosphère sur les évolutions de sa composition [148], mais celui-ci restait limité à une seule température faute de données expérimentales. Le modèle a donc été complété par nos soins afin d'évaluer l'influence de l'atmosphère sur la stabilité thermique de l'HA sur une plus grande gamme de température. Si ce modèle décrit fidèlement les évolutions de la composition des sites A avec la température sous atmosphère sèche, il ne fournit pas de résultats probants sous atmosphère humide. Par ailleurs, il ne permet pas de prédire la décomposition thermique de l'HA : le domaine thermique de validité de ce modèle reste encore indéfini.

Nous proposons donc d'adapter ce modèle prédictif en intégrant un critère de décomposition afin de délivrer une cartographie du domaine de stabilité de l'HA sous atmosphère contrôlée. Ce travail présente un réel intérêt applicatif car permet de mieux cibler le domaine de stabilité thermique de l'HA et donc le choix des paramètres de frittage pour garantir la production d'une pièce céramique pure, notamment de pièces en hydroxyapatite carbonatée de type A.

La littérature indique qu'une quantité critique de lacunes en sites A serait responsable de la décomposition (cf. section I.2.2.1a) mais l'expérience montre que le seuil de lacunes constaté sous atmosphère dépourvue de CO_2 (0,83 mole de lacunes en sites A par mole d'apatite) ne peut être extrapolé tel quel sous atmosphère riche en CO_2. Le cœur du travail réside donc dans la définition d'un nouveau critère pour définir la limite de stabilité thermique de l'HA, valable quelle que soit l'atmosphère considérée. Compte tenu des informations fournies par la littérature et par nos résultats expérimentaux, le critère recherché porte sur la composition des sites A.

III.1.2.2 Modèle

Dans la suite, le mécanisme à l'origine de la décomposition thermique de l'HA est supposé indépendant de la présence de CO_2 dans l'atmosphère.

a. Définition d'un critère de décomposition

Il est communément admis que la décomposition de l'HA sous atmosphère dépourvue de CO_2 est liée à l'avancement de la déshydratation des sites A. Cet effondrement de la structure apatitique avec une

composition spécifique en sites A peut s'expliquer sur la base de considérations cristallographiques. Dans l'HA, les sites A sont occupés par deux groupements OH, chacun positionné au centre d'un triangle formé par trois Ca_{II} (cf. section I). La déshydratation des sites A conduit à la substitution de ces deux ions hydroxyde (charge négative : -1) par une lacune (non chargée) et un oxygène (charge négative : -2). La modification des charges structurelles induit alors un resserrement du triangle de Ca_{II} autour de l'oxygène et un élargissement du triangle Ca_{II} autour de la lacune, provoquant à la fois une perte de symétrie entre le plan z = ¼ et z = ¾ et une distorsion de la maille élémentaire (Figure III-7), mis en évidence expérimentalement par Alberius-Henning *et al*. [141,193]. Cette distorsion augmente avec la déshydratation des sites A [141,193], créant ainsi des contraintes internes dans la maille cristalline. Lorsque celles-ci deviennent trop importantes, un changement de structure cristalline d'une structure hexagonale à une structure monoclinique[5] s'opère, entraînant la décomposition. Bien que la carbonatation des sites A conduise également à une redistribution des charges structurelles sur les sites A (remplacement de deux ions hydroxyde par une lacune et un ion carbonate), elle n'engendre pas de distorsion de maille (Figure III-7). La réaction entraîne un élargissement des deux triangles Ca_{II} situés à z = ¼ et z= ¾ (par encombrement stérique pour le triangle centré sur l'ion carbonate et par répulsion électrostatique pour le triangle centré sur la lacune). Cet élargissement est matérialisé par l'accroissement important du paramètre de maille a sur les Figure III-2 et Figure III-3.

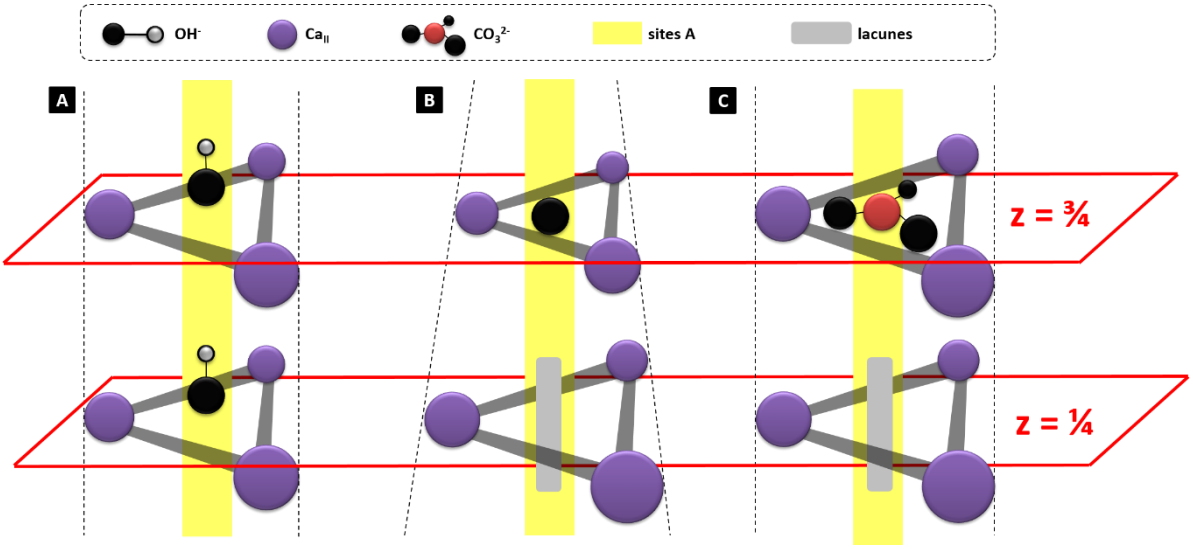


Figure III-7 : Représentation schématique de la symétrie cristallographique des sites A de l'HA (A) stœchiométrique, (B) après déshydratation de ses sites A et (C) après carbonatation de ses sites A.

Les ions oxygène jouent donc un rôle prépondérant pour la stabilité de la structure apatitique. La décomposition de l'HA serait alors liée à la quantité d'ions oxygène en sites A et non à la quantité de lacunes en sites A. Ce raisonnement amène à proposer un nouveau critère de décomposition : quelle que soit l'atmosphère considérée, **la décomposition de l'HA est déclenchée lorsque la quantité d'ions oxygène en sites A atteint une valeur critique**.

[5] La décomposition de l'HA s'opérant à une température supérieure à 1150 °C (même sous atmosphère sèche), la phase TCP formée correspond à α-TCP (monoclinique). La phase β-TCP (rhomboédrique), détectée par DRX sur poudre après décomposition, est formée par transformation allotropique au cours du refroidissement à 1125 °C. La phase TTCP est, quant à elle, monoclinique quelle que soit la température.

Sous atmosphère dépourvue de CO_2, la quantité de lacunes en sites A est égale à celle d'ions oxygène, de sorte que le critère de décomposition de l'HA proposé dans la littérature reste cohérent avec ce nouveau critère (cf. section I.2.2.1a). Sous atmosphère riche en CO_2, la carbonatation des sites A conduit à une plus grande quantité de lacunes que d'ions oxygène en sites A et décale à plus haute température l'apparition des ions oxygène (cf. section III.1.1.2c). Ce nouveau critère de décomposition est donc cohérent avec l'accroissement du domaine de stabilité thermique sous atmosphère riche en CO_2 mis en évidence expérimentalement.

La quantité critique d'oxygène en sites A (en mole par mole d'apatite) entraînant la décomposition sous atmosphère dépourvue de CO_2 est définie à 0,83 (cf. section III.1.1.2a). Dans la suite, la quantité critique d'ions oxygène en sites A est supposée identique quelle que soit l'atmosphère. La condition de stabilité s'écrit alors (eq.III.22).

(eq.III.22) $$2\,X_{O'_{OH}} \leq 0{,}83$$

b. Implémentation numérique

Pour établir le nouveau modèle de stabilité thermique de l'HA, il suffit donc d'ajouter cette condition de stabilité aux quatre équations précédemment établies (eq.III.18) pour aboutir au système d'équations ci-dessous (eq.III.23).

(eq.III.23) $$\begin{cases} \dfrac{(X_{O'_{OH}})(X_{V^{\circ}_{OH}})P_{H_2O}}{(X_{OH^{\times}_{OH}})^2} = (1{,}6\ 10^6)\ e^{\frac{-251.10^3}{RT}} \\ \dfrac{X_{CO_3{}'_{OH}}}{\left(X_{O'_{OH}}\right)P_{CO_2}} = (3{,}8\ 10^{-8})\ e^{\frac{208.10^3}{RT}} \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3{}'_{OH}} = X_{V^{\circ}_{OH}} \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3{}'_{OH}} + X_{V^{\circ}_{OH}} + X_{OH^{\times}_{OH}} = 1 \\ 2\,X_{O'_{OH}} \leq 0{,}83 \end{cases}$$

L'évolution de la composition des sites A avec la température reste inchangée sur le domaine de stabilité thermique de l'HA (Figure III-5). En revanche, ce nouveau modèle permet de déterminer la limite de stabilité thermique de l'HA et donc d'évaluer l'influence de l'atmosphère sur sa décomposition.

Le calcul de la limite de stabilité thermique en fonction de l'atmosphère est réalisé à l'aide du logiciel *Matlab*. Le logiciel réalise une résolution numérique du système d'équations défini par (eq.III.24) pour délivrer une solution approchée du problème.

(eq.III.24) $$\begin{cases} \dfrac{(X_{O'_{OH}})(X_{V^{\circ}_{OH}})P_{H_2O}}{(X_{OH^{\times}_{OH}})^2} = (1{,}6.10^6)\ e^{\frac{-251.10^3}{RT}} \\ \dfrac{X_{CO_3{}'_{OH}}}{\left(X_{O'_{OH}}\right)P_{CO_2}} = (3{,}8.10^{-8})\ e^{\frac{208.10^3}{RT}} \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3{}'_{OH}} = X_{V^{\circ}_{OH}} \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3{}'_{OH}} + X_{V^{\circ}_{OH}} + X_{OH^{\times}_{OH}} = 1 \\ 2\,X_{O'_{OH}} = 0{,}83 \end{cases}$$

L'optimisation de la solution est réalisée par minimisation de la fonction objective F^2, où F est définie par (eq.III.25) suivant l'algorithme de Levenberg-Marquardt (fonction d'optimisation *lsqnonlin* de *Matlab*).

$$\text{(eq.III.25)} \qquad F : (x_1; x_2; x_3; x_4; x_5) \rightarrow \begin{cases} F_1 = \ln\left(\frac{x_1 x_2 P_{H_2O}}{{x_3}^2}\right) - \ln(1{,}6.10^6) - \frac{251.10^3}{Rx_5} \\ F_2 = \ln\left(\frac{x_4}{x_1\, P_{CO_2}}\right) - \ln(3{,}8.10^{-8}) + \frac{208.10^3}{Rx_5} \\ F_3 = x_1 + x_4 - x_2 \\ F_4 = x_1 + x_4 + x_2 + x_3 - 1 \\ F_5 = 2\,x_1 - 0{,}83 \end{cases}$$

Une transformation logarithmique des équations définissant les équilibres de déshydratation et de carbonatation des sites A est appliquée pour s'affranchir des limites numériques du logiciel. La qualité du résultat est évaluée par l'erreur moyenne sur chaque équation. L'erreur moyenne ε est définie comme la norme euclidienne de F, divisée par la racine carrée du nombre d'équations (eq.III.26).

$$\text{(eq.III.26)} \qquad \varepsilon = \frac{\|F\|_2}{\sqrt{5}} = \sqrt{\frac{F_1^2+F_2^2+F_3^2+F_4^2+F_5^2}{5}}$$

L'erreur tolérée pour le calcul est fixée arbitrairement à 1%. Le résultat du calcul est fourni sur la Figure III-8. La surface tracée délimite le domaine de stabilité thermique de l'HA en fonction de la composition de l'atmosphère.

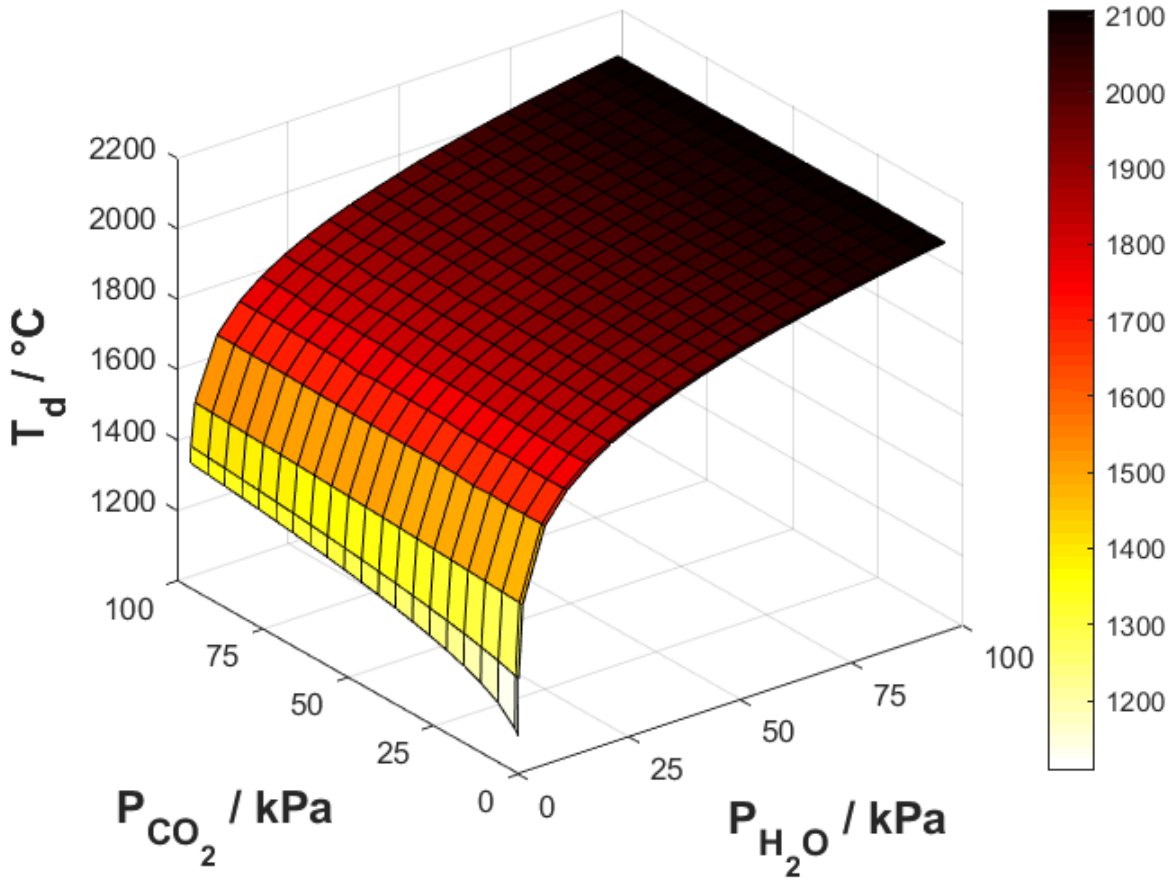


Figure III-8 : Délimitation du domaine de stabilité thermique de l'HA : évolution de la température de décomposition (T_d) avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO_2 et en H_2O).

Lorsque l'HA se retrouve dans des conditions thermiques[6] situées au-dessus de la surface, elle est décomposée et correspond à un mélange de TCP et de TTCP. Au contraire, dans des conditions thermiques en dessous de la surface, la phase apatitique est stable. Il est important de noter qu'il s'agit d'une surface « modèle », qui décrit des conditions expérimentales au-delà de ce qui est physiquement possible dans un four (*e.g.*, mélange de 101 kPa de CO_2 et de 101 kPa de H_2O).

Les erreurs de calcul sur chaque nœud de la surface sont fournis sur la Figure III-9. Quelle que soit l'atmosphère imposée, l'erreur sur la solution délivrée par le calcul est inférieure ou égale à 0,01%. Le calcul converge quelle que soit la composition de l'atmosphère. Pour comparaison, sans transformation logarithmique des équations, l'erreur numérique maximale s'élève à 3%.

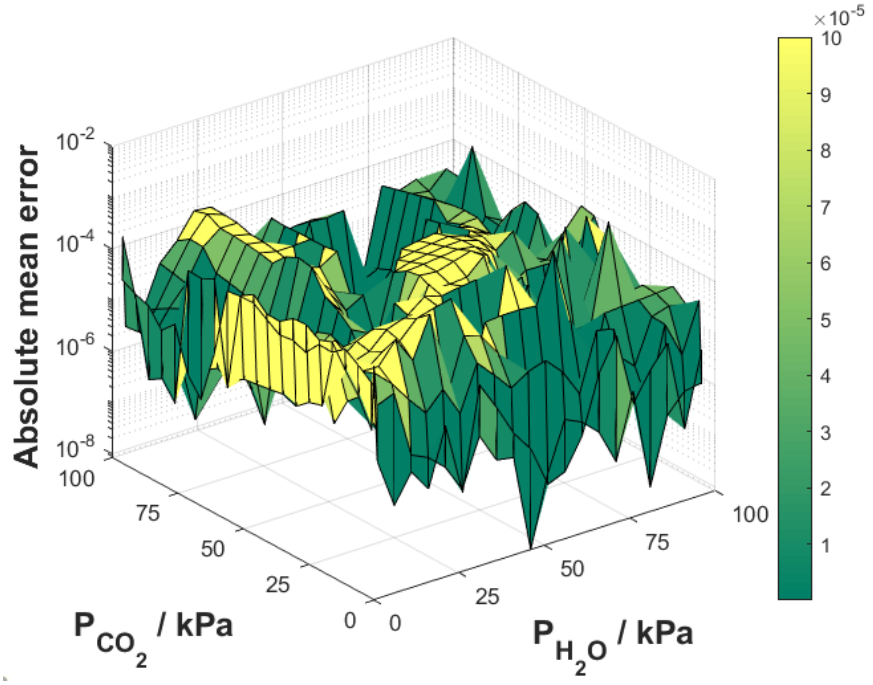


Figure III-9 : Evaluation de la qualité du calcul numérique : erreur moyenne pour chaque nœud de la surface. Pour plus de lisibilité, les erreurs sont représentées en échelle logarithmique.

Le calcul fournit une limite de stabilité thermique pour un large panel d'atmosphères. Afin d'identifier plus facilement les tendances qui se dégagent, quelques données numériques ont été sélectionnées (Figure III-10). Le modèle indique une augmentation considérable du domaine de stabilité thermique avec la pression partielle en H_2O, et, à faible pression partielle en H_2O (< 1 kPa), une stabilité accrue avec la pression partielle en CO_2 (Figure III-10-A). Cependant, l'effet du CO_2 sur la stabilité thermique de la structure apatitique devient négligeable pour des fortes pressions partielles en H_2O (> 2 kPa) (Figure III-10-B).

[6] Ce modèle étant construit sur les mêmes hypothèses que celui de J-P. Lafon, les résultats qui en ressortent sont supposés valables quelle que soit la pression totale régnant dans le four. Les atmosphères générées peuvent donc être binaires (CO_2 – H_2O) ou ternaire (CO_2 – H_2O couplé à un gaz neutre), sans que cela n'impacte le résultat. Si les résultats semblent probants à pression atmosphérique (cf. section III.1.1.2c), des travaux complémentaires restent nécessaire pour s'assurer de la fiabilité du modèle en atmosphère réduite ou en surpression.

Le calcul fournit également la composition des sites A au moment de la décomposition (Figure III-10-C). En fonction de la composition de l'atmosphère, le matériau qui se décompose est une O_xHA (atmosphère dépourvue de CO_2) ou une C_aO_xHA (atmosphère riche en CO_2). La décomposition de l'HA sous atmosphère riche en CO_2 conduit donc à la libération simultanée de CO_2 et de H_2O sous forme gazeuse.

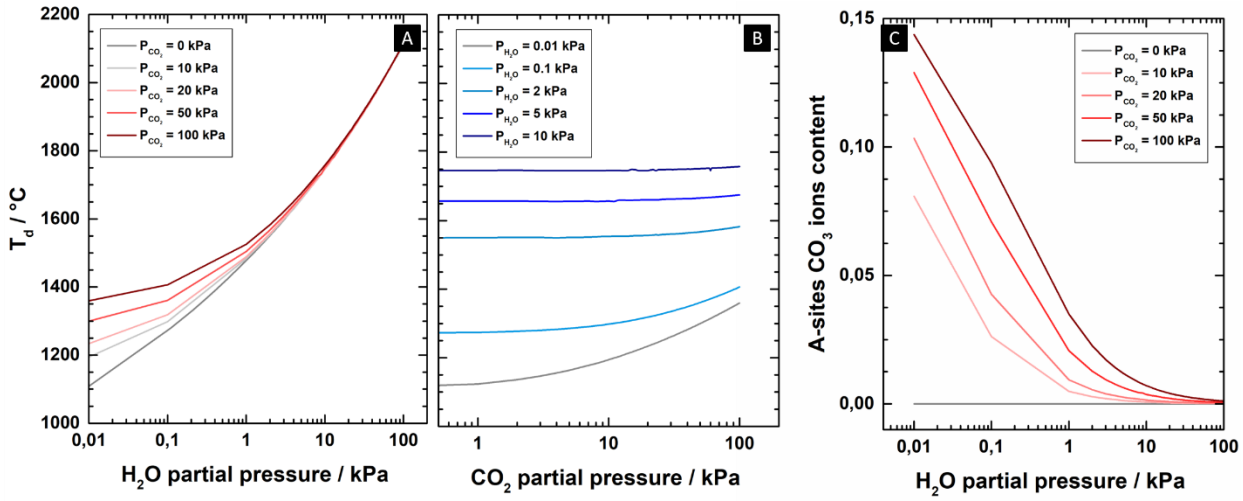


Figure III-10 : Délimitation du domaine de stabilité thermique de l'HA en fonction de la composition de l'atmosphère. (A) Température de décomposition en fonction de la pression partielle en H_2O. (B) Température de décomposition en fonction de la pression partielle en CO_2. (C) Evolution de la quantité d'ions carbonate en sites A au moment de la décomposition en fonction de la composition de l'atmosphère.

c. Validation

Les tendances dégagées par le modèle sont cohérentes avec les observations expérimentales (cf. section III.1.1.2, Figure III-1, Figure III-2 et Figure III-3) : le domaine de stabilité thermique est plus important sous CO_2 sec que sous He sec et la perte de masse plus importante observée lors de la décomposition de l'HA sous CO_2 sec (0,54%) par rapport à sous He sec (0,18%) peut être attribuée à une libération simultanée de CO_2 et de H_2O. Par ailleurs, la température de décomposition prédite par le modèle (T_d^{model}) peut être comparée à celle identifiée par ATG (T_d^{exp}) (Tableau III-3).

Atmosphère			T_d^{exp}	T_d^{model}	Ecart relatif
CO_2	H_2O	Dénomination			
N.A.	0,02 kPa	He sec	1260 °C	1154 °C	9%
101,28 kPa	0,02 kPa	CO_2 sec	1330 °C	1368 °C	3%
99,3 kPa	2 kPa	CO_2 humide	> 1400 °C	1583 °C	N.A.

Tableau III-3 : Comparaison de la limite de stabilité thermique de l'HA obtenue expérimentalement et numériquement, en fonction de l'atmosphère de traitement thermique.

L'écart relatif entre T_d^{model} et T_d^{exp} est de 9% sous He sec, mais seulement de 3% sous CO_2 sec. L'écart sous He sec peut être attribué en partie au biais expérimental dû à la rampe en température utilisée par l'ATG, qui tend à décaler à plus haute température la détection de la décomposition. Pour s'en assurer, une ATG de l'HA en conditions isothermes à 1150 °C pendant 10 h sous He sec a été acquis

(Figure III-11). Une perte de masse est enregistrée sur les 8 h premières heures du plateau isotherme, puis le signal TG se stabilise à la valeur -1,80%. La perte de masse s'effectue suivant deux cinétiques différentes, dont la dernière, correspondant à une perte de 0,26%, est attribuée à la décomposition de l'HA. Ce résultat confirme d'une part, que la rampe en température induit un biais sur la détection de la décomposition de l'HA et d'autre part, que la température de décomposition réelle sous une atmosphère dépourvue de CO_2 contenant 0,02 kPa de H_2O est inférieure ou égale à 1150 °C. L'écart entre T_d^{model} et T_d^{exp} est donc réduit à 0,3%.

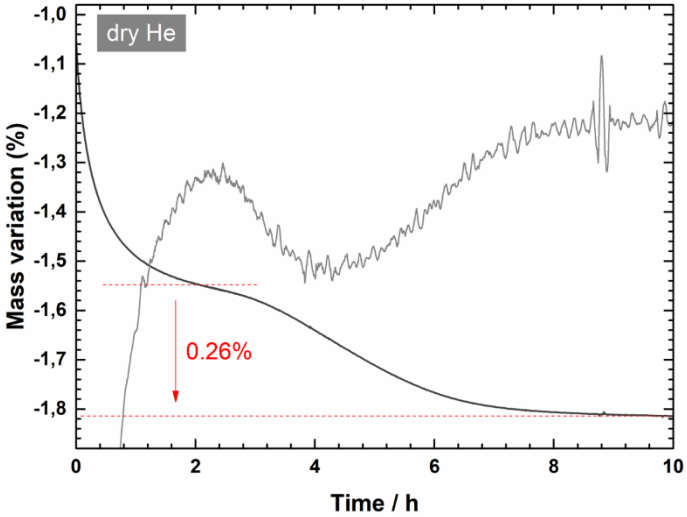


Figure III-11 : Validation du modèle de stabilité thermique de l'HA. ATG de l'HA sous He à 1150 °C pendant 10 h (**gris**) et signal dérivé (**gris**). Le signal TG est taré à 600 °C.

Sous CO_2 sec, la limite de stabilité thermique calculée est supérieure de 40 °C à la valeur observée expérimentalement. Cet écart peut s'expliquer par une fluctuation de pression partielle en H_2O dans l'atmosphère au moment du traitement thermique, ou encore, par une erreur expérimentale sur la constante d'équilibre $K°_2$.

Compte tenu de la cohérence entre les observations expérimentales, les résultats de la littérature et les résultats issus du calcul numérique, le critère de décomposition proposé semble valide. Le modèle représenté par (eq.III.23) permet donc d'estimer de manière fiable les évolutions de la composition de l'HA en fonction des conditions expérimentales appliquées, et le modèle représenté par (eq.III.24) l'évolution de la température de décomposition. Cependant, la fiabilité du modèle reste limitée à des atmosphères sèches. Des essais complémentaires devront être menés pour étendre le domaine de validité de ce modèle a un plus grand panel d'atmosphères.

III.1.3 Résumé

Une influence de la composition de l'atmosphère sur le domaine de stabilité thermique de l'HA a été mise en évidence expérimentalement. La température de décomposition augmente avec la pression partielle en H_2O, mais également avec la pression partielle en CO_2. Ce phénomène est attribué aux échanges ioniques entre les sites A et l'atmosphère, qui modifient perpétuellement la composition chimique de l'HA, et qui conditionnent indirectement sa limite de stabilité thermique.

Un modèle de stabilité thermique de l'HA est proposé dans la littérature mais celui-ci est incomplet. D'une part, faute de données expérimentales, il ne permet de prédire la composition de l'HA qu'à 870 °C. D'autre part, il ne présage pas de la décomposition thermique et ne permet donc pas de retranscrire l'influence de la composition de l'atmosphère sur la stabilité thermique de l'HA.

Ce modèle a été complété par la détermination de la constante d'équilibre liée à la carbonatation des sites A ($K°_2$) et par un critère de décomposition.

$$K°_2 = (3{,}8.10^{-8})\, e^{\frac{208.10^3}{RT}}$$

Le critère proposé dans la littérature ne s'accordant pas avec la réalité expérimentale, un nouveau critère de décomposition est identifié : la stabilité thermique de l'HA est conditionnée par une quantité critique d'oxygène en sites A.

$$2\, X_{O'_{OH}} \leq 0{,}83$$

Ce modèle étendu permet l'établissement d'une cartographie du domaine de stabilité thermique de l'HA, quelle que soit l'atmosphère considérée. L'évolution de la température de décomposition avec la composition de l'atmosphère prédite par ce modèle est cohérente avec les résultats expérimentaux : les pressions partielles en H_2O et en CO_2 contribuent à accroître le domaine de stabilité thermique de l'HA. Cependant, l'influence du CO_2 apparaît négligeable pour des fortes pressions partielles en H_2O (> 2 kPa). Ce travail permet d'anticiper l'effet d'un traitement thermique sur la composition de l'HA (Figure III-12).

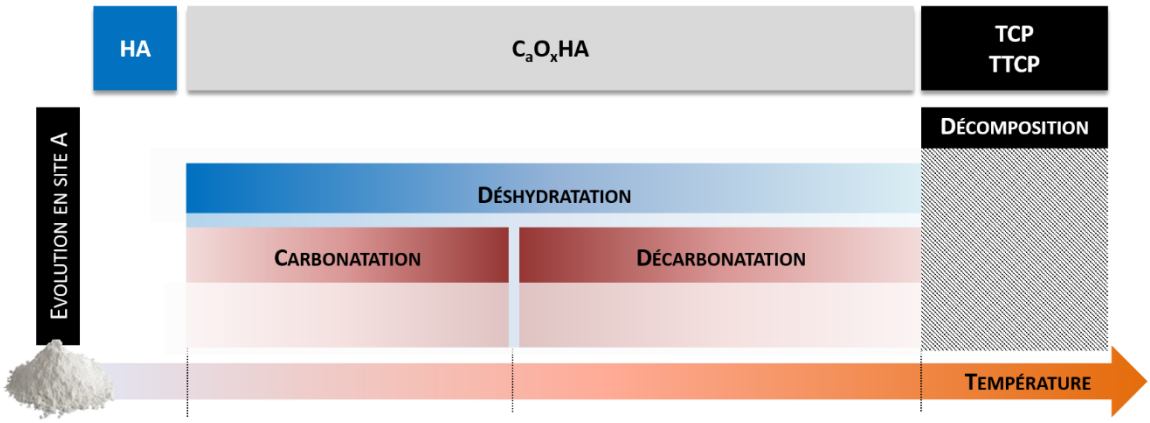


Figure III-12 : Représentation schématique des transformations chimiques de l'HA stœchiométrique au cours d'un traitement thermique sous atmosphère riche en CO_2 : (i) formation d'une $C_{a/b}O_xHA$ par déshydratation et carbonatation des sites A, (ii) inversion de l'équilibre de carbonatation/décarbonatation des sites A, (iii) formation de TCP et TTCP par décomposition thermique.

III.2 Stabilité thermique des C_bHA

Parmi les nombreuses formules proposées pour les C_bHA [128], la formule décrite par (eq.III.27) est retenue dans la suite, avec 0 ≤ b ≤ 2.

(eq.III.27) $$(Ca_{Ca}^{\times})_{10-b}(V_{Ca}^{''})_b(PO_{4\,PO_4}^{\times})_{6-b}(CO_{3\,PO_4}^{\circ})_b(OH_{OH}^{\times})_{2-b}(V_{OH}^{\circ})_b$$

Malgré leur grande similitude avec l'HA (*e.g.*, spectres IR quasiment identiques, même fiche ICDD-PDF), leur comportement thermique diffère. Cette section vise donc à proposer une cartographie du domaine de stabilité thermique propre aux C_bHA. La méthodologie déployée pour modéliser la stabilité thermique de l'HA est reprise ici : les informations bibliographiques relatives à la stabilité thermique des C_bHA sont répertoriées dans un premier temps, puis confrontées à nos résultats expérimentaux ; deux modèles de stabilité thermique sont proposés par la suite.

III.2.2 Préliminaires

De la même façon que l'HA, la composition d'une C_bHA évolue continuellement au cours d'un traitement thermique.

III.2.2.1 Etat de l'art

La déshydratation des sites A d'une C_bHA est décrite par (eq.III.28) et la carbonatation de ses sites A par (eq.III.29).

(eq.III.28) $$Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b}{}^{(s)} = Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b-2x}O_x{}^{(s)} + x\,H_2O^{(g)}$$

(eq.III.29) $$Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b}{}^{(s)} + a\,CO_2{}^{(g)} = Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b-2a}(CO_3)_a{}^{(s)} + a\,H_2O^{(g)}$$

De façon générale, le traitement thermique d'une C_bHA sous une atmosphère donnée conduit à une oxy-hydroxyapatite carbonatée en sites A et en sites B ($C_{a/b}O_xHA$ avec 0 ≤ x + a ≤ 1- b/2) suivant (eq.III.30)

(eq.III.30) $$Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b}{}^{(s)} + a\,CO_2{}^{(g)} = Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b-2a-2x}(CO_3)_aO_x{}^{(s)} + (x+a)\,H_2O^{(g)}$$

Les connaissances à propos de ces échanges dans le cas d'une C_bHA restent limitées. Seuls Driessens *et al.* et J-P. Lafon s'y sont intéressés [148,185]. Les deux auteurs énoncent que ces échanges ne sont pas impactés par la présence d'ions carbonate en sites B. Autrement dit, les constantes d'équilibre $K°_1$ et $K°_2$ restent valable pour une C_bHA. Seule la quantité maximale d'ions carbonate et d'ions oxygène$^-$ substitués en sites A est restreinte par la présence d'ions carbonate en sites B, de sorte à maintenir l'électroneutralité du composé. En revanche, la décomposition thermique ne rend pas compte du même phénomène selon qu'il y ait ou non des ions carbonate en sites B. Dans le cas des C_bHA, la décomposition correspond à la formation d'une phase secondaire CaO. Une description de ce phénomène, proposée par Labarthe *et al.*, correspond à (eq.III.31) [127].

(eq.III.31) $$6\,Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b}{}^{(s)} + 2b\,H_2O^{(g)} = (6-b)\,Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2{}^{(s)} + 4b\,CaO^{(s)} + 6b\,CO_2{}^{(g)}$$

Sous l'effet de la température, les ions carbonate en sites B se dissocient de la phase apatitique. Une restructuration du réseau cristallographique est alors nécessaire pour maintenir le squelette apatitique formé par les groupements PO_4 et éviter son effondrement. Cette restructuration conduit à la dissociation d'une phase CaO et à l'apparition d'une phase HA, la phase apatitique devenant excédentaire en Ca suite au départ des ions carbonate en sites B (Ca/P > 1.667) [188]. L'équilibre (eq.III.31) représente donc à la fois la décomposition d'une C_bHA et la décarbonatation de ses sites B.

La décarbonatation des sites B est un phénomène continu, s'étalant sur une certaine gamme de température, dont le point de départ marque l'apparition du premier grain de CaO (et donc la décomposition de la C_bHA). La phase secondaire CaO croît ensuite, au fur et à mesure que la décarbonatation des sites B se poursuit.

Le traitement thermique d'une C_bHA peut également conduire à la formation de TCP et de TTCP. Labarthe *et al.* attribuent ce phénomène à une décomposition « secondaire » des C_bHA : la phase HA formée lors de la « première » décomposition des C_bHA, décrite par (eq.III.31), se décompose à son tour en TCP et TTCP à partir d'une température critique [127]. Dans la suite, la décomposition thermique discutée fait référence à l'apparition de CaO.

La température de décomposition (T_d) des C_bHA varie entre 500 °C [175] et 1250 °C [215] selon les références bibliographiques (Tableau III-4). Cette grande variabilité peut être attribuée en partie à la difficulté de caractériser ce phénomène. La détermination de T_d s'effectue majoritairement par DRX sur poudres après traitement thermique, une fois ces poudres revenues à température ambiante. Si la décomposition de la C_bHA intervient sous atmosphère dépourvue de CO_2, la phase secondaire CaO se trouve à température ambiante sous sa forme hydratée $Ca(OH)_2$. La superposition de la raie principale de diffraction de $Ca(OH)_2$ (plan (200) à 2θ = 34,08°) avec une raie de l'HA (plan (202) à 2θ = 34,05°) rend impossible la détection par DRX de $Ca(OH)_2$ dans un mélange apatitique. Si la décomposition de la C_bHA intervient sous atmosphère riche en CO_2, la phase secondaire CaO se trouve à température ambiante sous sa forme carbonatée $CaCO_3$. La présence de $CaCO_3$ à l'état de traces dans un mélange apatitique est également difficile à déceler par DRX en raison de la faible intensité de ses pics principaux de diffraction (le seuil de détection est de 0,5% en masse [216]).

Dans sa thèse, A. Boyer a cherché à résoudre ce problème en proposant une méthode de détection colorimétrique de CaO avec de la phénolphtaléine [119]. Cette méthode repose sur le changement de couleur de la phénolphtaléine en conditions basiques (virage de l'incolore au rose fuchsia dès pH > 8,2). Lorsque CaO est plongée dans un milieu aqueux, elle se dissout en alcalinisant la solution (pKa = 12,6). Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine suffit alors à détecter sa présence. Cependant, la forme hydratée $Ca(OH)_2$ et carbonatée $CaCO_3$ sont insolubles en milieu aqueux. Un recuit post-traitement thermique à 550 °C pendant 10 h sous air est donc nécessaire pour s'assurer que CaO soit sous sa forme vive (les transformations CaO – $Ca(OH)_2$ – $CaCO_3$ sont réversibles dès 550 °C). Le test colorimétrique à la phénolphtaléine s'effectue alors sur les poudres après ce recuit, lorsqu'elles sont encore chaudes. La limite de détection d'une phase secondaire CaO dans une solution apatitique serait de l'ordre de 0,05% en masse avec cette méthode. Pourtant, ce test reste très rarement utilisé dans la littérature.

La grande variabilité de T_d peut également être attribuée, d'une part, à la quantité initiale d'ions carbonate en sites B (plus la quantité initiale en ions carbonate en sites B est importante et plus T_d est basse [148,188,215,217]), et d'autre part à la composition de l'atmosphère de traitement thermique.

T_d	Atmosphère	Phases détectées après décomposition	Techniques de caractérisation	Quantité ou pourcentage massique en CO_3 en sites B selon données disponibles	Réf.
900 °C	CO_2	CaO	DRX	8,8%	[106]
800 °C	N_2 / He H_2O Vide (10^{-3} Torr)	CaO – O_xHA TCP – TTCP – O_xHA – CaO	DRX	N.R.	[127]
1000 °C	CO_2				
1111 °C 1040 °C 1016 °C	CO_2	CaO	ATG	$C_{0,40}HA$ $C_{0,70}HA$ $C_{0,95}HA$	[148]
500 °C 700 °C 800 °C	Air CO_2 sec CO_2 humide	CaO TTCP CaO	ATG – DRX	$C_{0,54}HA$	[175]
900 °C 1100 °C	Air CO_2	CaO	DRX	3,9 %	[186]
650 °C	He	HA – CaO – Na_2O	DRX – ATG – SM	3,6 – 25,0% (apatites sodées)	[188]
800 °C 1250 °C	N_2 CO_2	CaO	DRX	3,3 – 7,0%	[215]
900 °C 1100 °C	CO_2	CaO – TCP	DRX	10,2% 7,6%	[218]
1300 °C	Ar	HA – TCP - CaO	DRX	0,4 – 11,8%	[219]
900 °C 1100 °C	N_2 CO_2	CaO	DRX	3,4%	[220]
900 °C	CO_2	CaO	DRX	8,0%	[221]

Tableau III-4 : Données bibliographiques non exhaustives portant sur la stabilité thermique des C_bHA sous atmosphère contrôlée (température de décomposition, atmosphère, phases détectées après décomposition, techniques de caractérisation utilisées, matériau de départ et référence bibliographique). N.R. : informations non renseignées dans les références citées.

D'après la formulation de l'équilibre de décarbonatation des sites B proposée par Labarthe *et al.*, une atmosphère riche en CO_2 participe au maintien des ions carbonate en sites B, retardant ainsi la décomposition, tandis qu'ajouter de la vapeur d'eau favorise la décarbonatation des sites B. De nombreux résultats expérimentaux confirment la plus grande stabilité thermique des C_bHA sous atmosphère riche en CO_2 [106,110,111,114,215,218,222–225]. Cependant, l'influence de la pression partielle en H_2O reste mal établie. Les études conduites sur des céramiques élaborées à partir d'une poudre en C_bHA et frittées sous CO_2 humide n'évoquent pas la présence de phases secondaires[7] [48,49,61,62,108,113,218,224]. Par ailleurs, J-P. Lafon affirme que la décarbonatation des sites B ne dépend que de la pression partielle en CO_2 et de la quantité initiale d'ions carbonate en sites B [148]. Il constate néanmoins un abaissement apparent de T_d sous CO_2 humide, qu'il attribue à un entraînement cinétique de chaleur par la vapeur d'eau. Il propose donc une nouvelle formulation de la décarbonatation des sites B, décrite par (eq.III.32), pour s'affranchir de l'influence de la vapeur d'eau sur la thermodynamique de la réaction.

(eq.III.32) $$\mathrm{Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_bO_{1-\frac{b}{2}}}^{(s)} = \left(1-\frac{b}{6}\right)\mathrm{Ca_{10}(PO_4)_6O}^{(s)} + \frac{2b}{3}\mathrm{CaO}^{(s)} + \mathrm{bCO_2}^{(g)}$$

Cette description fait intervenir une oxyapatite carbonatée en sites B (C_bOA), dont la composition des sites A est fixe et qui est dite équivalente à une C_bHA. Il émet donc l'hypothèse que la décarbonatation des sites B d'une C_bHA est indépendante de la composition de ses sites A. Sous cette hypothèse, l'auteur propose un modèle de stabilité thermique des C_bHA en fonction de la pression partielle en CO_2. Sa démarche est découplée en deux étapes.

Dans un premier temps, il s'intéresse uniquement à la décarbonatation des sites B. Il montre que la quantité d'ions carbonate en sites B à l'équilibre thermodynamique (b) peut être estimée à partir de la constante associée à l'équilibre 0, notée $K°_d$, et de la pression partielle en CO_2 (P_{CO_2}) avec (eq.III.33). Il détermine également la relation liant $K°_d$ et la température (T) (eq.III.33).

(eq.III.33) $$K°_d(T) = P_{CO_2}\left[\frac{54}{125}\frac{\left(1-\frac{b}{2}\right)}{\left(1+\frac{b}{2}\right)^2\left(\frac{b}{10}\right)^6\left(1-\frac{b}{10}\right)^2}\right]^{\frac{1}{3}} = e^{\frac{-300.2.10^3}{RT}}e^{\frac{267}{R}}$$

Ce premier travail lui permet non seulement de définir la composition des sites B d'une C_bHA à l'équilibre thermodynamique en fonction des conditions expérimentales (T ; P_{CO_2} uniquement) appliquées, mais il lui permet également de prédire l'apparition de phases secondaires au cours du traitement thermique d'une C_bHA. En effet, il postule que la décarbonatation des sites B débute à la température à laquelle la quantité d'ions carbonate en sites B initiale est supérieure à celle imposée par l'équilibre thermodynamique.

Un extrait de ses résultats est fourni sur la Figure III-13. L'évolution de b en fonction de la température pour différentes pressions partielles en CO_2 y est renseignée. Le modèle prévoit qu'une $C_{1,2}HA$ reste stable jusqu'à 1000 °C lorsqu'elle est traitée sous une pression partielle de CO_2 de 1 bar (Figure III-13, case 1). En revanche, si elle est traitée à 1100 °C sous une même pression partielle de CO_2, elle se décarbonate en sites B jusqu'à atteindre une composition équivalente à une $C_{0,4}HA$ (Figure III-13, case 2). Une $C_{1,2}HA$ traitée à 1100 °C sous 1 bar de CO_2 se décompose.

[7] La composition exacte de l'atmosphère utilisée pour ces frittages n'est pas détaillée, et la caractérisation physico-chimique présentée est trop succincte pour s'assurer de la pureté de leurs échantillons.

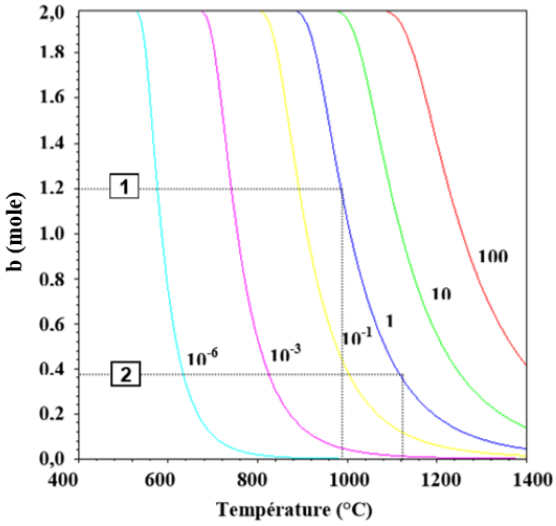


Figure III-13 : Modélisation de la stabilité thermique des C_bHA par J-P. Lafon (source : [148]). Courbes d'équilibre isobares représentant la quantité d'ions carbonate en sites B à l'équilibre thermodynamique (b) en fonction de la température. Les pressions partielles sont exprimées en bar.

Dans un second temps, il s'intéresse aux échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et l'atmosphère, et cherche à déterminer la composition des sites A d'une $C_{a/b}O_xHA$ à l'équilibre thermodynamique. Le modèle qu'il propose pour décrire ces échanges ioniques n'est valable que dans les limites de température et de pression partielle en CO_2 assurant la stabilité thermique de la phase C_bHA définies à l'étape précédente. De la même façon que pour une C_aO_xHA, quatre équations régissent la composition des sites A d'une $C_{a/b}O_xHA$ à l'équilibre.

(i) Le bilan de matière en sites A
(ii) La condition d'électroneutralité du composé
(iii) L'équilibre de déshydratation des sites A
(iv) L'équilibre de carbonatation des sites A

Le bilan de matière en sites A est inchangé entre une C_aO_xHA et une $C_{a/b}O_xHA$. Par ailleurs, comme évoqué précédemment, J-P. Lafon postule que les échanges ioniques ne sont pas impactés par la présence d'ions carbonate en sites B de sorte que l'expression des constantes liées aux différents échanges ioniques en sites A, $K°_1$ et $K°_2$, est également inchangée. Seule la condition d'électroneutralité est impactée par la présence d'ions carbonate en sites B et s'écrit (eq.III.34) ou encore (eq.III.35).

(eq.III.34) $$[O'_{OH}] + [CO_{3\,OH}'] + 2[V''_{Ca}] = [V^{\circ}_{OH}] + [CO_{3\,PO_4}^{\circ}]$$

(eq.III.35) $$X_{O'_{OH}} + X_{CO_{3\,OH}'} + 10X_{V''_{Ca}} = X_{V^{\circ}_{OH}} + 3X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}}$$

Ainsi, même si les échanges ioniques ne sont pas impactés par la présence d'ions carbonate en sites B, la condition d'électroneutralité montre que la composition des sites A est liée à la composition des sites B. Il est alors légitime de se demander pourquoi la composition des sites A n'impacterait-elle pas à son tour la composition des sites B. Le découplage décarbonatation des sites B / échanges ioniques sur lequel est construit le modèle de J-P. Lafon ne permet pourtant pas de discuter de cette question. Une mise en évidence expérimentale de la stabilité thermique des C_bHA est proposée dans la suite et confrontée à la littérature.

III.2.2.2 Résultats expérimentaux

Le comportement thermique des C_bHA est étudié dans nos conditions expérimentales en s'attachant à caractériser correctement leur décomposition. Quatre lots de poudres de C_bHA de quantité d'ions carbonate en sites B différente ($C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$, $C_{0,6}HA$ et $C_{0,8}HA$) ont été synthétisés et caractérisés selon le protocole en vigueur au laboratoire depuis les travaux de thèse d'A. Boyer [119]. Le détail de la méthode de synthèse et des caractérisation physico-chimique sont fournis dans l'Annexe A4.

a. Stabilité thermique des C_bHA sous atmosphère dépourvue de CO_2

Sous atmosphère dépourvue de CO_2, la décomposition des C_bHA peut facilement être identifiée par ATG couplée à de la spectrométrie de masse (SM). L'analyse des gaz émis au cours d'une rampe en température permet de détecter la température à partir de laquelle la décarbonatation des sites B commence, *i.e.*, la température à partir de laquelle la C_bHA se décompose (T_d). Les échantillons en C_bHA ont donc été traités thermiquement dans le four SETSYS sous un flux de He, de 500 °C à 1300 °C à 2 °C/min. En amont de l'essai, un prétraitement des poudres à 500 °C pendant 5 h sous He est imposé pour éliminer les substances adsorbées (cf. Annexe A3). Les ATG obtenues sont présentées Figure III-14 ; pour comparaison, l'ATG d'une poudre d'HA stœchiométrique acquise dans les mêmes conditions est ajoutée sur cette même figure.

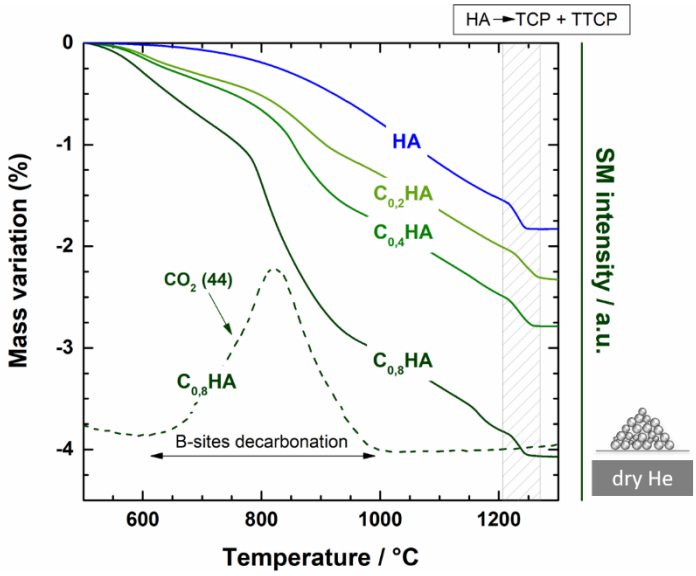


Figure III-14 : Identification de la température de décomposition de différentes C_bHA sous atmosphère dépourvue de CO_2. ATG de $C_{0,2}HA$ (**vert**), $C_{0,4}HA$ (**vert**), $C_{0,8}HA$ (**vert**) et HA (**bleu**) sous He à 2 °C/min de 500 °C à 1300 °C. Les signaux TG sont tarés à 500 °C. Le spectre d'émission de gaz de masse 44 enregistré au cours de l'ATG de $C_{0,8}HA$ est ajouté.

Une perte de masse est observée pour chaque C_bHA sur l'ensemble du domaine thermique analysé. Entre 600 °C et 1000 °C, la perte de masse s'accompagne d'une émission de CO_2 et est d'autant plus importante que la quantité initiale en ions carbonate en sites B est grande. A partir de 1000 °C, la cinétique de perte de masse est identique pour les trois C_bHA (et similaire à celle observée pour l'HA). Toutefois, $C_{0,8}HA$ se distingue par une accélération de la perte de masse dans le domaine 1150 °C – 1200 °C. A partir de 1200 °C, une perte de masse quasi-instantanée de 0,28% apparait pour les quatre échantillons.

Compte tenu de ses résultats, la perte de masse enregistrée entre 600 °C et 1000 °C est attribuée en partie à une décarbonatation des sites B des C_bHA. Le départ de résidus organiques de synthèse et de

broyage participe aussi probablement à cette perte de masse (Annexe A4). Par ailleurs, pour l'HA, une perte de masse traduisant une déshydratation de ses sites A est également observée entre 600 °C et 1000 °C. En supposant que la déshydratation des sites A n'est pas impactée par la présence d'ions carbonate en sites B, une déshydratation des sites A suivant (eq.III.28) peut également contribuer à cette perte de masse. En revanche, il est impossible de dire si la décarbonatation des sites B démarre avant ou après la déshydratation des sites A, *i.e.*, si le matériau qui se décompose est une C_bHA ou une C_bO_xHA. La contribution de trois phénomènes distincts à la perte de masse enregistrée entre 600 °C et 1000 °C empêche une identification rigoureuse du début de la décarbonatation des sites B des C_bHA par ATG seule. Au contraire, la température à partir de laquelle une émission de CO_2 commence à être détectée par SM correspond exactement à T_d. Les valeurs de T_d identifiées (Tableau III-5) sont en accord avec la littérature : T_d diminue avec la quantité initiale d'ions carbonate en sites B.

	$C_{0,2}HA$	**$C_{0,4}HA$**	**$C_{0,8}HA$**
T_d^{exp}	685 °C	655 °C	600 °C

Tableau III-5 : Température de décomposition de $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$ et $C_{0,8}HA$ sous He sec identifiées par ATG.

La décarbonatation des sites B s'arrête à 1000 °C pour chaque C_bHA. Les échantillons correspondent alors à un mélange biphasique CaO – HA. La similitude des cinétiques de perte de masse observée après 1000 °C suggère que les transformations chimiques qui s'opèrent sont identiques pour les C_bHA et l'HA. Ainsi, à partir de 1000 °C, les C_bHA correspondent plus précisément à un mélange biphasique CaO – O_xHA dont la phase O_xHA a une composition similaire à celle de l'échantillon HA à la même température.

L'accélération de la perte de masse entre 1150 °C et 1200 °C pour $C_{0,8}HA$ peut être attribuée à une seconde réaction qui s'ajoute à la déshydratation des sites A. Compte tenu des phases en présence, une réaction entre la phase O_xHA et la phase CaO, conduisant à la formation de TTCP et à un départ d'eau suivant (eq.III.36), peut intervenir [215].

(eq.III.36) $$\mathrm{Ca_{10}(PO_4)_6OH_{2-2x}O_x}^{(s)} + 2\ \mathrm{CaO}^{(s)} = 3\ \mathrm{Ca_4(PO_4)_2O}^{(s)} + (1-x)\mathrm{H_2O}^{(g)}$$

Cette réaction peut s'opérer pour $C_{0,2}HA$ et $C_{0,4}HA$ également. Cependant la perte de masse induite par le départ d'eau est liée à la quantité de CaO disponible pour réagir. Cette dernière dépend, à son tour, de la quantité initiale d'ions carbonate en sites B. La perte de masse induite par cette réaction pourrait alors être trop faible pour être distinguée par l'ATG pour $C_{0,2}HA$ et $C_{0,4}HA$.

La perte de masse quasi-instantanée observée au-delà de 1200 °C est, quant à elle, associée à la décomposition de la phase O_xHA restante en un mélange de TCP et TTCP. Cette décomposition est identifiée à plus basse température dans cette expérience que dans l'expérience présentée dans la section III.1.1.2 (1200 °C contre 1260 °C) en raison d'une plus faible rampe de montée en température (2 °C/min contre 5 °C/min).

Les différentes transformations chimiques que subit une C_bHA traitée thermiquement sous atmosphère dépourvue de CO_2 sont résumées sur la Figure III-15.

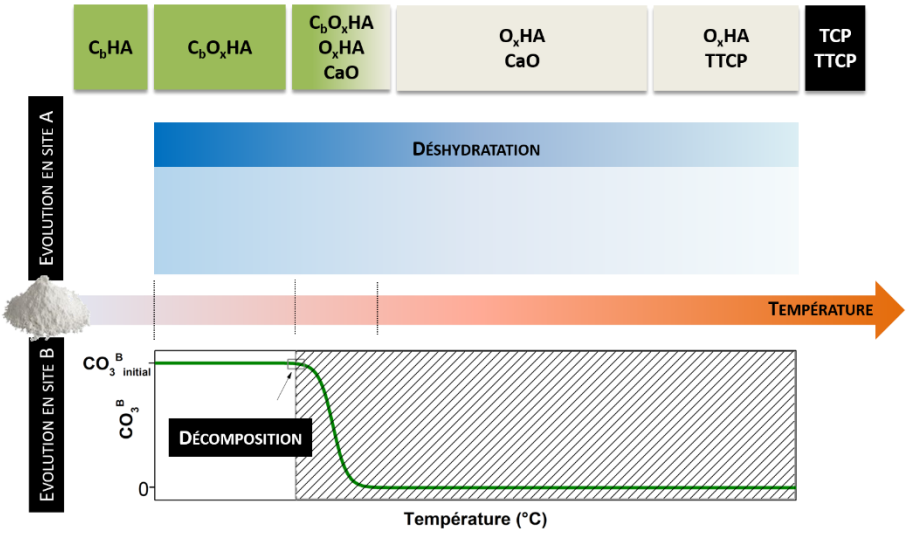


Figure III-15 : Représentation schématique des transformations chimiques d'une C_bHA au cours d'un traitement thermique sous atmosphère dépourvue de CO_2 : (i) formation d'une C_bO_xHA par déshydratation des sites A, (ii) formation de CaO et de O_xHA par décarbonatation des sites B (décomposition) , (iii) formation de TTCP par réaction solide – solide entre O_xHA et CaO et (iv) formation de TCP et TTCP par décomposition de O_xHA.

b. Stabilité thermique des C_bHA sous atmosphère riche en CO_2

Sous atmosphère riche en CO_2, le recours à la SM pour identifier le début de la décarbonatation des sites B n'est plus envisageable. La détermination de T_d par ATG semble également délicate. En effet, un traitement thermique sous CO_2 induit une carbonatation des sites A de la phase C_bHA, mais également de la phase HA produite au cours de la décomposition de C_bHA. La perte de masse liée à la décarbonatation des sites B des C_bHA pourrait alors être masquée par la prise de masse liée à cette carbonatation des sites A.

La méthode colorimétrique de détection de la présence de CaO, mise au point dans de précédents travaux [119], est donc mise en œuvre dans un premier temps pour identifier T_d sous atmosphère riche en CO_2. Les échantillons $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$, $C_{0,6}HA$ et $C_{0,8}HA$ ont été traités thermiquement sous CO_2 sec et CO_2 humide contenant 5 kPa de H_2O, à différentes températures comprises entre 600 °C et 1150 °C pendant 1 h dans le four RS80. Le test colorimétrique est conduit sur chaque poudre calcinée, après recuit à 550 °C pendant 10 h sous air (Figure III-16-A). Les températures de décomposition délivrées par le modèle de J-P. Lafon pour $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$, $C_{0,6}HA$ et $C_{0,8}HA$ sous une pression partielle en CO_2 de 101 kPa et de 96 kPa respectivement sont indiquées dans le Tableau III-6 pour comparaison. Il est important de noter que le modèle proposé par J-P. Lafon ne permet pas de prendre en compte la présence de vapeur d'eau. Les températures de décomposition identifiées expérimentalement ici sous CO_2 humide sont donc comparées à celles prédites par le modèle pour une atmosphère sèche, contenant une pression partielle en CO_2 égale à 96 kPa.

Sous CO_2 sec, d'après le test colorimétrique, la décomposition de $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$ et $C_{0,6}HA$ intervient au-delà de 1150 °C et celle de $C_{0.8}HA$ intervient avant 1100 °C. Comme attendu, T_d est plus élevée sous cette atmosphère que sous atmosphère dépourvue de CO_2 (entre 600 °C et 685 °C selon les échantillons). Cependant, aucun effet net de la quantité initiale d'ions carbonate en sites B n'est observé et nos résultats expérimentaux ne concordent que partiellement avec les prédictions du modèle proposé par J-P. Lafon. Aucune coloration fuchsia n'apparaît pour $C_{0,4}HA$ et $C_{0,6}HA$ traitées

thermiquement à 1150 °C alors que T_d est estimée à 1110 °C et 1064 °C respectivement pour ces deux échantillons. De la même façon, après ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement thermique, une franche coloration fuchsia est observée dès 600 °C pour chaque échantillon, traduisant leur décomposition, tandis que le modèle prévoit une température de décomposition au-delà de 1000 °C pour une pression partielle de CO_2 de 96 kPa.

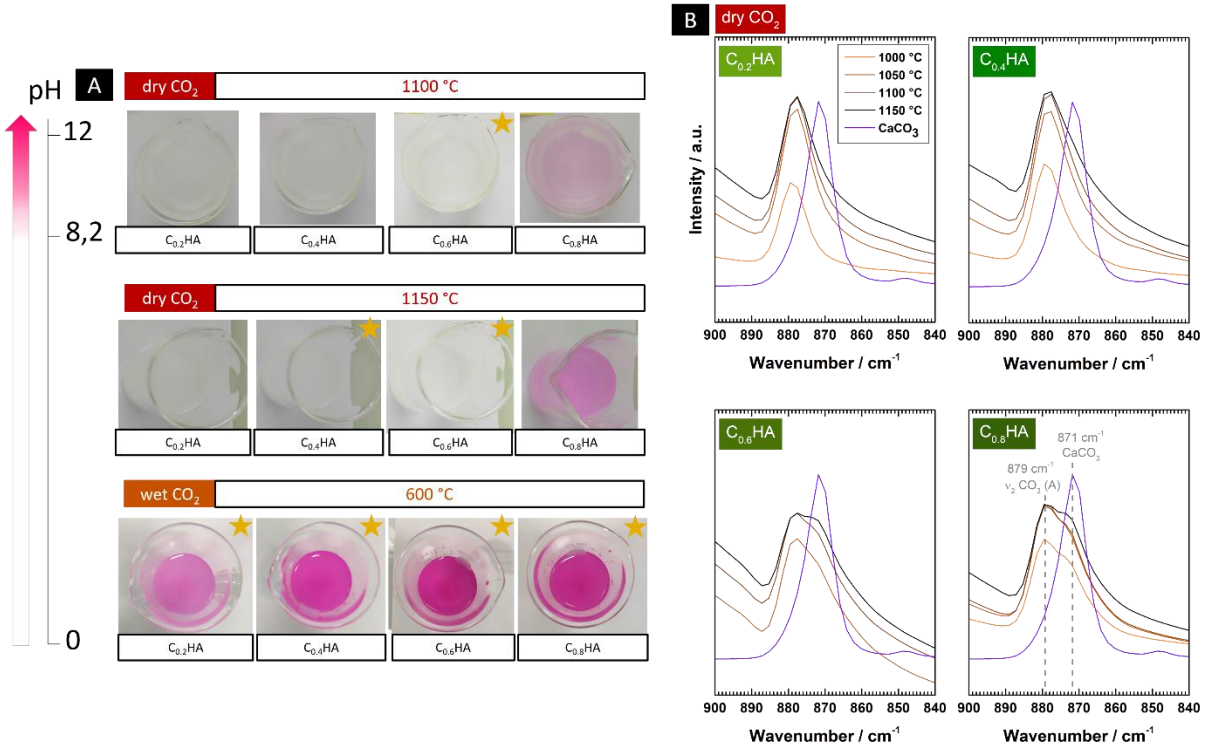


Figure III-16 : Identification de la température de décomposition de différentes C_bHA calcinées sous atmosphères riches en CO_2. (A) Test colorimétrique à la phénolphtaléine : l'apparition d'une coloration rose dans la solution caractérise la présence d'une phase secondaire basique (*e.g.* CaO). ★Données expérimentales incohérentes avec le modèle de J-P. Lafon (source : [148]). (B) Spectres IR des C_bHA après calcination, comparés au spectre d'une poudre de $CaCO_3$ commerciale : une déformation du massif de bandes IR compris entre 890 et 860 cm^{-1} est attribuée à la présence d'une phase secondaire $CaCO_3$.

Echantillon	CO_2 sec / P_{CO_2} = 101 kPa		CO_2 humide / P_{CO_2} = 96 kPa	
	$T_d^{exp\ (FTIR)}$	$T_d^{model\ (Lafon)}$	$T_d^{exp\ (FTIR)}$	$T_d^{model\ (Lafon)}$
$C_{0,2}HA$	> 1150 °C	1192 °C	< 600 °C	1188 °C
$C_{0,4}HA$	> 1100 °C < 1150 °C	1110 °C	< 600 °C	1106 °C
$C_{0,6}HA$	> 1050 °C > 1100 °C	1064 °C	< 600 °C	1061 °C
$C_{0,8}HA$	< 1000 °C	1032 °C	< 600 °C	1029 °C

Tableau III-6 : Comparaison des températures de décomposition de différentes C_bHA prédites par le modèle de J-P. Lafon (source : [148]) et celles identifiées expérimentalement par FTIR pour différentes pressions partielles en CO_2.

Face à ces incohérences la précision de la méthode colorimétrique a été remise en cause. Notamment le pH de l'eau utilisée pour réaliser le test peut impacter le seuil de détection de CaO. En effet, l'eau

utilisée pour ces essais est de l'eau déminéralisée produite par une fontaine équipée d'un piège à CO_2 (Compact 2-DI, Evoqua Water, Allemagne). Après production, cette eau est légèrement basique. Une fois mise à l'air, une acidification progressive de l'eau s'opère par dissolution du CO_2 atmosphérique. A partir d'un certain temps d'exposition à l'air, l'acidité de l'eau devient telle qu'elle peut compenser une faible augmentation du pH liée à la présence de chaux vive. Des faux négatifs peuvent alors exister. Les résultats obtenus sous CO_2 humide sont *a priori* juste, mais ceux obtenus sous CO_2 sec doivent être considérés avec précaution.

Par conséquent, une autre méthode de caractérisation de décomposition des C_bHA par FTIR est testée. Le spectre IR des C_bHA est acquis directement après traitement thermique sous CO_2 sec (Figure III-16-B). Si la poudre s'est décomposée, la chaux sera présente sous sa forme carbonatée $CaCO_3$ qui est caractérisée par une fine bande IR à 871 cm^{-1}.

Une déformation du massif de bandes IR compris entre 890 et 860 cm^{-1}, correspondant aux vibrations ν_2 des ions carbonate, est observée sur $C_{0,4}HA$ traitée à 1150 °C, sur $C_{0,6}HA$ traitée à 1100 °C et 1150 °C et sur $C_{0,8}HA$ traitée à 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C et 1150 °C. Cette déformation est attribuée à la présence de $CaCO_3$ et est donc caractéristique de la décomposition des échantillons. Par suite, sous CO_2 sec, T_d est inférieure à 1000 °C pour $C_{0,8}HA$ sous CO_2 sec ; comprise entre 1050 °C et 1100 °C pour $C_{0,6}HA$; comprise entre 1100 °C et 1150 °C pour $C_{0,4}HA$ et supérieure à 1150 °C pour $C_{0,2}HA$.

Les valeurs de T_d identifiées par cette méthode concordent avec les prédictions du modèle de J-P. Lafon, à l'exception de $C_{0,8}HA$ (décomposition dès 1000 °C). Par ailleurs, une augmentation de T_d est observée avec la quantité initiale d'ions carbonate présents en sites B, cohérente avec les résultats de la littérature. La décomposition des quatre C_bHA dès 600 °C sous CO_2 humide est également vérifiée par la méthode FTIR (données non présentées). Ces résultats confirment que le modèle de J-P. Lafon est fiable sous atmosphère sèche. D'autre part, ils mettent en évidence un abaissement net de T_d (diminution d'environ 500 °C) en présence de vapeur d'eau, même en infime quantité (2 kPa). Contrairement à ce qui est indiqué dans la littérature, la vapeur d'eau influencerait bel et bien la thermodynamique de décarbonatation des sites A

Toutefois, l'erreur des prédictions peut également s'expliquer par une mauvaise détermination de la constante de décarbonatation des sites B, décrite, selon J-P. Lafon, par (eq.III.37).

(eq.III.37) $$K°_d(T) = e^{\frac{-300.2.10^3}{RT}} e^{\frac{267}{R}}$$

Avant d'affiner le modèle existant en prenant en compte l'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition des C_bHA, cette constante de décarbonatation des sites B a été recalculée avec nos propres données expérimentales. La différence étant que ce nouveau calcul tient compte de la présence d'une pression partielle résiduelle en eau dans le four, identifiée à la section II.3. En revanche, comme nous le verrons, cette nouvelle détermination ne permet pas d'évaluer l'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition, ceci fera donc l'objet des sections ultérieures.

c. Constante d'équilibre de décarbonatation des sites B

La constante d'équilibre $K°_d$ associée à l'équilibre (eq.III.31) est liée à la température (T) via une relation de Van't Hoff, décrite par (eq.III.38), où $\Delta_r G°_d$, $\Delta_r S°_d$ et $\Delta_r H°_d$représentent respectivement l'enthalpie libre standard, l'entropie standard et l'enthalpie standard de la décarbonatation des sites B.

(eq.III.38) $$K°_d(T) = e^{\frac{-\Delta_r G°_d}{RT}} = e^{\frac{\Delta_r S°_d}{R}} e^{\frac{-\Delta_r H°_d}{RT}}$$

La détermination de cette loi nécessite la mesure de différents jeux de valeurs (T, $K°_d$) de sorte à pouvoir tracer la courbe $\ln(K°_d) = f(\frac{1}{T})$ (cf. section III.1.1.2c pour des informations complémentaires sur la méthodologie).

Le principe de la mesure repose sur l'identification de T_d pour différentes C_bHA dont la quantité initiale d'ions carbonate en sites B (b) est connue, sous atmosphère contrôlée (P_{CO_2}). La valeur de $K°_d(T_d)$ est alors reliée à P_{CO_2} et à b suivant (eq.III.33). Compte tenu des limitations de la méthode colorimétrique (*e.g.*, manque de fiabilité) et par spectroscopie IR (*e.g.*, mise en œuvre chronophage et énergivore : nécessite de nombreuses calcinations), l'acquisition du jeu de données utile s'effectue donc par ATG, en s'inspirant d'une méthode proposée par J-P. Lafon [148]. Les poudres $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$, $C_{0,6}HA$ et $C_{0,8}HA$ ont donc été analysées par ATG sous CO_2 sec au cours d'une rampe en température de 500 °C à 1250 °C à 2°C/min. La pression partielle en H_2O dans le four est estimée à 0,02 kPa (cf. section II.3). La pression totale dans le four étant la pression atmosphérique, la pression partielle en CO_2 est estimée à 101,28 kPa.

Les courbes TG obtenues (Figure III-17-A) présentent deux domaines : le premier correspond à une prise de masse; le second à une perte de masse. Trois cinétiques de pertes de masse sont observées. L'allure de ces courbes TG ne ressemblent en rien à celle des ATG de C_bHA acquises par J-P. Lafon sous CO_2 sec. L'auteur se base pourtant sur l'allure de ces courbes pour identifier T_d (Figure III-17-B). La méthode qu'il propose n'est donc plus envisageable.

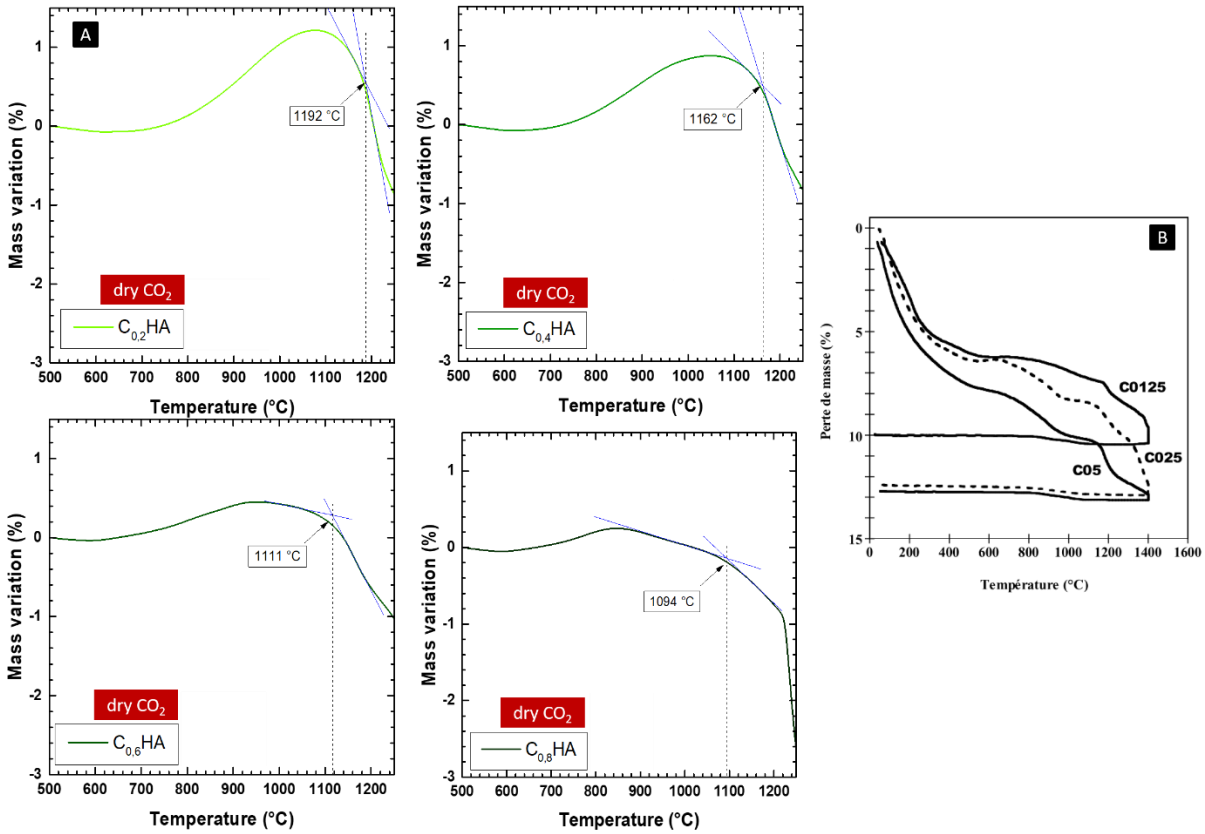


Figure III-17 : Identification de la température de décomposition de différentes C_bHA sous atmosphère riche en CO_2. (A) ATG de $C_{0,2}HA$ (**vert**), $C_{0,4}HA$ (**vert**), $C_{0,6}HA$ (**vert**) et $C_{0,8}HA$ (**vert**) de 500 °C à 1250 °C à 2°C/min sous CO_2. Les signaux TG sont tarés à 500 °C. (B) ATG de $C_{0,4}HA$, $C_{0,7}HA$, $C_{0,95}HA$ sous CO_2 acquises par J-P. Lafon pour identifier la température de décomposition (source : [148]).

En revanche, l'attribution des différentes variations de masses est possible grâce aux travaux de thèse d'A. Boyer [119] : la prise de masse est alors attribuée à la carbonatation des sites A ; la première et la troisième cinétique de perte de masse à une décarbonatation et déshydratation des sites A ; enfin, la seconde cinétique de perte de masse, plus rapide que les deux autres (sauf pour $C_{0,8}HA$), correspond probablement à une décarbonatation des sites A, une déshydratation des sites A et une décarbonatation des sites B concomitantes.

Le matériau qui se décompose sous atmosphère riche en CO_2 est donc une $C_{a/b}O_xHA$. Les différentes transformations chimiques que subit une C_bHA traitée thermiquement sous atmosphère riche en CO_2 sont résumées sur la Figure III-18.

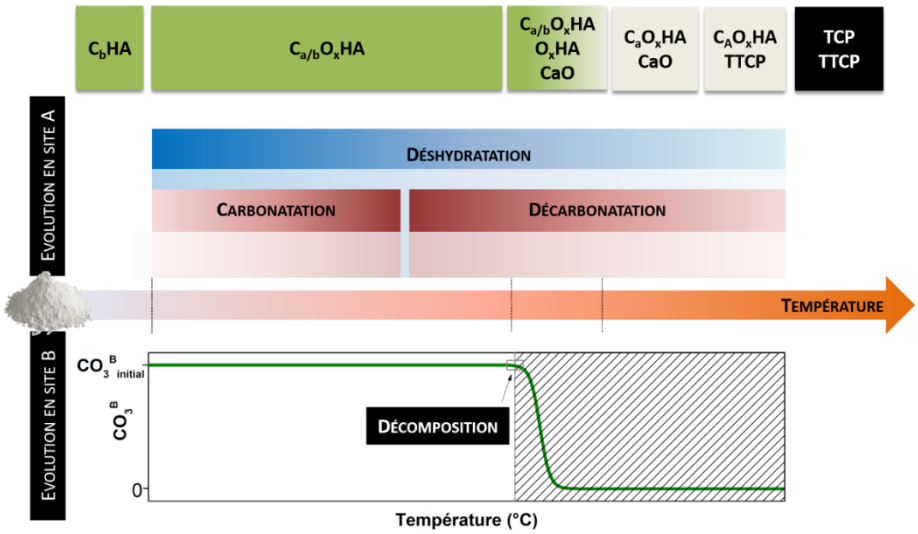


Figure III-18 : Représentation schématique des transformations chimiques d'une C_bHA au cours d'un traitement thermique sous atmosphère riche en CO_2 : (i) formation d'une $C_{a/b}O_xHA$ par déshydratation et carbonatation des sites A, (ii) formation de CaO et de C_aO_xHA par décarbonatation des sites B (décomposition), (iii) formation de TTCP par réaction solide-solide entre C_aO_xHA et CaO et (iv) formation de TCP et TTCP par décomposition de C_aO_xHA.

T_d est donc identifiée comme le début de la seconde cinétique de perte de masse et est déterminée par la méthode des tangentes. Les températures identifiées pour chaque C_bHA (Tableau III-7) sont supérieures à celles identifiées précédemment par FTIR, mais restent suffisamment proches pour être cohérentes.

Echantillon	T_d^{exp}	b	P_{CO_2}/p^0	$K°_d$
$C_{0,2}HA$	1192 °C	0,2	1,0128	1758
$C_{0,4}HA$	1162 °C	0,4	1,0128	404
$C_{0,6}HA$	1111 °C	0,6	1,0128	165
$C_{0,8}HA$	1094 °C	0,8	1,0128	85

Tableau III-7 : Données expérimentales acquises dans le présent travail pour la détermination de la constante d'équilibre liée à la décarbonatation en sites B selon le modèle de J-P. Lafon.

L'écart est attribué à un biais de mesure introduit par l'ATG : d'une part, par le recours à une rampe en température, et d'autre part, comme évoqué précédemment, par la prise de masse générée par la carbonatation des sites A de la phase HA produite au cours de la décarbonatation des sites B des C_bHA, qui masque le début de la décarbonatation des sites B.

Ces données permettent de tracer un diagramme de Van't Hoff (Figure III-19) et d'identifier l'enthalpie standard (eq.III.39) et l'entropie standard (eq.III.40) liées à la décarbonatation des sites B.

(eq.III.39) $\Delta_r H°_d = 470 \pm 76 \text{ kJ/mol}$

(eq.III.40) $\Delta_r S°_d = 380 \pm 54 \text{ J/mol/K}$

La loi d'évolution de la constante de décarbonatation des sites B avec la température, d'après le modèle proposé par J-P. Lafon et sur la base de notre propre jeu de données expérimentales, est donc décrite par (eq.III.41) (cette constante est désormais décrite par $K°_d'$). Pour comparaison, la loi identifiée par J-P. Lafon à partir de ses propres données ATG est rappelée (eq.III.42).

(eq.III.41) $K°_d'(T) = e^{\frac{-470.10^3}{RT}} e^{\frac{380}{R}}$

(eq.III.42) $K°_d(T) = e^{\frac{-300.2.10^3}{RT}} e^{\frac{267}{R}}$

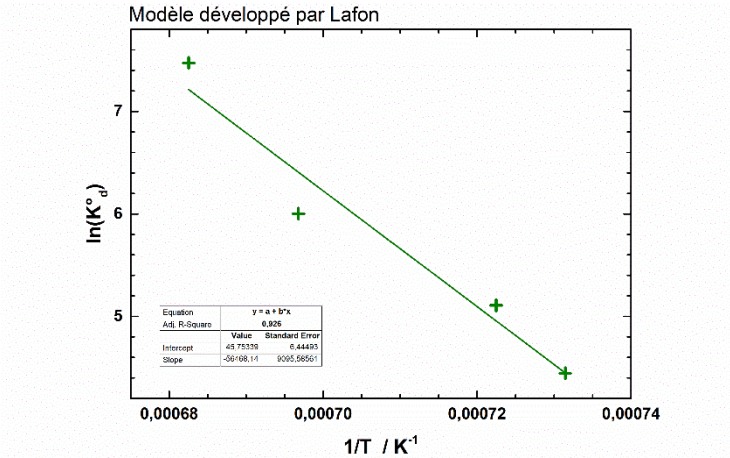


Figure III-19 : Evolution du logarithme de la constante d'équilibre de décarbonatation des sites B selon le modèle de J-P. Lafon avec l'inverse de la température (sur la base des nouvelles données expérimentales).

L'enthalpie et l'entropie standard identifiées dans le présent travail sont légèrement différentes de celles calculées par J-P. Lafon. Les températures de décomposition estimées sous 96 kPa de CO_2 avec cette nouvelle constante (Tableau III-8) sont proches et restent donc nettement supérieures aux température identifiées expérimentalement sous 96 kPa de CO_2 et 5 kPa de H_2O. Un tel écart (de l'ordre de 500°C) ne peut être imputé uniquement à des biais de mesures. Il existe donc une réelle influence de la vapeur d'eau sur la stabilité thermique des C_bHA. Le modèle de stabilité thermique proposé par J-P. Lafon doit être corrigé pour une meilleure prédiction de la décomposition des C_bHA sous atmosphère humide.

Echantillon	T_d^{model} : calcul avec la constante identifiée dans le présent travail $K°_d{}'$		T_d^{model} : calcul avec la constante identifiée dans les travaux de J-P. Lafon $K°_d$	
	P_{CO_2} = 101 kPa	P_{CO_2} = 96 kPa	P_{CO_2} = 101 kPa	P_{CO_2} = 96 kPa
$C_{0.2}HA$	1202 °C	1200 °C	1192 °C	1188 °C
$C_{0.4}HA$	1147 °C	1145 °C	1110 °C	1106 °C
$C_{0.6}HA$	1116 °C	1114 °C	1064 °C	1061 °C
$C_{0.8}HA$	1094 °C	1092 °C	1032 °C	1029 °C

Tableau III-8 : Température de décomposition de différentes C_bHA sous différentes pressions partielles en CO_2. Données calculées à partir du modèle de J-P. Lafon, avec la constante de décarbonatation des sites B identifiée au cours de son propre travail (eq.III.42) (source : [148]) et celle identifiée au cours de ce travail (eq.III.41).

III.2.3 Modélisation de la stabilité thermique des C_bHA

III.2.3.1 Problématique, objectifs et stratégie

Le domaine de stabilité thermique des C_bHA est, aujourd'hui encore, peu maîtrisé. La méthode de caractérisation employée dans la majorité des études, la DRX, n'est pas adaptée à la détection de phases secondaires CaO dans un mélange apatitique. D'autres techniques de caractérisation existent (sous atmosphère dépourvue de CO_2 : ATG couplée à SM ; sous atmosphère riche en CO_2 : test colorimétrique à la phénolphtaléine ou spectroscopie FTIR) mais sont peu utilisées, probablement en raison de leur coût (SM), de leur manque de précisions (phénolphtaléine) ou du temps important requis pour leur mise en œuvre (FTIR).

Dans ce cadre, le développement de modèles prédictifs de la décomposition thermique des C_bHA présente un intérêt majeur. Un premier modèle existe déjà dans la littérature [148], mais celui-ci néglige l'influence de la vapeur d'eau sur la stabilité thermique des C_bHA. Un abaissement net de la température de décomposition des C_bHA après ajout d'une faible pression partielle en H_2O dans une atmosphère riche en CO_2 a pourtant été mis en évidence dans des travaux précédents [148] et confirmé par nos mesures expérimentales. Nous proposons donc d'adapter le modèle existant en intégrant l'influence de la vapeur d'eau, de sorte à mieux cibler le domaine de stabilité thermique des C_bHA et donc le choix des paramètres de frittage pour garantir la production d'une pièce céramique pure et de composition contrôlée.

En s'inspirant des travaux menés sur l'HA, nous émettons l'hypothèse que la stabilité thermique des C_bHA est liée à la composition de leur sites A. Dans la suite, l'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition des C_bHA est donc retranscrite de manière indirecte : la vapeur d'eau conditionne la composition des sites A en modulant les échanges ioniques, et c'est la composition des sites A qui influence, à son tour, la thermodynamique de décomposition des C_bHA. Par conséquent, et contrairement au modèle existant, le modèle de stabilité thermique proposé dans ce manuscrit couple les évolutions de composition des sites B et des sites A.

La définition de la limite de stabilité thermique des C_bHA sous une atmosphère donnée requiert une formalisation de la décomposition des C_bHA. Le critère de stabilité thermique retenu par J-P. Lafon pour construire son modèle est repris ici : la décomposition apparaît à la température à laquelle la quantité initiale d'ions carbonate en sites B est supérieure à la quantité d'ions carbonate en sites B

imposée par l'équilibre thermodynamique. Mathématiquement cela se traduit par les inégalités suivantes (eq.III.43).

(eq.III.43) $$\begin{cases} \text{stabilité} \Leftrightarrow \left[CO_{3\,PO_4}^{\circ}\right]_{\text{initial}} \leq \left[CO_{3\,PO_4}^{\circ}\right]_{\text{équilibre thermodynamique}} \\ \text{décomposition} \Leftrightarrow \left[CO_{3\,PO_4}^{\circ}\right]_{\text{initial}} > \left[CO_{3\,PO_4}^{\circ}\right]_{\text{équilibre thermodynamique}} \end{cases}$$

Il reste à renseigner les différentes équations régissant l'équilibre thermodynamique. Puis le cœur du travail consiste à calculer la quantité d'ions carbonate en sites B à l'équilibre. Deux modèles différents (noté modèle 1 et modèle 2) ont été élaborés en suivant cette stratégie. Ces deux modèles sont comparés au modèle existant, le modèle de J-P. Lafon. Dans la suite du manuscrit, le modèle de J-P. Lafon fait référence à la représentation de la décomposition thermique des C_bHA qui se base sur une C_bOA équivalente et qui ne tient compte ni de la pression partielle en eau, ni des échanges ioniques sur les sites A. Ce modèle est décrit par l'équilibre (eq.III.31) et par la constante de décomposition $K°_d{}'$ (eq.III.41).

III.2.3.2 Modèle 1

Le modèle 1 consiste à concaténer les deux modèles proposés par J-P. Lafon : décarbonatation des sites B et échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et son atmosphère de traitement thermique.

a. Définition et modélisation du système d'étude

Considérons une C_bHA traitée thermiquement en conditions isothermes à la température T sous une atmosphère (P_{CO_2}, P_{H_2O}) déterminée. De façon générale, il s'agit d'une $C_{a/b}O_xHA$ dont la formule chimique peut être décrite par (eq.III.44).

(eq.III.44) $$(Ca_{Ca}^{\times})_{10-b}(V_{Ca}^{''})_b(PO_{4\,PO_4}^{\times})_{6-b}(CO_{3\,PO_4}^{\circ})_b(OH_{OH}^{\times})_{2-b-2a-2x}(CO_{3\,OH}^{'})_a(O_{OH}^{'})_x(V_{OH}^{\circ})_{x+a+b}$$

Elle est donc définie par huit éléments structurels: $Ca_{Ca}^{\times}$; $V_{Ca}^{''}$; $PO_{4\,PO_4}^{\times}$; $CO_{3\,PO_4}^{\circ}$; $OH_{OH}^{\times}$; $CO_{3\,OH}^{'}$; $O_{OH}^{'}$; V_{OH}°. La composition de cette $C_{a/b}O_xHA$, *i.e.*, les fractions molaires de ces huit éléments structurels, sont imposées à l'équilibre thermodynamique par huit relations, renseignées dans la suite.

(i) <u>Le bilan de matière en sites Ca</u>

(eq.III.45) $$X_{Ca_{Ca}^{\times}} + X_{V_{Ca}^{''}} = 1$$

(ii) <u>Le bilan de matière en sites B</u>

(eq.III.46) $$X_{PO_{4\,PO_4}^{\times}} + X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}} = 1$$

(iii) <u>Le bilan de matière en sites A</u>

(eq.III.47) $$X_{O_{OH}^{'}} + X_{CO_{3\,OH}^{'}} + X_{V_{OH}^{\circ}} + X_{OH_{OH}^{\times}} = 1$$

(iv) <u>La compensation de charge imposée par la substitution d'un ion carbonate en sites B</u>

La substitution d'un ion bivalent CO_3^{2-} en place d'un ion trivalent PO_4^{3-} impose une compensation de charge pour conserver l'électroneutralité du matériau. Si différents modèles de compensation de charge sont proposés dans la littérature [128] (cf. section I), le choix s'est porté sur le modèle décrit

par (eq.III.27) dans ce travail. Par suite, la compensation de charge fournit la relation suivante (eq.III.48), qui s'écrit également (eq.III.49).

(eq.III.48) $[CO_{3\,PO_4}^{\circ}] = [V_{Ca}^{''}]$

(eq.III.49) $X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}} = \frac{5}{3} X_{V_{Ca}^{''}}$

(v) <u>La condition d'électroneutralité du composé</u>

Par définition, la condition d'électroneutralité d'une $C_{a/b}O_xHA$ s'écrit (eq.III.50) et peut se traduire en (eq.III.51).

(eq.III.50) $[O_{OH}^{'}] + [CO_{3\,OH}^{'}] + 2[V_{Ca}^{''}] = [V_{OH}^{\circ}] + [CO_{3\,PO_4}^{\circ}]$

(eq.III.51) $X_{O_{OH}^{'}} + X_{CO_{3\,OH}^{'}} + 10X_{V_{Ca}^{''}} = X_{V_{OH}^{\circ}} + 3X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}}$

(vi)-(vii) <u>Les équilibres de déshydratation et de carbonatation des sites A</u>

La composition des sites A est conditionnée par les échanges avec l'atmosphère de traitement thermique. Les constantes de déshydratation $K°_1$ et de carbonatation $K°_2$ obtenues pour l'HA sont supposés valables pour décrire les échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et son atmosphère de traitement thermique. Cette hypothèse nous fournit deux relations supplémentaires :

(eq.III.52) $K°_1 = \frac{(X_{O_{OH}^{'}})(X_{V_{OH}^{\circ}})P_{H_2O}}{(X_{OH_{OH}^{\times}})^2} = (1{,}6.10^6)\, e^{\frac{-251.10^3}{RT}}$

(eq.III.53) $K°_2 = \frac{X_{CO_{3\,OH}^{'}}}{\left(X_{O_{OH}^{'}}\right) P_{CO_2}} = (3{,}8.10^{-8})\, e^{\frac{208.10^3}{RT}}$

(viii) <u>L'équilibre de décarbonatation des sites B</u>

La quantité d'ions carbonate en sites B est imposée par l'équilibre de décarbonatation des sites B. La littérature propose deux formulations différentes de cet équilibre (eq.III.54) et (eq.III.55).

(eq.III.54) $Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_bOH_{2-b}{}^{(s)} + \frac{b}{3}H_2O^{(g)} = \left(1-\frac{b}{6}\right)Ca_{10}(PO_4)_6OH_2{}^{(s)} + \frac{2b}{3}CaO^{(s)} + b\,CO_2{}^{(g)}$

(eq.III.55) $Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_bO_{1-\frac{b}{2}}{}^{(s)} = \left(1-\frac{b}{6}\right)Ca_{10}(PO_4)_6O^{(s)} + \frac{2b}{3}CaO^{(s)} + b\,CO_2{}^{(g)}$

La constante de décarbonatation des sites B varie en fonction de la représentation choisie pour décrire l'équilibre auquel elle se réfère. Par exemple, la constante liée à l'équilibre (eq.III.54) fait intervenir directement la pression partielle en H_2O dans l'atmosphère de traitement thermique, contrairement à la constante liée à l'équilibre (eq.III.55).

Contrairement au modèle de J-P. Lafon, dans l'approche présentée ici, la composition des sites A évolue grâce aux échanges ioniques qui s'opèrent entre les sites A et l'atmosphère. D'une part, cela signifie que la constante $K°_d{}'$ déterminée dans la section III.2.2.2c n'est pas associée à l'équilibre (eq.III.55) (pour rappel, la constante $K°_d{}'$ n'est associée à l'équilibre (eq.III.55) que sous l'hypothèse

que la composition des sites A est fixe et correspond à celle d'une C_bOA). D'autres part, les deux représentations sont désormais équivalentes et les constantes liées à ces deux équilibres sont proportionnelles (le facteur de proportionnalité étant $K°_1$).

Dans la suite, l'équilibre (eq.III.54) est choisi arbitrairement pour représenter l'équilibre de décarbonatation des sites B. En utilisant la notation en éléments de structure de Kröger – Vink , il vient (eq.III.56).

$$\text{(eq.III.56)} \qquad \frac{2}{3}Ca_{Ca}^{\times} + V_{Ca}'' + CO_{3\,PO_4}^{\circ} + V_{OH}^{\circ} + \frac{1}{3}H_2O = \frac{2}{3}OH_{OH}^{\times} + \frac{2}{3}CaO + CO_2 + \frac{1}{6}V_{HA}$$

La constante associée à cet équilibre est notée $K°_d{}^{mdl1}$. En supposant que CaO et V_{HA} sont des corps purs et que leur activité peut être prise égale à 1 [148], l'expression de $K°_d{}^{mdl1}$ est la suivante (eq.III.57).

$$\text{(eq.III.57)} \qquad K°_d{}^{mdl1} = \frac{(X_{OH_{OH}^{\times}})^{\frac{2}{3}}}{\left(X_{Ca_{Ca}^{\times}}\right)^{\frac{2}{3}}(X_{V_{Ca}''})(X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}})(X_{V_{OH}^{\circ}})} \frac{P_{CO_2}}{P_{H_2O}^{\frac{1}{3}}}$$

Cette constante fait intervenir la composition des sites A via $X_{OH_{OH}^{\times}}$ et $X_{V_{OH}^{\circ}}$. La valeur de ces deux fractions molaires est conditionnée par les échanges ioniques, *i.e.*, par la valeur de $K°_1$ et $K°_2$. Il n'existe donc plus de relation triviale entre la constante de décomposition et la quantité d'ions carbonate en sites B.

Par conséquent, l'évolution de la constante $K°_d{}^{mdl1}$ avec la température ne peut plus être décrite par (eq.III.41) ni par (eq.III.42), et doit être recalculée. Pour ce faire, les données acquises dans la section III.2.2.2c par ATG sous CO_2 sec ont été réutilisées. Ces données définissent des couples (T_d, b) de quantité d'ions carbonate en sites B à l'équilibre thermodynamique (b) à la température de décomposition T_d sous l'atmosphère utilisée. Connaissant b, il vient directement $X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}}$ (b = 6 $X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}}$). Seules les sept autres fractions molaires doivent être déterminées pour calculer $K°_d{}^{mdl1}(T_d)$. Les sept premières équations du modèle 1 (eq.III.45), (eq.III.46), (eq.III.47), (eq.III.49), (eq.III.51), (eq.III.52) et (eq.III.53), suffisent pour cela.

Echantillon	T_d^{exp}	$X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}}$	$X_{Ca_{Ca}^{\times}}$	$X_{V_{Ca}''}$	$X_{OH_{OH}^{x}}$	$X_{V_{OH}^{\circ}}$	$K°_d{}^{mdl1}$
$C_{0,2}HA$	1192 °C	0,033	0,98	0,02	0,10	0,50	11698
$C_{0,4}HA$	1162 °C	0,067	0,96	0,04	0,11	0,54	2881
$C_{0,6}HA$	1111 °C	0,100	0,94	0,06	0,13	0,59	1305
$C_{0,8}HA$	1094 °C	0,133	0,92	0,08	0,13	0,64	684

Tableau III-9 : Données expérimentales acquises dans le présent travail pour la détermination de la constante d'équilibre liée à la décarbonatation en sites B selon le modèle 1.

Les données numériques obtenues (Tableau III-9) permettent le tracé de la relation de Van't Hoff pour $K°_d{}^{mdl1}$ (Figure III-20) et d'identifier l'enthalpie standard (eq.III.58) et l'entropie standard (eq.III.59) liée à la décarbonatation des sites B pour le modèle 1.

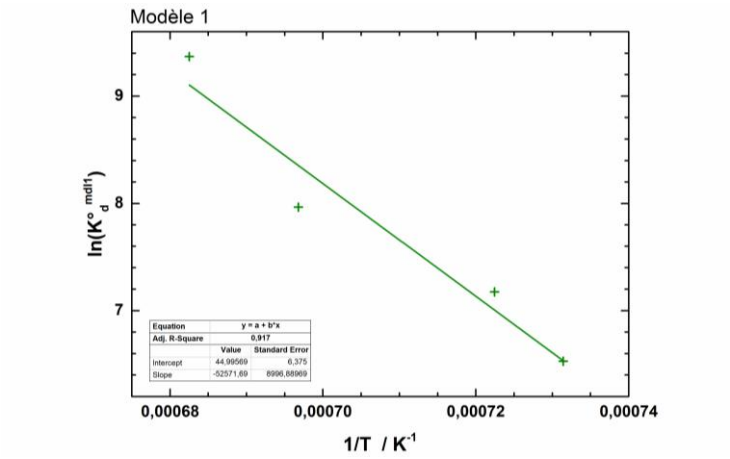


Figure III-20 : Evolution du logarithme de la constante d'équilibre de décarbonatation des sites B avec l'inverse de la température (modèle 1).

(eq.III.58) $\Delta_r H°_d{}^{mdl1} = 437 \pm 75 \text{ kJ/mol}$

(eq.III.59) $\Delta_r S°_d{}^{mdl1} = 374 \pm 53 \text{ J/mol/K}$

La loi d'évolution de la constante de décarbonatation en sites B avec la température pour le modèle 1 est donc décrite par (eq.III.60).

(eq.III.60) $K°_d{}^{mdl1}(T) = e^{\frac{-437.10^{-3}}{RT}} e^{\frac{374}{R}}$

b. Implémentation numérique

L'évolution de la composition en sites A avec la température reste inchangée sur le domaine de stabilité thermique des C_bHA par rapport au modèle de J-P. Lafon. En revanche, la limite de stabilité thermique est modifiée. Elle est désormais définie par le système d'équations (eq.III.61). La résolution de ce système est réalisée à l'aide de la méthode numérique présentée dans la section III.1.2.2b.

(eq.III.61)
$$\begin{cases} \dfrac{(X_{O'_{OH}})(X_{V^{\circ}_{OH}})P_{H_2O}}{(X_{OH^{\times}_{OH}})^2} = (1{,}6.10^6)\, e^{\frac{-251.10^3}{RT}} \\ \dfrac{X_{CO_3{}'_{OH}}}{\left(X_{O'_{OH}}\right)P_{CO_2}} = (3{,}8.10^{-8})\, e^{\frac{208.10^3}{RT}} \\ \dfrac{(X_{OH^{\times}_{OH}})^{\frac{2}{3}}}{\left(X_{Ca^{\times}_{Ca}}\right)^{\frac{2}{3}}(X_{V''_{Ca}})(X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}})(X_{V^{\circ}_{OH}})} \dfrac{P_{CO_2}}{P_{H_2O}{}^{\frac{1}{3}}} = e^{\frac{-437.10^{-3}}{RT}} e^{\frac{374}{R}} \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3{}'_{OH}} + 10X_{V''_{Ca}} = X_{V^{\circ}_{OH}} + 3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3{}'_{OH}} + X_{V^{\circ}_{OH}} + X_{OH^{\times}_{OH}} = 1 \\ X_{Ca^{\times}_{Ca}} + X_{V''_{Ca}} = 1 \\ X_{PO_4{}^{\times}_{PO_4}} + X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = 1 \\ X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = \frac{5}{3} X_{V''_{Ca}} \end{cases}$$

L'erreur moyenne mesurée est de l'ordre de 2.10^{-4} pour chaque simulation. Autrement dit, le calcul converge pour toutes les conditions expérimentales testées. Quelques résultats du calcul sont présentés sur la Figure III-21 et sur la Figure III-22.

Ces figures fournissent respectivement l'évolution de la température de décomposition (T_d) d'une C_bHA avec la composition de l'atmosphère (P_{CO_2}, P_{H_2O}) pour différentes quantité d'ions carbonate en sites B (b) et l'évolution de b à l'équilibre thermodynamique avec la composition de l'atmosphère (P_{CO_2}, P_{H_2O}) pour différentes températures. Les surfaces tracées délimitent ainsi la limite de stabilité thermique d'une C_bHA, définie par (eq.III.43).

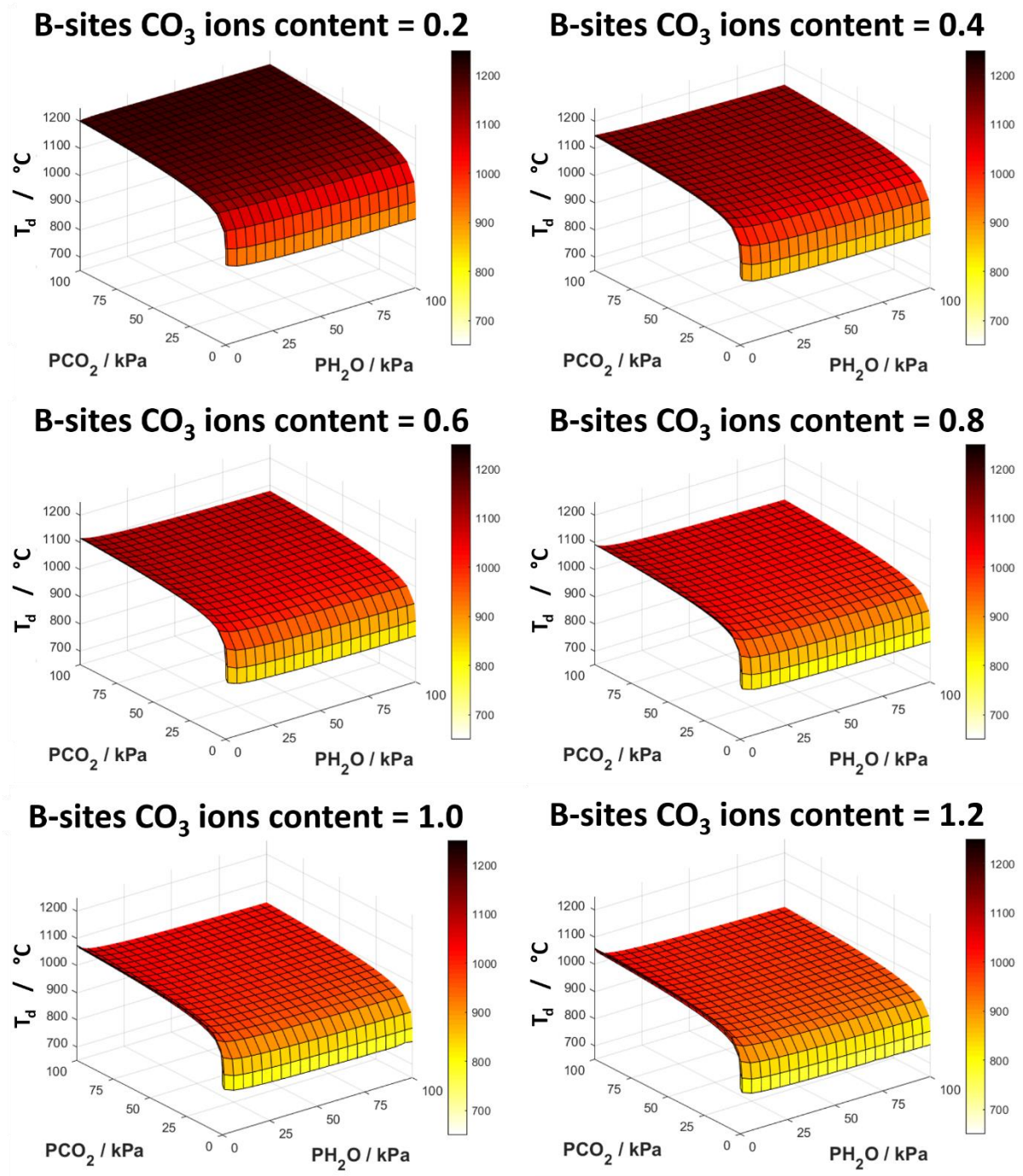


Figure III-21 : Evolution de la température de décomposition (T_d) de différentes C_bHA avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO_2 et en H_2O) (modèle 1).

Autrement dit, il est possible de traiter thermiquement une C_bHA sous une atmosphère donnée jusqu'à la température T_d, définie par la surface fournie sur Figure III-21, sans la décomposer. Réciproquement, à une température donnée, sous une atmosphère donnée, les $C_{a/b}O_xHA$ monophasiques sont telles que leur quantité d'ions carbonate en sites B est inférieure à celle indiquée par la surface fournie sur Figure III-22. Pour plus de lisibilité, quelques données numériques ont été sélectionnées et sont présentées sur la Figure III-23.

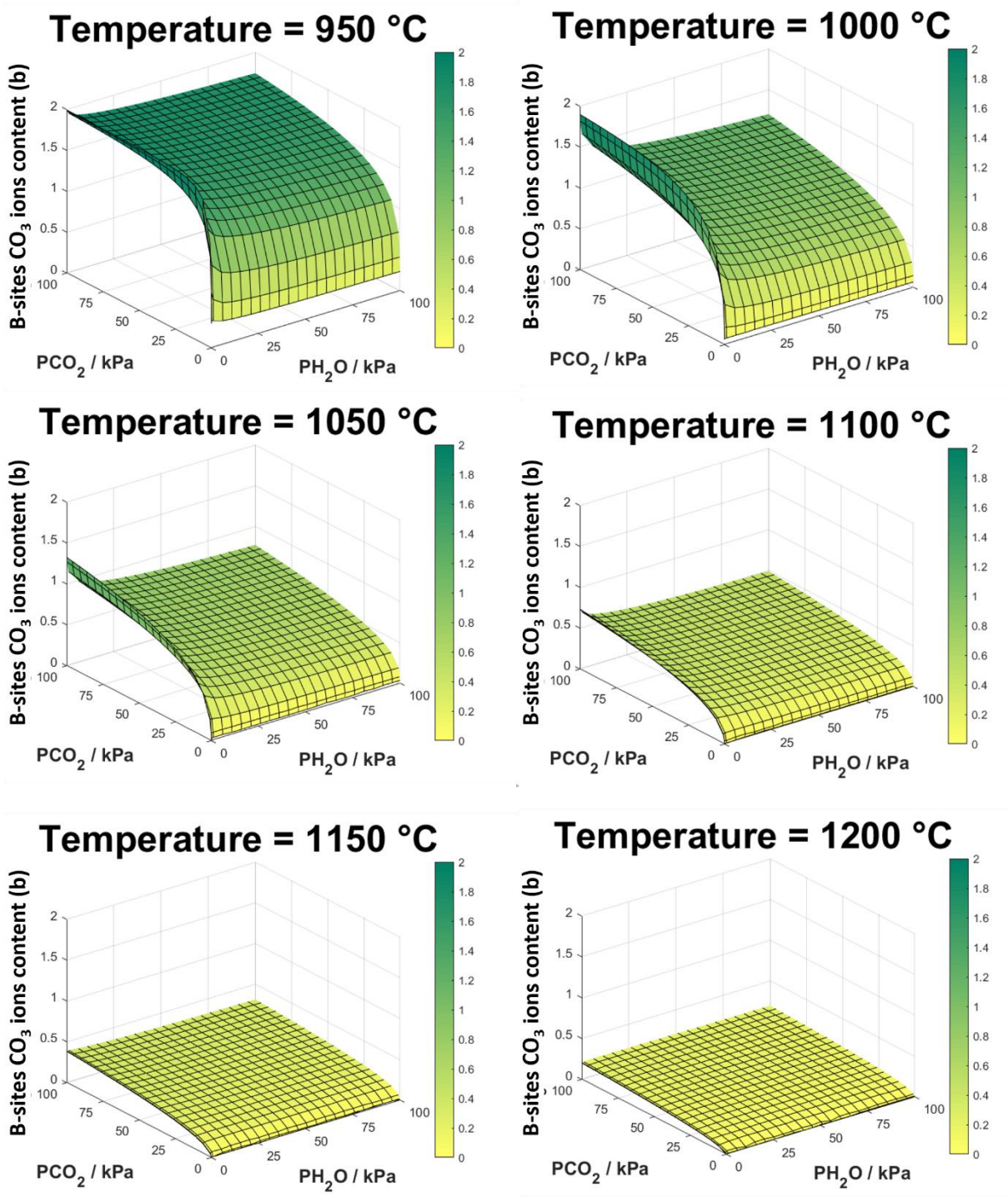


Figure III-22 : Evolution de la quantité d'ions carbonate en sites B à l'équilibre thermodynamique (b) avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO_2 et en H_2O) pour différentes températures dans la gamme 950 – 1200 °C (modèle 1).

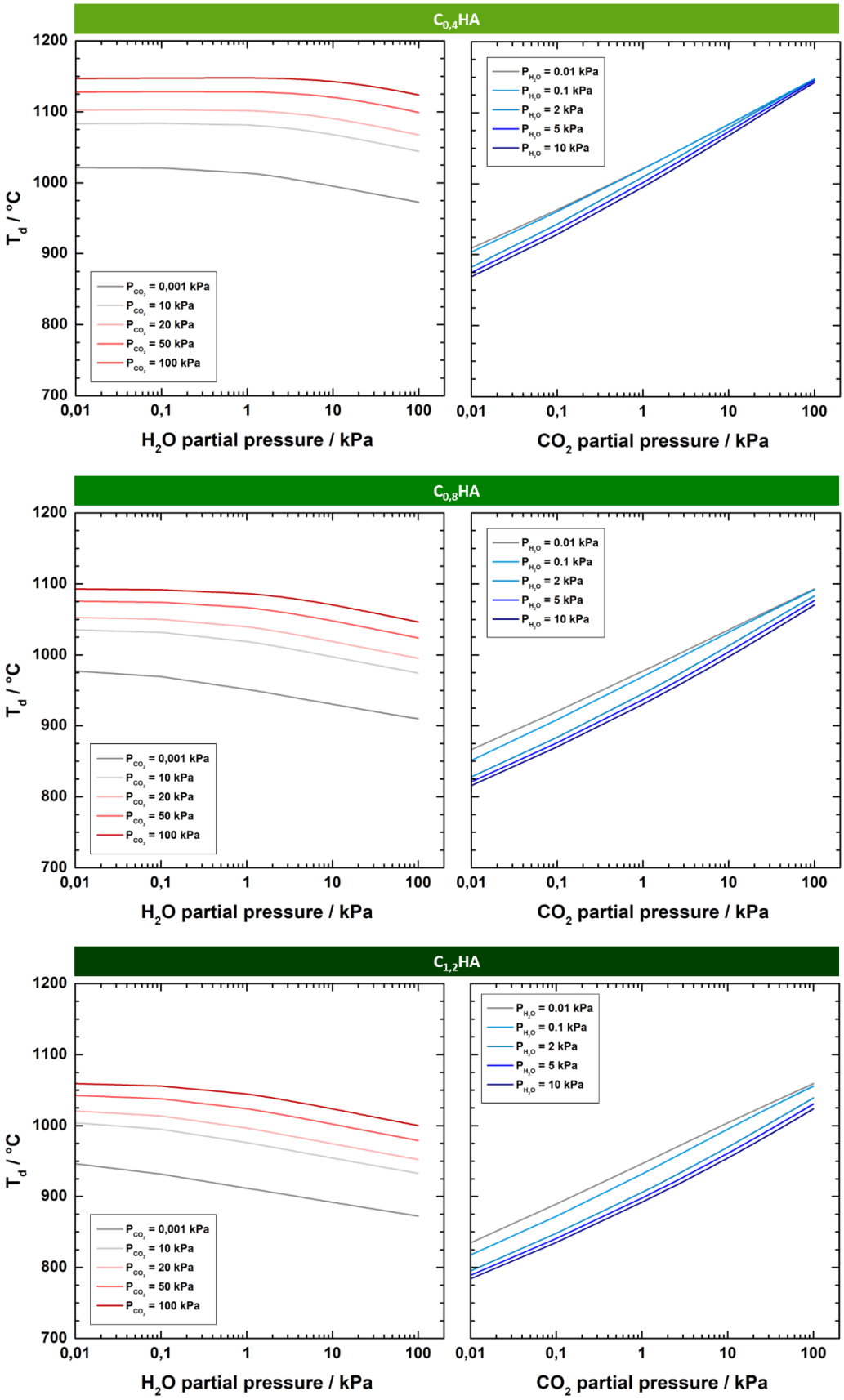


Figure III-23 : Délimitation du domaine de stabilité de différentes C_bHA en fonction de la composition de l'atmosphère. (gauche) Température de décomposition (T_d) en fonction de la pression partielle en H_2O. (droite) Température de décomposition (T_d) en fonction de la pression partielle en CO_2. Les courbes sont tracées en échelle logarithmique

Ces différents résultats montrent que le domaine de stabilité thermique d'une C_bHA (i) réduit lorsque la quantité d'ions carbonate en sites B augmente et (ii) augmente lorsque la pression partielle en CO_2 augmente. Une légère diminution du domaine de stabilité thermique est également notée lorsque la pression partielle en H_2O augmente. Les grandes tendances qui se dégagent du modèle 1 sont donc cohérentes avec la littérature et avec nos résultats expérimentaux.

c. Validation

La Figure III-24 confronte les résultats expérimentaux de la section III.2.2.2, les résultats numériques issus du modèle 1 et ceux issus du modèle de J-P. Lafon. Pour ces derniers, la constante d'équilibre liée à la décarbonatation des sites B calculée à partir de nos données expérimentales (eq.III.41) a été utilisée. La composition de l'atmosphère dans le four SETSYS au moment des essais sous He sec est estimée à 2.10^{-2} kPa de H_2O et 4.10^{-8} kPa de CO_2. Cette estimation est établie à partir (i) des mesures réalisées dans la section II.3 pour la pression partielle en H_2O et à partir (ii) du vide réalisé par la purge en amont des essais (vide à 10^{-4} kPa) et de la proportion moyenne de CO_2 dans l'air (0,04%) pour la pression partielle en CO_2. La composition de l'atmosphère dans le four SETSYS au moment des essais sous CO_2 sec correspond à 101,28 kPa de CO_2 et 0,02 kPa de H_2O. La composition de l'atmosphère dans le four RS80 au moment des essais sous CO_2 humide correspond à 96 kPa de CO_2 et 5 kPa de H_2O. Pour rappel, le modèle de J-P. Lafon ne prend en compte que la pression partielle en CO_2 dans l'atmosphère et néglige la pression partielle en H_2O.

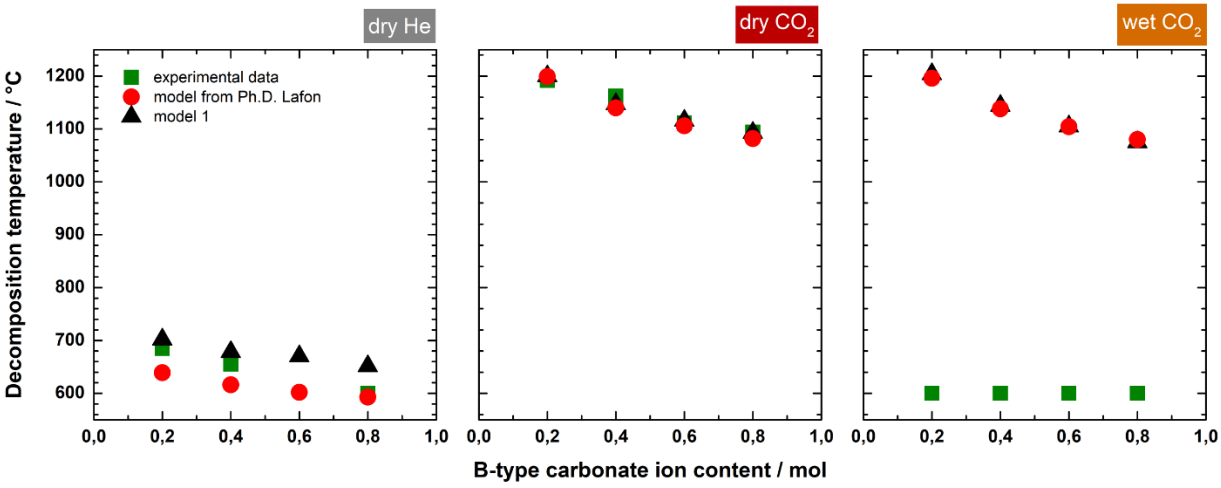


Figure III-24 : Confrontation des résultats expérimentaux (**vert**), numériques issus du modèle 1 (**noir**) et numériques issus du modèle de J-P. Lafon (**rouge**).

Sous He sec, l'erreur relative moyenne entre T_d estimée par le modèle 1 et celle observée expérimentalement est de 4,6%. Pour comparaison, l'erreur relative moyenne entre T_d estimée par le modèle de J-P. Lafon et celle observée expérimentalement est de 4,9%.

Sous CO_2 sec, le modèle 1 fournit une estimation de T_d proche à 0,7% de la température expérimentale. De même, le modèle de J-P. Lafon fournit une estimation de T_d proche à 1,0% de la température expérimentale. La prise en compte des évolutions de la composition des sites A n'améliore pas significativement la prédiction de T_d. Les deux modèles étant construit à partir de ces données expérimentales, il est cohérent d'avoir un écart faible entre données expérimentales et données numériques.

Les valeurs de T_d estimées par le modèle 1 sous un mélange de 96 kPa de CO_2 et 5 kPa de H_2O sont très proches des températures de décomposition estimée sous 96 kPa de CO_2 par le modèle de J-P. Lafon (0,4% d'erreur relative). Ceci peut s'expliquer par une influence négligeable de la pression partielle en H_2O sur la stabilité thermique des C_bHA aux fortes pressions partielles de CO_2 (Figure III-23). Le modèle 1 fournit donc, lui aussi, une évaluation de T_d supérieure de 500 par rapport à la valeur de T_d identifiée expérimentalement.

Le modèle 1 est validé uniquement pour les atmosphères contenant de très faibles pressions partielles en H_2O. Bien que ce modèle démontre un abaissement de T_d avec la pression partielle en H_2O, il ne rend pas compte de l'ampleur de cet abaissement. Un second modèle de décomposition thermique des C_bHA est donc mis en place (modèle 2) pour mieux décrire la réalité expérimentale.

III.2.3.3 Modèle 2

Dans le modèle 1, l'influence de la pression partielle en H_2O sur la stabilité thermique des C_bHA est retranscrite à travers la prise en compte des évolutions de la composition des sites A. Les échanges ioniques entre les sites A des C_bHA et l'atmosphère sont décrits de la même façon que pour l'HA. Cependant, aucune donnée expérimentale répertoriée dans la littérature ne permet de valider cette description. Celle-ci peut donc être à l'origine des incohérences observées entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle 1.

a. Etude des échanges ioniques pour une C_bHA

Une étude des échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et l'atmosphère est mise en place pour évaluer si la présence d'ions carbonate en sites B modifie la capacité de la poudre à réagir avec son atmosphère. Plus précisément, les comportements thermiques de l'HA et de différentes C_bHA sous atmosphère riche en CO_2 sont comparés. L'objectif est de déterminer si les valeurs des constantes $K°_1$ et $K°_2$ sont valables pour décrire les échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et l'atmosphère.

Le protocole expérimental mis en place en ATG pour l'étude des échanges ioniques entre les sites A de l'HA et l'atmosphère (voir secton II.2) a été réutilisé pour les échantillons $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$ et $C_{0,8}HA$. Ces poudres ont donc été traitées thermiquement dans le four SETSYS à 950 °C pendant 5 h sous CO_2 sec. Ces C_bHA sont stables à 950 °C sous une telle atmosphère (cf. section III.2.2.2). Un prétraitement à 500 °C pendant 5 h sous He est imposé pour éliminer un maximum de pollutions. Suite à cela, l'atmosphère du four est renouvelée par mise au vide (10^{-4} kPa) puis injection de CO_2 jusqu'à remplir totalement l'enceinte du four. Une rampe en température à 30 °C/min de 50 °C à 950 °C est ensuite imposée, suivi du palier isotherme à 950 °C pendant 5 h.

Le signal TG enregistré au cours de la phase sous He est identique pour les trois poudres (Figure III-25-A) : rapide perte de masse pendant la rampe en température puis stabilisation du signal TG une fois le plateau à 500 °C atteint. Les poudres perdent environ 1 % de leur masse pendant cette opération. Cette perte de masse est attribuée à un départ de pollution (*e.g.*, substances atmosphériques adsorbées, résidus organique de broyage ou eau de structure). Aucune perte de masse importante pouvant indiquer une éventuelle décomposition des échantillons n'apparaît. Les échantillons sont donc considérés comme monophasiques en début de traitement thermique sous CO_2 sec.

Sous CO_2 sec, en régime non isotherme, $C_{0,2}HA$ et $C_{0,4}HA$ enregistrent une forte perte de masse jusqu'à 770°C, puis une prise de masse qui se poursuit jusqu'à l'arrivée en régime isotherme à 950 °C. La courbe TG de $C_{0,8}HA$ indique quant à elle une perte de masse de l'ambiante jusqu'à 380 °C avant

d'enregistrer une prise de masse de +0,12 %. La valeur du signal TG est ensuite stable jusqu'à 800 °C, puis l'échantillon reperd en masse jusqu'au changement de régime à 950 °C. En régime, le comportement thermique des trois C_bHA est identique (Figure III-25-B). Globalement, les courbes TG indiquent une prise de masse qui décélère progressivement jusqu'à ce que le signal TG atteigne une valeur de stabilisation après 200 min en conditions isothermes à 950 °C. Cette stabilisation du signal TG indique une variation de masse totale de +0,93%, +0,51 % et -0,22% pour $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$ et $C_{0,8}HA$ respectivement au cours du traitement thermique sous CO_2 sec.

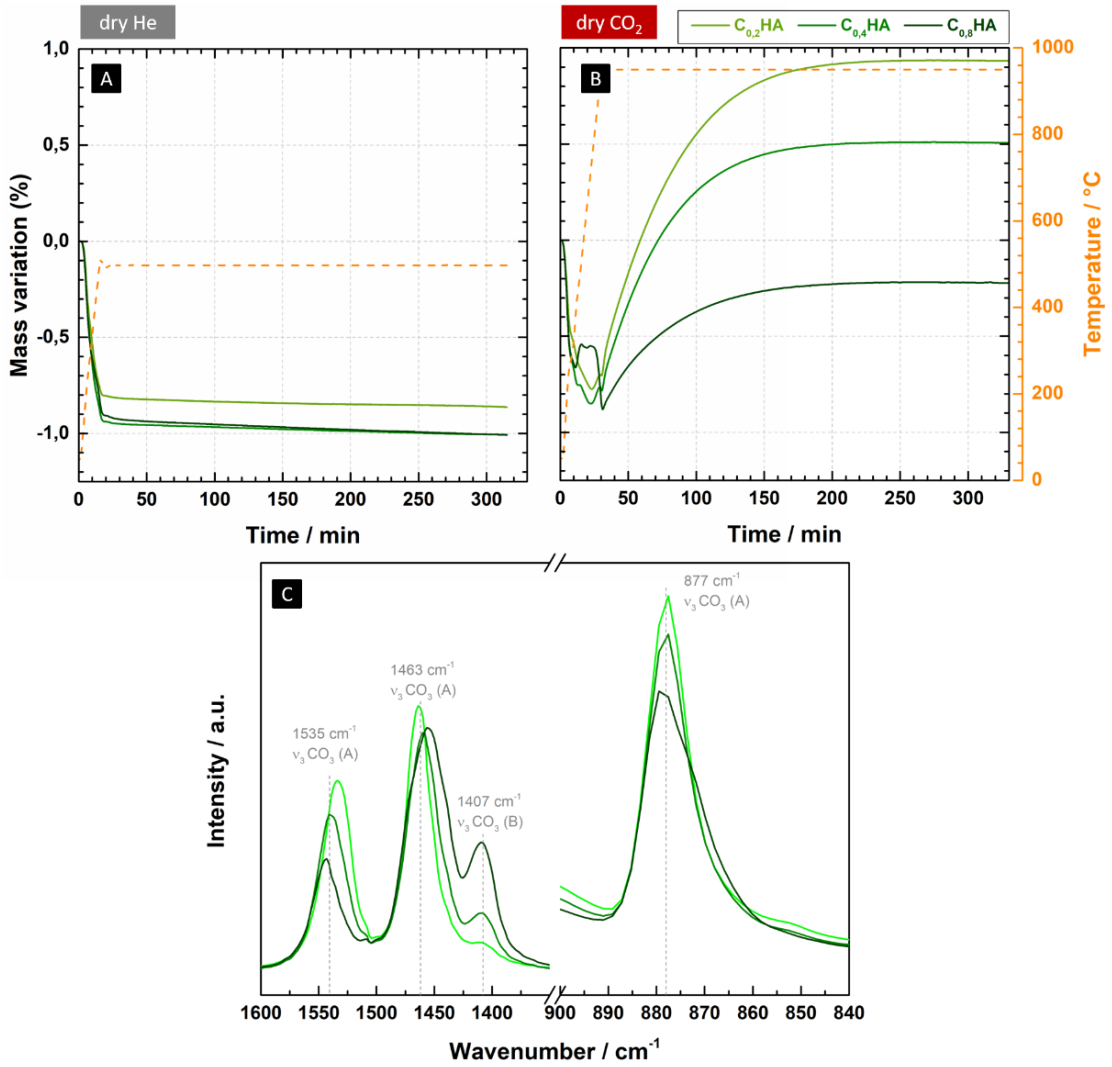


Figure III-25 : Etude des échanges ioniques entre les sites A des C_bHA et l'atmosphère de traitement thermique à 950 °C. (A) ATG enregistrées pendant le prétraitement thermique à 500 °C pendant 5 h sous He sec. (B) ATG à 950 °C pendant 5 h sous CO_2 sec. Les signaux TG sont tarés en début de rampe de montée en température. (C) Spectres IR des poudres après traitement thermique sous CO_2 sec. Domaines spectraux 1600 - 1350 cm^{-1} (υ_3) et 900 – 850 cm^{-1} (υ_2) spécifiques aux vibrations des ions carbonate en sites A et B.

La perte de masse observée en régime non-isotherme pour $C_{0,2}HA$ et $C_{0,4}HA$ est attribuée au départ des espèces nitrées résiduelles. Celles-ci sont totalement éliminées à partir de 800 °C (Annexe A4). Au-delà de cette température, la prise de masse de $C_{0,2}HA$ et $C_{0,4}HA$ est attribuée à la carbonatation des sites A, matérialisée par l'apparition de bandes IR qui leur sont caractéristiques dans les domaines spectraux 1600 – 1350 cm^{-1} (υ_3) et 900 – 850 cm^{-1} (υ_2) (Figure III-25-C). Les variations de masse dues

aux échanges ioniques entre les sites A de ces échantillons et l'atmosphère sont donc calculées à partir de 800 °C (Tableau III-10).

Le départ des résidus nitrés explique la première perte de masse de $C_{0,8}HA$, mais un autre phénomène thermique entre en jeu dès 380 °C. Les évolutions de masse observées suggèrent la présence d'une phase secondaire CaO : sous une pression partielle de 101 kPa de CO_2, CaO se transforme en $CaCO_3$ dès 400 °C (prise de masse) ; à partir de 800 °C, $CaCO_3$ se décarbonate pour se transformer en CaO (perte de masse) ; cette transformation est totale à 900 °C [226]. Au-delà de 950 °C, seule la phase $C_{0,8}HA$ est susceptible de réagir avec l'atmosphère, ce qui explique que l'échantillon retrouve un comportement similaire aux autres C_bHA. La présence de CaO est confirmée par la déformation du massif de bandes IR compris entre 900 et 850 cm^{-1} (υ_2) après traitement thermique sous CO_2 sec (Figure III-25-C). Par conséquent, malgré une caractérisation fine des poudres en amont de ce travail, la pureté de $C_{0,8}HA$ est remise en question[8]. Il s'agirait en réalité d'une C_bHA dont la quantité d'ions carbonate en sites b est inférieure à 0,8[9].

La prise de masse enregistrée en conditions isothermes est donc attribuée en intégralité à la carbonatation des sites A (Figure III-25-C). Les variations de masse dues aux échanges ioniques entre les sites A et l'atmosphère sont donc calculées à partir de 950 °C pour $C_{0,8}HA$ (Tableau III-10).

Echantillon	Prise de masse expérimentale	Composition des sites A à l'équilibre	Prise de masse théorique	Erreur relative
$C_{0,2}HA$	+ 1,72%	$(OH_{OH}^{\times})_{0,37}(O'_{OH})_{0,02}(CO_3{}'_{OH})_{0,69}(V_{OH}^{\circ})_{0,97}$	+ 1,77%	3%
$C_{0,4}HA$	+ 1,37%	$(OH_{OH}^{\times})_{0,37}(O'_{OH})_{0,02}(CO_3{}'_{OH})_{0,60}(V_{OH}^{\circ})_{1,02}$	+ 1,56%	14%
$C_{0,8}HA$	+ 0,66%	$(OH_{OH}^{\times})_{0,34}(O'_{OH})_{0,01}(CO_3{}'_{OH})_{0,42}(V_{OH}^{\circ})_{1,23}$	+ 1,14%	73%

Tableau III-10 : Confrontation de la réalité expérimentale et du modèle 1. Prise de masse expérimentale et théorique liée aux échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et une atmosphère composée de 101,28 kPa de CO_2 et 0,02 kPa de H_2O à 950 °C. La prise de masse théorique est calculée à partir de la composition de la $C_{a/b}O_xHA$ à l'équilibre thermodynamique dans les conditions expérimentales appliquées, d'après le modèle 1, en supposant qu'aucune décomposition n'est intervenue au cours du traitement thermique.

En s'inspirant des résultats issus de l'étude réalisée sur l'HA (cf. section II.3), la stabilisation du signal TG en fin de plateau isotherme est associée à un état d'équilibre thermodynamique. La composition des échantillons est alors conditionnée par les conditions expérimentales appliquées (T, P_{CO_2}, P_{H_2O}). Supposons que la description des échanges ioniques proposée dans le modèle 1 soit fidèle à la réalité. Il est donc possible de calculer la composition théorique de chaque échantillon à l'équilibre thermodynamique dans nos conditions expérimentales à partir du modèle 1. Ces compositions de sites A sont répertoriées dans le Tableau III-10. La prise de masse théorique $\Delta m^{théo}$ liée à l'évolution de la composition des sites A des C_bHA jusqu'à l'équilibre thermodynamique peut ensuite être calculée

[8] L'ATG et la spectroscopie IR apparaissent donc comme les méthodes les plus sensibles pour détecter la présence d'une phase secondaire du type CaO dans un mélange apatitique. L'ATG s'avère plus commode : moins chronophage et énergivore que la spectroscopie IR qui nécessite de réaliser de nombreuses calcinations. Cependant, dans le cas de l'ATG, la détection de CaO nécessite une rampe en température rapide (30 °C/min). Dans le cas d'une rampe en température lente (2 °C/min), les variations de masse liées au cycle de carbonatation/décarbonatation de CaO sont masquées par les variations de masse de la phase apatitique (**Figure III-17**).

[9] La quantité exacte d'ions carbonate en sites B dans la poudre $C_{0,8}HA$ n'a pas été déterminée expérimentalement par la suite.

d'après (eq.III.62), avec $M_{C_{a/b}O_xHA}{}^{théo}$ la masse molaire du composé à l'équilibre et M_{C_bHA} la masse molaire initiale du composé.

$$\text{(eq.III.62)} \qquad \Delta m^{théo} = \frac{M_{C_{a/b}O_xHA}{}^{théo} - M_{C_bHA}}{M_{C_bHA}}$$

De façon surprenante, la composition à l'équilibre thermodynamique pour $C_{0,4}HA$ et $C_{0,8}HA$ présente plus d'une lacune en sites A. Ce résultat traduit que, statistiquement, parmi toutes les mailles cristallines composant ces deux matériaux, il existe des mailles cristallines avec deux lacunes en sites A, donc dépourvues de sa structure apatitique. L'évolution de la prise de masse expérimentale avec la quantité d'ions carbonate en sites B est cohérente avec l'évolution théorique (décroissance avec la quantité d'ions carbonate en sites B, Figure III-26). Cependant, l'erreur relative entre la prise de masse expérimentale et la prise de masse théorique est importante, notamment pour $C_{0,8}HA$ (73%). Cet écart peut provenir (i) d'une mauvaise détermination des variations de masse dues aux échanges ioniques avec l'atmosphère (due à une mauvaise identification du début de ces échanges ioniques) ou (ii) de la méconnaissance de la quantité d'ions carbonate en sites B exacte dans chaque poudre. Toutefois, la présence de CaO dans la poudre $C_{0,8}HA$ ne permet pas d'expliquer cette différence. Au contraire, celle-ci occasionnant une sous-stœchiométrie d'ions carbonate en sites B par rapport aux 0,8 prévus, l'erreur entre la prise de masse expérimentale et sa valeur théorique est en réalité plus importante que celle indiquée dans le Tableau III-10 pour cet échantillon (Figure III-26, flèche rouge).

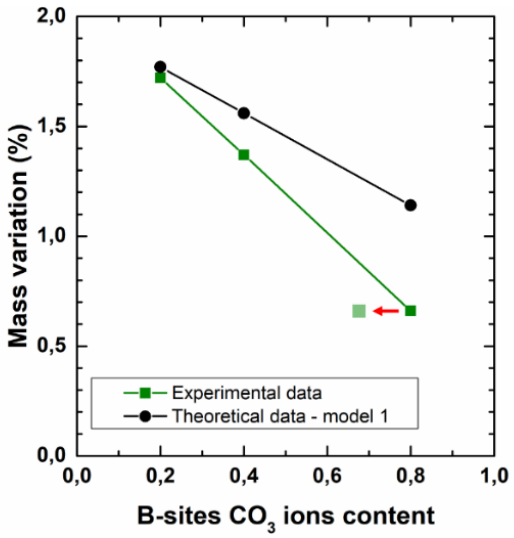


Figure III-26 : Evolution des prises de masse expérimentales (**vert**) et prédites par le modèle 1 (**noire**) avec la quantité d'ions carbonate en sites B. ➲ Prise en compte de la sous-stœchiométrie en ions carbonate en sites B causée par la présence de CaO dans $C_{0,8}HA$

Ces observations suggèrent que le modèle 1 ne permet pas de représenter fidèlement les échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et l'atmosphère de traitement thermique. La limite de stabilité thermique des C_bHA, calculée par ce modèle 1, ne peut donc pas fournir de résultats cohérents. Un nouveau modèle permettant de mieux décrire ces échanges ioniques dans le cas d'une C_bHA est donc proposé dans la suite.

b. Modélisation des échanges ioniques pour une C_bHA

Proposition de représentation des sites A d'une C_bHA

Une C_bHA est traditionnellement représentée par la formule chimique $Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b}$. Cette formule correspond à une composition moyenne sur l'ensemble du matériau. Elle reflète une réalité statistique et non une réalité locale.

Représentons une C_bHA comme un assemblage idéal de mailles cristallines élémentaires (Figure III-27). Une maille réelle ne peut pas contenir une fraction non entière d'ions carbonate en sites B. Par ailleurs, compte tenu des compensations de charges qu'impliquent la substitution d'un ion bivalent CO_3^{2-} en place d'un ion trivalent PO_4^{3-} (création de lacunes en sites Ca et en sites A), il est impossible d'avoir plus d'un ion carbonate en sites B ; à partir de deux ions carbonate en sites B, les sites A sont vides : la maille perd sa structure apatitique.

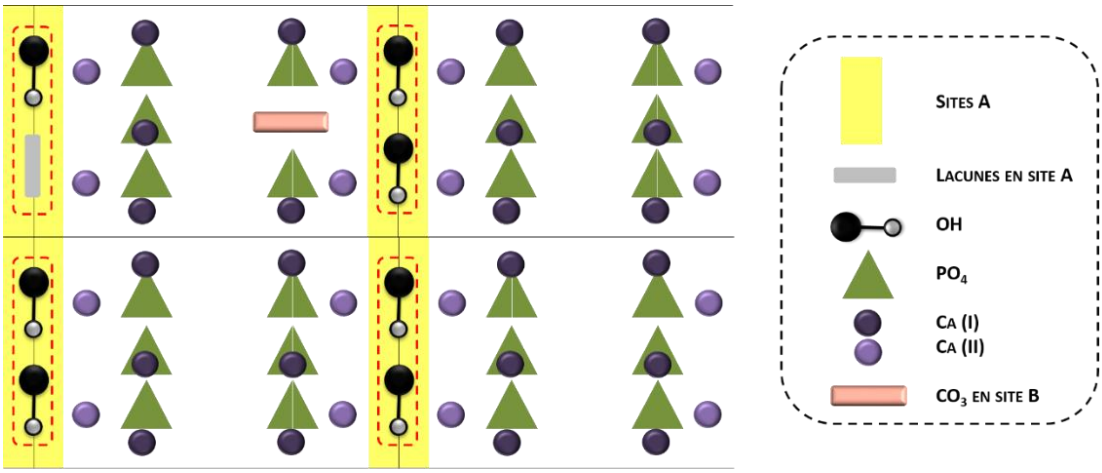


Figure III-27 : Représentation schématique d'une $C_{0,25}HA$. Assemblage de 3 mailles cristallines de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ et de 1 maille de $Ca_9(PO_4)_5(OH)$. Cet assemblage représente le motif de base à multiplier indéfiniment pour obtenir le matériau massif.

Il existe donc deux types de mailles élémentaires :

- celles contenant 1 ion carbonate en sites B, dont la formule exacte est $Ca_9(PO_4)_5(CO_3)(OH)$ (notée C_1HA dans la suite)
- celles ne contenant aucun ion carbonate en sites B, correspondant à une maille d'HA

La proportion de maille élémentaire de chaque type (contenant 0 ou 1 ion carbonate en sites B) dans le matériau C_bHA macroscopique est ajustée de sorte à obtenir une composition chimique globale correspondant à la formule $Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b}$. La fraction molaire en maille élémentaire correspondant à C_1HA et à HA est donc b et $(1-b)$ respectivement pour une C_bHA (eq.III.63).

(eq.III.63) $$Ca_{10-b}(PO_4)_{6-b}(CO_3)_b(OH)_{2-b}{}^{(s)} = (1-b)Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2{}^{(s)} + b\,Ca_9(PO_4)_5(CO_3)(OH)^{(s)}$$

Cette représentation des C_bHA suggère qu'il est impossible d'élaborer des C_bHA avec $b \geq 1$ monophasiques, ce qui s'oppose à ce que nombre d'auteurs énoncent [106,188,218,219,221].

Chaque maille élémentaire possède deux sites A. Dans le cas de la maille élémentaire correspondant à HA, un groupement OH occupe chaque site A. Pour la maille élémentaire correspondant à C_1HA, un groupement OH occupe un site A et une lacune l'autre. Supposons que les deux sites A d'une maille élémentaire ne soient pas indépendants et qu'il s'agisse d'une **paire inséparable de deux éléments individuels**. Supposons de plus que chaque paire est propre à une maille élémentaire.

Dans le cas d'une C_bHA, deux paires sont possibles : $(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}\ ;\ \mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times})$ ou $\left(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}\ ;\ \mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}\right)$:

- La paire $(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}\ ;\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times})$ se retrouve dans la maille cristalline correspondant à HA. La quantité de paire $(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}\ ;\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times})$ en sites A de C_bHA est donc égale à $(1-\mathrm{b})$.
- La paire $\left(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times};\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}\right)$ se retrouve dans la maille cristalline correspondant à C_1HA. La quantité de paire $\left(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times};\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}\right)$ en sites A de C_bHA est donc égale à b.

<u>Proposition de représentation des sites A d'une $C_{a/b}O_xHA$</u>

Les sites A d'une $C_{a/b}O_xHA$ sont occupés par des éléments structurels individuels : $\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}$, $\mathrm{CO_3}'_{\mathrm{OH}}$, $\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}$ et $\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}$. Les éléments $\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}$ et $\mathrm{CO_3}'_{\mathrm{OH}}$ apparaissent suite à une déshydratation et une carbonatation des sites A respectivement.

La déshydratation des sites A nécessite que 2 éléments individuels $\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}$ réagissent entre eux pour libérer de la vapeur d'eau (eq.III.64), en laissant place aux éléments individuels $\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}$ et $\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}$. La déshydratation des sites A peut alors se réinterpréter comme une transformation de la paire de sites A $(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}\ ;\ \mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times})$ en paire de sites A $(\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}\ ;\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ})$.

(eq.III.64) $$(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}\ ;\ \mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}) = (\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}\ ;\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}) + \mathrm{H_2O}^{(g)}$$

De la même façon, la carbonatation des sites A requiert 2 éléments individuels $\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}$, soit pour créer des $\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}$ en amont de la carbonatation (eq.III.65), soit pour réagir directement avec le CO_2 gazeux (eq.III.66). La carbonatation des sites A produit au final une paire de sites A $(\mathrm{CO_3}'_{\mathrm{OH}}\ ;\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ})$.

(eq.III.65) $$(\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}\ ;\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}) + \mathrm{CO_2}^{(g)} = (\mathrm{CO_3}'_{\mathrm{OH}}\ ;\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ})$$

(eq.III.66) $$(\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}\ ;\ \mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}) + \mathrm{CO_2}^{(g)} = (\mathrm{CO_3}'_{\mathrm{OH}}\ ;\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}) + \mathrm{H_2O}^{(g)}$$

Il est important de noter que les équations (eq.III.64), (eq.III.65), (eq.III.66) sont uniquement une représentation schématique des échanges ioniques. Cette écriture ne permet pas d'écrire la loi d'action de masse.

Avec cette représentation, les échanges ioniques sont impossibles si ceux-ci ne possèdent qu'un unique élément $\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}$ accompagné d'un élément $\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}$. Autrement dit, partant d'une C_bHA, seules les mailles cristallines correspondant à HA peuvent voir la composition de leurs sites A évoluer via des échanges avec l'atmosphère. Au contraire, la composition des sites A des mailles cristallines correspondant à C_1HA est fixe.

Les sites A d'une $C_{a/b}O_xHA$ peuvent donc se représenter comme des associations par paire d'éléments individuels, de la même façon que les sites A d'une C_bHA. Ces associations définissent des paires qui peuvent être **réactives** ou **non réactives**. Tous les éléments pris individuellement (*i.e.* $\mathrm{OH}_{\mathrm{OH}}^{\times}$, $\mathrm{V}_{\mathrm{OH}}^{\circ}$, $\mathrm{O}'_{\mathrm{OH}}$, $\mathrm{CO_3}'_{\mathrm{OH}}$) peuvent potentiellement être réactifs, sous réserve qu'ils soient associés correctement entre eux pour former une paire réactive (Tableau III-11).

Paires	Réactivité
$(OH_{OH}^{\times}\,;V_{OH}^{\circ})$	Non réactif
$(OH_{OH}^{\times}\,;OH_{OH}^{\times})$	Réactif
$(O'_{OH}\,;V_{OH}^{\circ})$	Réactif
$(CO_3{}'_{OH}\,;V_{OH}^{\circ})$	Réactif

Tableau III-11 : Définition des paires de sites A possibles dans le cas d'une $C_{a/b}O_xHA$ et leur réactivité.

Par extension, la réactivité d'un élément individuel est fonction du type de maille élémentaire dans lequel il s'insère. **Les éléments non réactifs se retrouvent dans une maille élémentaire correspondant à C_1HA.** La quantité d'éléments non réactifs en sites A de $C_{a/b}O_xHA$ est égale à la fraction molaire en maille élémentaire de C_1HA (b). Autrement dit, la quantité d'éléments non réactifs en sites A de $C_{a/b}O_xHA$ est égale à la quantité d'ions carbonate en sites B. Réciproquement, les éléments réactifs se retrouvent dans une maille élémentaire correspondant à HA. La quantité d'éléments réactifs en sites A de $C_{a/b}O_xHA$ est égale à $(1-b)$. Ce modèle implique que la mobilité des éléments individuels ne s'effectue pas indépendamment de leur paire. La diffusion des espèces ioniques est donc restreinte par ce modèle.

<u>Traduction mathématique de l'existence de paires réactives / non-réactives</u> (R / NR)

Mathématiquement, le modèle de sites A occupés par des paires R et des paires NR se traduit par les équations suivantes.

- La fraction molaire de lacunes en sites A d'une C_bHA se décompose en 2 termes : la fraction molaire des lacunes R et la fraction molaire des lacunes NR.

(eq.III.67) $$X_{V_{OH}^{\circ}}^{total} = X_{V_{OH}^{\circ}}^{R} + X_{V_{OH}^{\circ}}^{NR}$$

- De la même façon, la fraction molaire en ions hydroxyde en sites A d'une C_bHA se décompose en 2 termes : un terme R et un terme NR.

(eq.III.68) $$X_{OH_{OH}^{\times}}^{total} = X_{OH_{OH}^{\times}}^{R} + X_{OH_{OH}^{\times}}^{NR}$$

- La quantité de termes NR dans la solution solide idéale est égale à la quantité d'ions carbonate en sites B. Autrement dit, les fractions molaires des termes NR sont définies par (eq.III.69) et (eq.III.70).

(eq.III.69) $$3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = X_{OH_{OH}^{\times}}^{NR}$$

(eq.III.70) $$3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = X_{V_{OH}^{\circ}}^{NR}$$

Les éléments individuels O'_{OH} et $CO_3{}'_{OH}$ sont toujours réactifs car se présentent uniquement en association avec une lacune (Tableau III-11). Considérons alors une C_bHA traitée thermiquement en conditions isothermes à la température T sous une atmosphère (P_{CO_2}, P_{H_2O}) donnée. De façon générale, il s'agit d'une $C_{a/b}O_xHA$ dont la composition des sites A est désormais décrite par (eq.III.71).

(eq.III.71) $$(OH_{OH}^{\times}{}^{R})_{2-2b-2a-2x}(CO_3{}'_{OH}{}^{R})_a(O'_{OH}{}^{R})_x(V_{OH}^{\circ}{}^{R})_{x+a}(OH_{OH}^{\times}{}^{NR})_b(V_{OH}^{\circ}{}^{NR})_b$$

Elle est donc définie par 6 éléments structurels différents : ${OH_{OH}^{\times}}^{NR}$; ${OH_{OH}^{\times}}^{R}$; ${CO_3'_{OH}}^{R}$; ${O'_{OH}}^{R}$; ${V_{OH}^{\circ}}^{NR}$ et ${V_{OH}^{\circ}}^{R}$. A l'équilibre, la fraction molaire de chaque élément est définie par les six équations suivantes.

(i) <u>Le bilan de matière en sites A</u>

(eq.III.72) $$X^{R}_{O'_{OH}} + X^{R}_{CO_3'_{OH}} + X^{R}_{V^{\circ}_{OH}} + X^{NR}_{V^{\circ}_{OH}} + X^{R}_{OH^{\times}_{OH}} + X^{NR}_{OH^{\times}_{OH}} = 1$$

(ii) <u>La condition d'électroneutralité</u>

Par définition, la condition d'électroneutralité de la $C_{a/b}O_xHA$ s'écrit (eq.III.73):

(eq.III.73) $$[{O'_{OH}}^{R}] + [{CO_3'_{OH}}^{R}] + [V''_{Ca}] = [X^{total}_{V^{\circ}_{OH}}] + [{CO_3^{\circ}}_{PO_4}]$$

et correspond à (eq.III.74).

(eq.III.74) $$X^{R}_{O'_{OH}} + X^{R}_{CO_3'_{OH}} + 10X_{V''_{Ca}} = X^{R}_{V^{\circ}_{OH}} + X^{NR}_{V^{\circ}_{OH}} + 3X_{{CO_3^{\circ}}_{PO_4}}$$

(iii) <u>L'équilibre de déshydratation des sites A</u>

La déshydratation des sites A ne porte que sur les paires réactives (eq.III.75).

(eq.III.75) $$2\ {OH_{OH}^{\times}}^{R} = {O'_{OH}}^{R} + {V_{OH}^{\circ}}^{R} + H_2O^{(g)}$$

Les paires réactives étant considérées dans un environnement chimique similaire à l'HA, la constante d'équilibre $K°_1$ est valable et s'exprime en fonction des fractions molaires des différentes entités chimiques en sites A suivant (eq.III.76).

(eq.III.76) $$K°_1 = \frac{(X^{R}_{V^{\circ}_{OH}})(X^{R}_{O'_{OH}})P_{H_2O}}{(X^{R}_{OH^{\times}_{OH}})^2} = (1{,}6.10^6)\ e^{\frac{-251.10^3}{RT}}$$

(iv) <u>L'équilibre de carbonatation des sites A</u>

L'équilibre traduisant la carbonatation des sites A par réaction entre le CO_2 gazeux et les ions oxygène reste inchangé (eq.III.77).

(eq.III.77) $$CO_2^{(g)} + {O'_{OH}}^{R} = {CO_3'_{OH}}^{R}$$

De la même façon que pour l'équilibre de déshydratation des sites A, la constante d'équilibre $K°_2$ est valable et s'exprime en fonction des fractions molaires des différentes entités chimiques en sites A (eq.III.78) [10].

(eq.III.78) $$K°_2 = \frac{X^{R}_{CO_3'_{OH}}}{(X^{R}_{O'_{OH}})\ P_{CO_2}} = (3{,}8.10^{-8})\ e^{\frac{208\ 10^3}{RT}}$$

[10] La substitution d'ions hydroxyde par des ions carbonate s'écrit désormais : $CO_2^{(g)} + 2\ {OH_{OH}^{\times}}^{R} = {CO_3'_{OH}}^{R} + {V_{OH}^{\circ}}^{R} + H_2O^{(g)}$
La constante liée à cet équilibre s'écrit alors

$$K°'_2 = \frac{(X^{R}_{V^{\circ}_{OH}})(X^{R}_{CO_3'_{OH}})P_{H_2O}}{(X^{R}_{OH^{\times}_{OH}})^2\ P_{CO_2}}$$

La relation de proportionnalité entre $K°_2$ et $K°'_2$ ($K°_2 = {K°_2}'/K°_1$) reste valable.

(v)-(vi) La relation entre espèces non réactives en sites A et quantité d'ions carbonate en sites B

(eq.III.79) $$3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = X^{NR}_{OH^{\times}_{OH}}$$

(eq.III.80) $$3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = X^{NR}_{V^{\circ}_{OH}}$$

Validation du modèle de paires réactives et non-réactives

La validation du modèle d'échanges ioniques pour une $C_{a/b}O_xHA$ s'effectue par confrontation avec les données expérimentales acquises en conditions isothermes à 950 °C sous CO_2 sec. La composition des sites A à l'équilibre thermodynamique dans les conditions expérimentales appliquées est déterminée par résolution du système défini par les six équations renseignées ci-dessus. La prise de masse théorique pour chaque C_bHA pour atteindre cette composition est ensuite calculée et comparée à la prise de masse expérimentale. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau III-12.

Echantillon	Prise de masse expérimentale	Composition des sites A à l'équilibre	Prise de masse théorique	Erreur relative
$C_{0,2}HA$	+ 1,72%	$(OH^{\times}_{OH})_{0,41}(O'_{OH})_{0,01}(CO_3{}'_{OH})_{0,69}(V^{\circ}_{OH})_{0,90}$	+ 1,79%	4%
$C_{0,4}HA$	+ 1,37%	$(OH^{\times}_{OH})_{0,56}(O'_{OH})_{0,01}(CO_3{}'_{OH})_{0,51}(V^{\circ}_{OH})_{0,92}$	+ 1,37%	0%
$C_{0,8}HA$	+ 0,66%	$(OH^{\times}_{OH})_{0,85}(O'_{OH})_{0,01}(CO_3{}'_{OH})_{0,17}(V^{\circ}_{OH})_{0,97}$	+ 0,47%	29%

Tableau III-12 : Confrontation de la réalité expérimentale et du modèle 2. Prise de masse expérimentale et théorique liée aux échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et une atmosphère composée de 101,28 kPa de CO_2 et 0,02 kPa de H_2O à 950 °C. La prise de masse théorique est calculée à partir de la composition de la $C_{a/b}O_xHA$ à l'équilibre thermodynamique dans les conditions expérimentales appliquées, d'après le modèle 2, en supposant qu'aucune décomposition ne soit intervenue au cours du traitement thermique.

Le modèle de paires R/NR fournit des compositions de sites A à l'équilibre thermodynamique possédant une quantité de lacunes inférieure à 1 quelle que soit la quantité d'ions carbonate en sites B. Par construction du modèle, ce résultat est valable quelles que soient les conditions expérimentales testées.

Le modèle délivre également une prise de masse théorique plus proche des valeurs expérimentales que le modèle précédent. L'évolution de la prise de masse expérimentale avec la quantité d'ions carbonate en sites B concorde avec celle fournie par le modèle de paires R/NR (Figure III-28). La prise en compte de la présence de CaO dans $C_{0,8}HA$ contribue à diminuer l'erreur relative entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Sur la base de ces éléments, ce nouveau modèle d'échanges ioniques entre les sites A d'une C_bHA et l'atmosphère est validé. Celui-ci est mis à profit dans la suite pour modéliser la décomposition thermique des C_bHA.

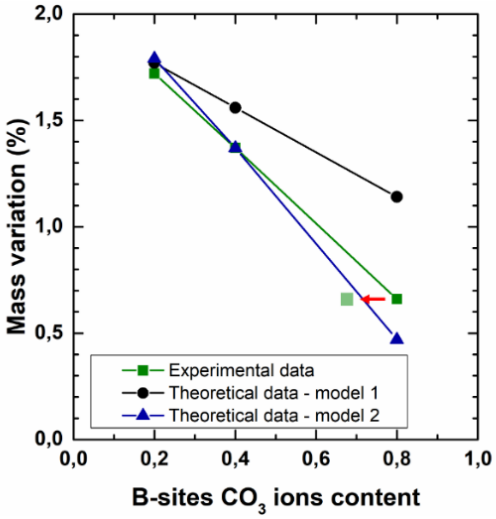


Figure III-28 : Evolution des prises de masse expérimentales (**vert**) et prédites par les modèles (**noire**, modèle 1, et **bleu**, modèle 2) avec la quantité d'ions carbonate en sites B. ➲ Prise en compte de la sous-stœchiométrie d'ions carbonate en sites B causée par la présence de CaO dans $C_{0,8}HA$

c. Définition et modélisation du système d'étude

La composition globale d'une $C_{a/b}O_xHA$ à l'équilibre thermodynamique dans des conditions expérimentales données (T, P_{CO_2}, P_{H_2O}) est désormais donnée par (eq.III.81).

(eq.III.81) $$(Ca_{Ca}^{\times})_{10-b}(V_{Ca}'')_b(PO_{4\,PO_4}^{\times})_{6-b}(CO_{3\,PO_4}^{\circ})_b(OH_{OH}^{\times\ R})_{2-2b-2x-2a}(O_{OH}')_x(CO_{3\,OH}')_a(V_{OH}^{\circ\ R})_{a+x}(OH_{OH}^{\times\ NR})_b(V_{OH}^{\circ\ NR})_b$$

Elle est donc définie par dix éléments structurels différents : $Ca_{Ca}^{\times}$; V_{Ca}'' ; $PO_{4\,PO_4}^{\times}$; $CO_{3\,PO_4}^{\circ}$; $OH_{OH}^{\times\ R}$; $O_{OH}'^{\ R}$; $CO_{3\,OH}'^{\ R}$; $V_{OH}^{\circ\ R}$; $OH_{OH}^{\times\ NR}$; $V_{OH}^{\circ\ NR}$. Les fractions molaires de ces dix éléments sont imposées, à l'équilibre thermodynamique, par les relations renseignées dans la suite.

(i) <u>Le bilan de matière en sites Ca</u> (inchangé par rapport au modèle 1)

(eq.III.82) $$X_{Ca_{Ca}^{\times}} + X_{V_{Ca}''} = 1$$

(ii) <u>Le bilan de matière en sites B</u> (inchangé par rapport au modèle 1)

(eq.III.83) $$X_{PO_{4\,PO_4}^{\times}} + X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}} = 1$$

(iii) <u>Le bilan de matière en sites A</u>

(eq.III.84) $$X_{O_{OH}'}^{R} + X_{CO_{3\,OH}'}^{R} + X_{V_{OH}^{\circ}}^{R} + X_{V_{OH}^{\circ}}^{NR} + X_{OH_{OH}^{\times}}^{R} + X_{OH_{OH}^{\times}}^{NR} = 1$$

(iv) <u>La compensation de charge imposée par la substitution d'un carbonate en sites B</u> (inchangé par rapport au modèle 1)

(eq.III.85) $$X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}} = \frac{5}{3} X_{V_{Ca}''}$$

(v) <u>La condition d'électroneutralité du composé</u>

(eq.III.86) $$X_{O_{OH}'}^{R} + X_{CO_{3\,OH}'}^{R} + 10X_{V_{Ca}''} = X_{V_{OH}^{\circ}}^{R} + X_{V_{OH}^{\circ}}^{NR} + 3X_{CO_{3\,PO_4}^{\circ}}$$

(vi)-(vii) La relation entre espèces non réactives en sites A et quantité d'ions carbonate en sites B

(eq.III.87) $$3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = X^{NR}_{OH^{\times}_{OH}}$$

(eq.III.88) $$3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = X^{NR}_{V^{\circ}_{OH}}$$

(viii)-(ix) Les équilibres de déshydratation et de carbonatation des sites A

(eq.III.89) $$K°_1 = \frac{(X^R_{V^{\circ}_{OH}})(X^R_{O'_{OH}})P_{H_2O}}{(X^R_{OH^{\times}_{OH}})^2} = (1{,}6.10^6)\, e^{\frac{-251.10^3}{RT}}$$

(eq.III.90) $$K°_2 = \frac{X^R_{CO_3{}'_{OH}}}{\left(X_{O'_{OH}}\right)P_{CO_2}} = (3{,}8.10^{-8})\, e^{\frac{208\ 10^3}{RT}}$$

(x) L'équilibre de décarbonatation des sites B

(eq.III.91) $$K°_d{}^{mdl2} = \frac{(X^{total}_{OH^{\times}_{OH}})^{\frac{2}{3}}}{\left(X_{Ca^{\times}_{Ca}}\right)^{\frac{2}{3}}(X_{V''_{Ca}})(X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}})(X^{total}_{V^{\circ}_{OH}})} \frac{P_{CO_2}}{P_{H_2O}{}^{\frac{1}{3}}}$$

La relation liant $K°_d$ aux fractions molaires en éléments structurels reste inchangée par rapport au modèle 1. Cependant les fractions molaires en ions hydroxyde et en lacunes en sites A ne sont plus régies par les mêmes équations Comme seules les paires réactives réagissent avec l'atmosphère, les fractions molaires totales en ions hydroxyde et en lacunes sont amenées à être différentes dans cette modélisation. Ainsi, la constante d'équilibre liée à la décarbonatation des sites B spécifique à ce modèle 2 doit être calculée. Son évolution avec la température s'obtient de la même façon que pour le modèle 1 (cf. section III.2.3.2a). Les valeurs numériques utilisées pour le calcul des jeux de données (T, $K°_d{}^{mdl2}$) sont renseignées dans le Tableau III-13. Les quantités totales d'ions hydroxyde sont ici supérieures à celles calculées avec le modèle 1 (Tableau III-9).

Echantillon	$T_d{}^{exp}$	$X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}}$	$X_{Ca^{\times}_{Ca}}$	$X_{V''_{Ca}}$	$X^{total}_{OH^{\times}_{OH}}$	$X^{total}_{V^{\circ}_{OH}}$	$K°_d{}^{mdl2}$
$C_{0,2}HA$	1192 °C	0,033	0,98	0,02	0,18	0,46	18356
$C_{0,4}HA$	1162 °C	0,067	0,96	0,04	0,27	0,47	5918
$C_{0,6}HA$	1111 °C	0,100	0,94	0,06	0,35	0,47	3145
$C_{0,8}HA$	1094 °C	0,133	0,92	0,08	0,43	0,49	1982

Tableau III-13 : Données expérimentales acquises dans le présent travail pour la détermination de la constante d'équilibre liée à la décarbonatation en sites B selon le modèle 2.

Les données acquises permettent de tracer un nouveau diagramme de Van't Hoff (Figure III-29) et d'identifier les nouvelles valeurs d'enthalpie libre standard (eq.III.92) et d'entropie libre standard (eq.III.93) liée à la décarbonatation des sites B dans le cadre du modèle 2.

(eq.III.92) $$\Delta_r H°_d{}^{mdl2} = 344 \pm 61\ kJ/mol$$

(eq.III.93) $$\Delta_r S°_d{}^{mdl2} = 315 \pm 43\ J/mol/K$$

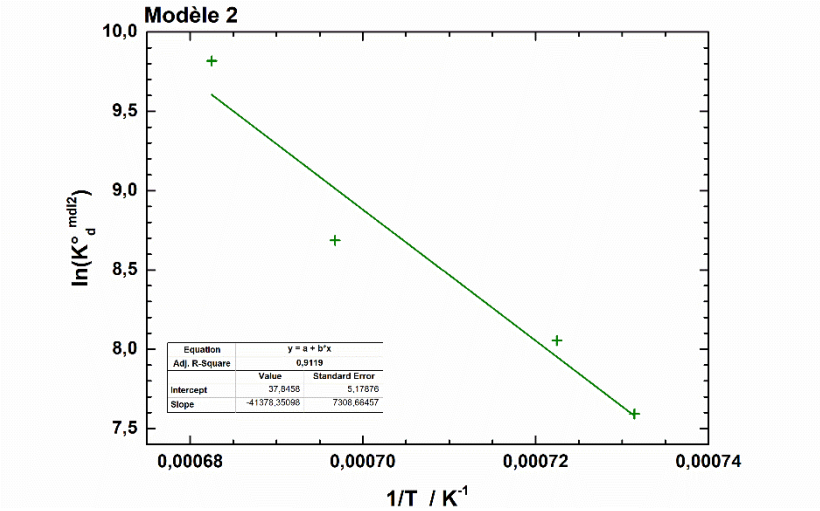


Figure III-29 : Evolution du logarithme de la constante d'équilibre de décarbonatation des sites B avec l'inverse de la température (modèle 2).

La loi d'évolution de la constante de décarbonatation des sites B avec la température pour ce modèle 2 est donc décrite par (eq.III.94).

$$\text{(eq.III.94)} \qquad K^{\circ}{}_{d}{}^{mdl2}(T) = e^{\frac{-344\,10^3}{RT}} e^{\frac{315}{R}}$$

d. Implémentation numérique

Le calcul de la limite de stabilité thermique d'une $C_{a/b}O_xHA$ en fonction de son atmosphère de traitement thermique est réalisé par résolution numérique du système d'équations défini par (eq.III.95), à l'aide de la méthode numérique présentée dans la section III.1.2.2b. L'erreur moyenne mesurée est de l'ordre de 8.10^{-3} pour chaque simulation. Autrement dit, le calcul converge pour toutes les conditions expérimentales testées.

$$\text{(eq.III.95)} \quad \begin{cases} \dfrac{(X^{R}_{V^{\circ}_{OH}})(X_{O'_{OH}})P_{H_2O}}{(X^{R}_{OH^{\times}_{OH}})^2} = (1{,}6.10^6)\, e^{\frac{-251.10^3}{RT}} \\ \dfrac{X_{CO_3{}'_{OH}}}{\left(X_{O'_{OH}}\right)P_{CO_2}} = (3{,}8.10^{-8})\, e^{\frac{208.10^3}{RT}} \\ \dfrac{(X^{total}_{OH^{\times}_{OH}})^{\frac{2}{3}}}{\left(X_{Ca^{\times}_{Ca}}\right)^{\frac{2}{3}}(X_{V''_{Ca}})(X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}})(X^{total}_{V^{\circ}_{OH}})\,P_{H_2O}^{\frac{1}{3}}}\dfrac{P_{CO_2}}{} = e^{\frac{-344\,10^3}{RT}} e^{\frac{315}{R}} \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3{}'_{OH}} + 10X_{V''_{Ca}} = X^{R}_{V^{\circ}_{OH}} + X^{NR}_{V^{\circ}_{OH}} + 3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} \\ X_{O'_{OH}} + X_{CO_3{}'_{OH}} + X^{R}_{V^{\circ}_{OH}} + X^{NR}_{V^{\circ}_{OH}} + X^{R}_{OH^{\times}_{OH}} + X^{NR}_{OH^{\times}_{OH}} = 1 \\ X_{Ca^{\times}_{Ca}} + X_{V''_{Ca}} = 1 \\ X_{PO_4{}^{\times}_{PO_4}} + X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = 1 \\ X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = \frac{5}{3}X_{V''_{Ca}} \\ 3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = X^{NR}_{OH^{\times}_{OH}} \\ 3X_{CO_3{}^{\circ}_{PO_4}} = X^{NR}_{V^{\circ}_{OH}} \end{cases}$$

Quelques résultats numériques sont présentés sur la Figure III-30 et sur la Figure III-31. Ces figures fournissent respectivement l'évolution de la température de décomposition (T_d) d'une C_bHA avec la composition de l'atmosphère (P_{CO_2}, P_{H_2O}) pour différentes quantités d'ions carbonate en sites B (b) et l'évolution de b à l'équilibre thermodynamique avec la composition de l'atmosphère (P_{CO_2}, P_{H_2O}) pour différentes températures. Ces résultats mettent en évidence les mêmes évolutions que celles observées avec le modèle 1 : (i) réduction du domaine de stabilité thermique avec l'augmentation de la quantité d'ions carbonate en sites B et (ii) augmentation avec la pression partielle en CO_2. Une réduction nette du domaine de stabilité avec l'augmentation de la pression partielle en H_2O est également observée, notamment pour les C_bHA dont la valeur de b est supérieure à 0,4.

Il est possible de noter qu'à 950 °C, sous une atmosphère riche en CO_2 (> 10 kPa) et pauvre en H_2O (< 15 kPa), l'apatite à l'équilibre thermodynamique possède plus d'un ion carbonate en sites B (Figure III-31). Ce résultat peut paraître contradictoire avec la manière dont a été construit le modèle 2. Cependant, il s'agit d'une solution mathématique qui, par conséquent, ne tient pas compte des limitations physiques[11].

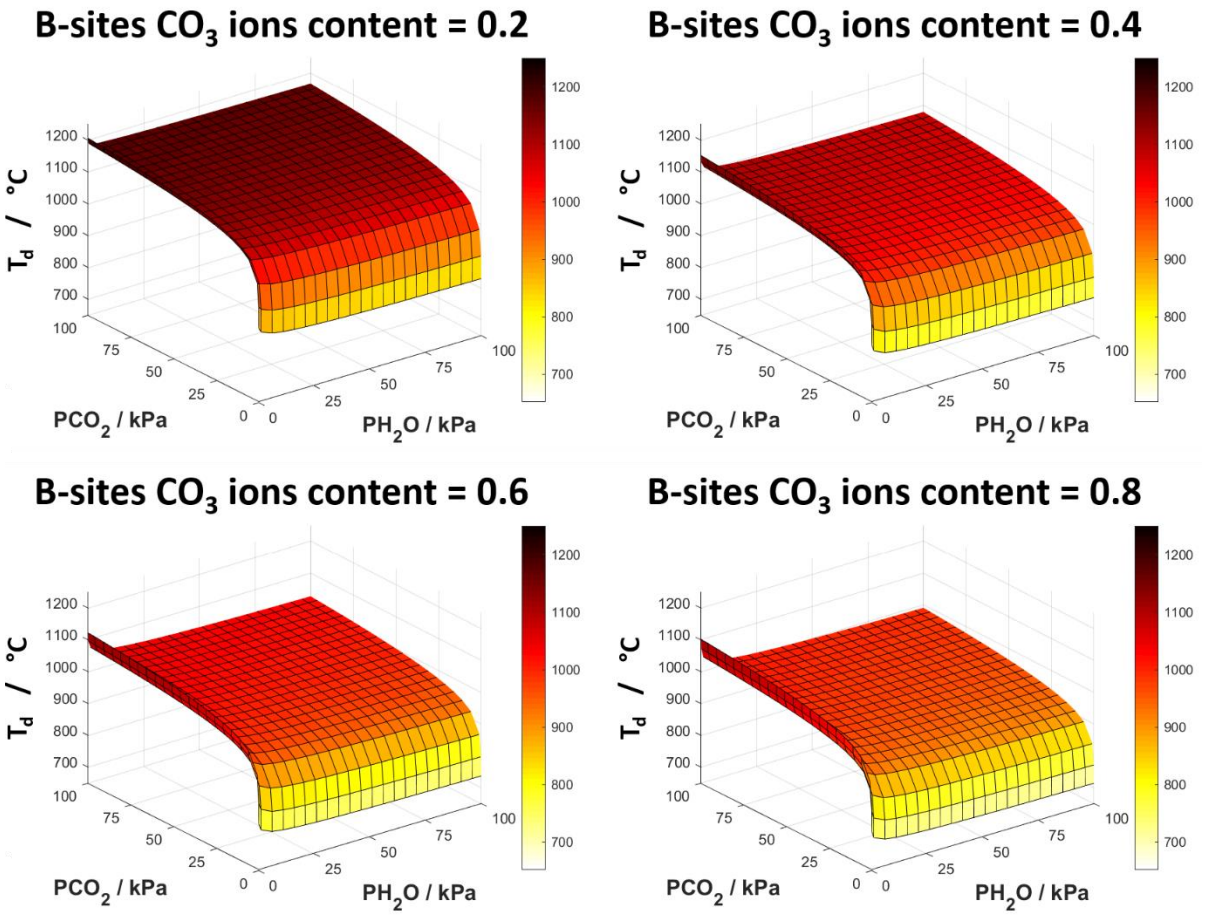


Figure III-30 : Evolution de la température de décomposition (T_d) de différentes C_bHA avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO_2 et en H_2O) (modèle 2).

[11] La restriction b ≤ 1 empêche le calcul de converger sur certains nœuds de la simulation.

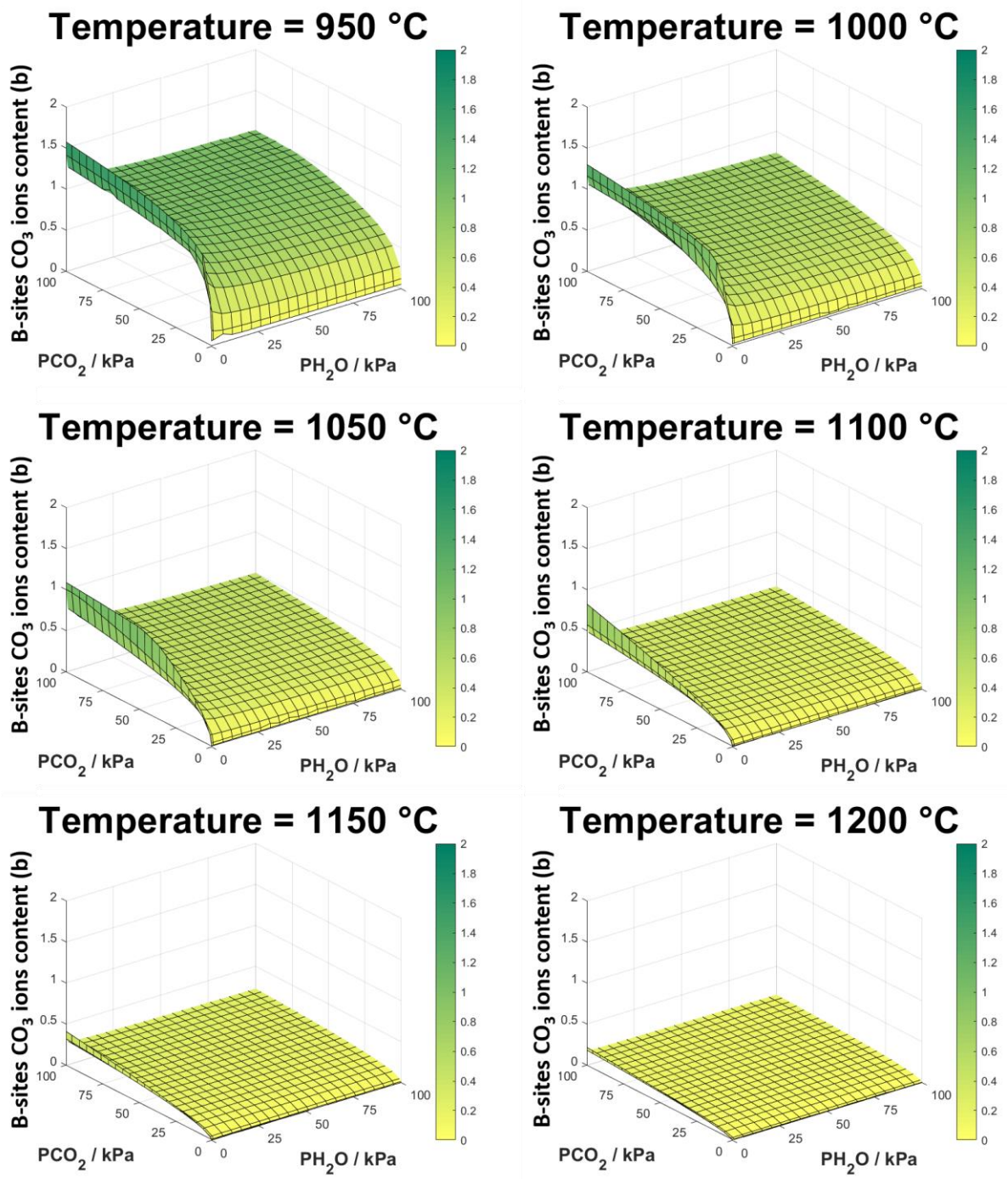


Figure III-31 : Evolution de la quantité d'ions carbonate en sites B à l'équilibre thermodynamique (b) avec la composition de l'atmosphère (pression partielle en CO2 et en H2O) pour différentes températures dans la gamme 950 – 1200 °C (modèle 2).

e. Validation du modèle

La Figure III-32 confronte nos résultats expérimentaux de la section III.2.2.2, les résultats numériques issus du modèle 2 et ceux issus du modèle 1.

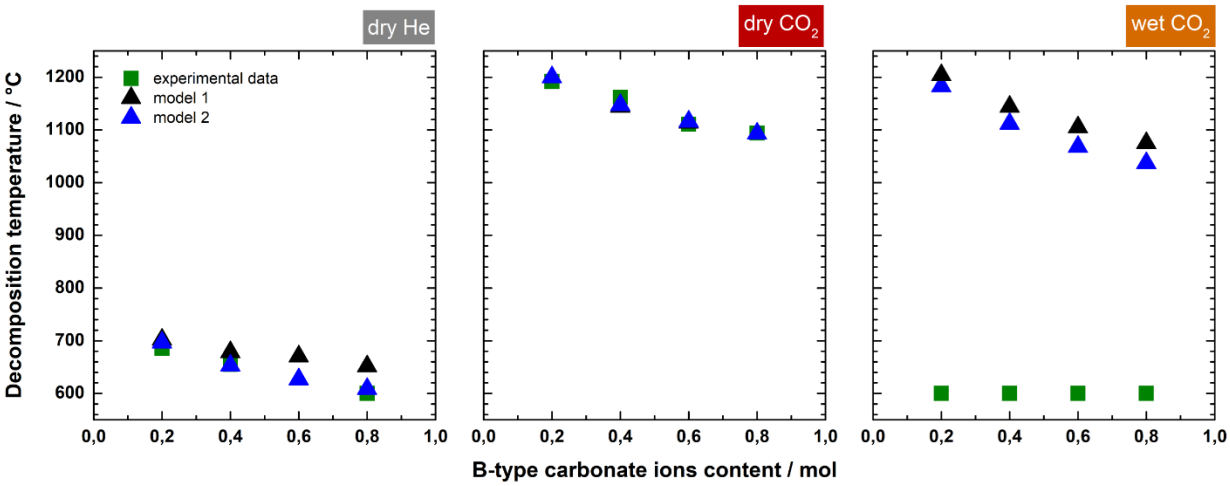


Figure III-32 : Confrontation des résultats expérimentaux (**vert**), numériques issues du modèle 1 (**noir**) et numériques issues du modèle 2 (**bleu**).

Sous He sec, l'erreur relative moyenne entre T_d estimée par le modèle 2 et T_d observée expérimentalement passe à 1,2% (contre 4,6% avec le modèle 1). Sous CO_2 sec, le modèle 2 fournit une estimation de T_d proche à 0,7% de la valeur expérimentale (le modèle 2 est aussi précis que le modèle 1 pour cette atmosphère). Sous CO_2 humide, les valeurs numériques délivrées par le modèle 2 sont plus faibles que celles fournie par le modèle 1. Elles restent toutefois largement supérieures à la valeur de T_d observée expérimentalement pour cette atmosphère.

Ce modèle 2 ne permet donc pas non plus de décrire l'ampleur de l'abaissement de la température de décomposition des C_bHA avec la vapeur d'eau. Un autre phénomène physique intervient probablement sous atmosphère humide, contribuant à déstabiliser les ions carbonate en sites B. L'étude des échanges ioniques entre l'HA et du CO_2 humide a également montré des écarts entre les modèles théoriques et la réalité expérimentale (cf. section III.1.1.2c). Ces écarts ont été attribués à une adsorption préférentielle de vapeur d'eau en surface des grains, formant une couche superficielle protectrice et modifiant localement les pressions partielles en CO_2 et en H_2O vues par la poudre. Le même phénomène peut être à l'origine de la décomposition prématurée des C_bHA sous atmosphère humide. Des mesures complémentaires sous atmosphère humide doivent être menées pour vérifier cette hypothèse et modifier le modèle des échanges ioniques (*e.g.*, expression des différentes constantes K_1°, K_2° et $K_d^{\circ\,mdl2}$) en conséquence.

Sur la base de ces éléments, le modèle 2 est validé uniquement pour les atmosphères contenant de très faibles pressions partielles en H_2O. Pour ces atmosphères, le modèle 2 est plus fiable que le modèle 1 et que celui proposé par J-P. Lafon. La composition des sites A influence donc le domaine de stabilité thermique des C_bHA, *i.e.* la composition des sites B. Réciproquement, la composition des sites B impacte les échanges ioniques entre les sites A et l'atmosphère de traitement thermique, non seulement en modifiant la condition d'électroneutralité du composé, mais également en empêchant certains groupements OH en sites A de réagir avec l'atmosphère. Des essais complémentaires doivent être menés pour une validation expérimentale plus rigoureuse de ce modèle.

III.2.4 Résumé

La stabilité thermique de C_bHA a été étudiée expérimentalement sous atmosphère dépourvue de CO_2 et sous atmosphère riche en CO_2. En présence de CO_2, la caractérisation des produits n'est pas aisée. L'ATG, complétée par de la spectroscopie FTIR, se révèle être une méthode plus fiable que la réalisation de tests à la phénolphtaléine pour détecter la décomposition de C_bHA. Au niveau des résultats, une décomposition prématurée est observée sous CO_2 humide, alors qu'aucun résultat de la littérature n'évoque d'influence de la vapeur d'eau sur la thermodynamique de décomposition des C_bHA.

Deux modèles de décomposition thermique sont proposés dans ce travail pour expliquer cet abaissement de la température de décomposition avec la vapeur d'eau. L'influence de la vapeur d'eau y est retranscrite de manière indirecte. La stabilité thermique est supposée conditionnée par la composition des sites A ; cette dernière est, à son tour, conditionnée par la pression partielle en H_2O. Ainsi, et contrairement au modèle déjà existant, les deux modèles proposés dans ce chapitre prennent en compte la composition des sites A pour décrire la décomposition thermique des C_bHA.

Le premier modèle (modèle 1) est construit sur l'hypothèse que la composition des sites A d'une $C_{a/b}O_xHA$ est régie par les mêmes lois que celle d'une C_aO_xHA. Le modèle 1 délivre des résultats qui reflètent fidèlement les tendances observées dans la littérature sur la stabilité thermique des C_bHA. En revanche, il retranscrit mal leur comportement thermique sous atmosphère humide.

Une approche expérimentale des échanges ioniques entre l'atmosphère et les sites A d'une C_bHA remet en cause l'hypothèse sur laquelle est construit le modèle 1. Un second modèle (modèle 2) s'appuyant sur une représentation originale des sites A, constitués de paires réactives et non réactives, est proposé. De nouvelles lois régissant la composition d'une $C_{a/b}O_xHA$ sont établies. Ce modèle 2 fournit également des prédictions cohérentes avec les résultats de la littérature. La présence de vapeur d'eau tend bien à diminuer la température de décomposition de $C_{a/b}O_xHA$. En revanche, l'ampleur du phénomène n'est pas aussi importante qu'attendue. Des mesures expérimentales plus poussées sous atmosphère humide sont requises pour comprendre l'influence de la vapeur d'eau sur la décarbonatation des sites B.

III.3 Conclusion

La décomposition thermique de l'HA et de C_bHA sous atmosphère riche en CO_2 a été modélisée en considérant simultanément les échanges ioniques qui s'opèrent sur les sites A (hydratation / déshydratation et carbonatation / décarbonatation) et l'équilibre de décarbonatation des sites B. Pour ce faire, la constante de l'équilibre lié à la carbonatation des sites A, dont seule la valeur à 870°C était connue, a été calculée en se basant sur des données expérimentales acquises sur l'HA. Elle est décrite par la relation suivante :

$$K_2^\circ(T) = \frac{X_{CO_3{}'_{OH}}}{\left(X_{O'_{OH}}\right) P_{CO_2}} = (3.8\ 10^{-8})\ e^{\frac{208.10^3}{RT}}$$

Dans le cas de l'HA, il a été identifié expérimentalement que sa décomposition est conditionnée par une quantité critique d'oxygène sur ses sites A correspondant à 0,83 mol. Cette donnée a permis de modéliser la décomposition thermique de l'HA sous n'importe quelle atmosphère. Il a été prouvé expérimentalement et numériquement qu'ajouter du CO_2 et/ou de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement thermique permet de stabiliser l'HA à plus haute température. En jouant sur la proportion de ces pressions partielles, il est également possible de moduler finement la composition des sites A.

Concernant les C_bHA, une étude expérimentale a mis en évidence l'influence majeure de la vapeur d'eau sur leur stabilité thermique. Face à ce constat, le modèle de décomposition thermique proposé par J-P. Lafon a été mis à jour pour en tenir compte. Dans le présent travail, la constante de décarbonatation des sites B des C_bHA dépend des échanges ioniques qui s'opèrent sur les sites A.

Un premier modèle (modèle 1) a abouti au calcul de cette nouvelle constante qui s'exprime ainsi :

$$K^\circ{}_d{}^{mdl1}(T) = \frac{(X_{OH^\times_{OH}})^{\frac{2}{3}}}{\left(X_{Ca^\times_{Ca}}\right)^{\frac{2}{3}} (X_{V''_{Ca}})(X_{CO_3{}^\circ_{PO_4}})(X_{V^\circ_{OH}})} \frac{P_{CO_2}}{P_{H_2O}{}^{\frac{1}{3}}} = e^{\frac{-437.10^{-3}}{RT}} e^{\frac{374}{R}}$$

Ce modèle 1 fournit, sous atmosphère sèche, avec ou sans CO_2, des résultats cohérents avec les données expérimentales (erreur relative de 2,3% en moyenne) et très proches des résultats issus du modèle de J-P. Lafon. En revanche, ce modèle ne reflète pas significativement l'influence de la vapeur d'eau sur la stabilité thermique. Ce premier modèle présente également l'inconvénient d'aboutir à des compositions chimiques très riches en lacunes en sites A, ce qui est, d'un point de vue cristallographique, peu probable.

Un second modèle (modèle 2) a été établit en considérant les C_bHA comme des solutions solides d'HA et de C_1HA. Dans cette représentation, les sites A de C_1HA, supposés saturés en lacunes, sont dits non réactifs et ne participent pas aux échanges ioniques avec l'atmosphère. La constante de décarbonatation des sites B est modifiée de la façon suivante avec le modèle 2 :

$$K^\circ{}_d{}^{mdl2}(T) = \frac{(X^{total}_{OH^\times_{OH}})^{\frac{2}{3}}}{\left(X_{Ca^\times_{Ca}}\right)^{\frac{2}{3}} \left(X_{V''_{Ca}}\right) \left(X_{CO_3{}^\circ_{PO_4}}\right) \left(X^{total}_{V^\circ_{OH}}\right)} \frac{P_{CO_2}}{P_{H_2O}{}^{\frac{1}{3}}} = e^{\frac{-344\ 10^3}{RT}} e^{\frac{315}{R}}$$

Les échanges ioniques modélisées par cette approche sont nettement plus fidèles aux données expérimentales que celles obtenues avec le modèle 1. Cependant, ce modèle ne permet toujours pas

de représenter l'abaissement du domaine de stabilité thermique constaté sous vapeur d'eau (écart de l'ordre de 500°C). Il est proposé que la vapeur d'eau, en s'adsorbant à la surface des grains de poudre, puisse modifier localement les pressions partielles environnantes et ainsi changer drastiquement le domaine de stabilité thermique. Cette hypothèse sera vérifiée dans des travaux ultérieurs.

Ces modèles mettent en évidence le rôle majeur de la composition des sites A sur le comportement thermique des apatites. Ces sites A conditionnent à la fois la stabilité thermique de l'HA et celle des C_bHA. Réciproquement, la composition chimique des sites B influence la composition des sites A et leur capacité à réagir avec l'atmosphère. Les conditions de traitement thermique pour lesquelles ces modèles sont valables à ce jour (faibles pressions partielles de vapeur d'eau et pression totale correspondant à la pression atmosphérique) suffisent pour moduler la composition des sites A et ainsi d'envisager la fabrication d'un vaste panel d'apatites carbonatées en sites A et/ou B. Il est envisagé à terme d'implémenter ces modèles de stabilité thermique dans un logiciel d'aide à la décision pour le frittage d'implant en CHA de composition personnalisée.

Chapitre IV
FRITTAGE

Etude phénoménologique et fondamentale du frittage-réactif de l'hydroxyapatite sous atmosphères contrôlées

Le frittage est une étape essentielle de la fabrication d'une céramique. Il s'agit d'un traitement thermique permettant de densifier un compact de poudre préalablement mis en forme. Il met en jeu des mouvements de matière qui confèrent à la pièce sa microstructure finale, dont découlent ses propriétés mécaniques. Dans le cas de l'HA, ces mouvements de matière s'accompagnent de réactions solide/gaz entre ses sites A et l'atmosphère de traitement thermique, largement étudiés dans les chapitres précédents. Ces échanges ioniques sont susceptibles d'impacter le processus de densification, par exemple en modifiant les espèces chimiques diffusantes.

Le troisième axe de cette thèse consiste donc en une étude approfondie de l'influence de ces échanges ioniques sur les mouvements de matière au cours du frittage de l'HA. Le cas du frittage des C_bHA ne sera pas traité dans ce manuscrit. L'objectif de ce travail est d'identifier les leviers d'action permettant de moduler ces mouvements de matière en vue de la production d'échantillons en hydroxyapatite carbonatée de type A de microstructure contrôlée.

Les éléments nécessaires à la compréhension de l'étude sont exposés dans un premier temps. Le travail est ensuite scindé en deux parties : la première est focalisée sur l'influence de l'atmosphère de frittage, et la seconde sur l'influence de la composition initiale sur les mouvements de matière au cours du frittage.

IV.1 Préliminaires

IV.1.1 Rappels bibliographiques

Le frittage est défini comme le développement de liaisons entre les grains d'un milieu pulvérulent par diffusion de matière sous l'action de contraintes superficielles et de la température [227]. Le frittage conduit à une consolidation par soudure des grains et s'accompagne éventuellement d'un retrait, selon le mécanisme d'élaboration ou de croissance des ponts, et d'un grossissement granulaire. Ces phénomènes s'effectuent par une redistribution de la matière qui tend à minimiser l'énergie de surface du milieu divisé. Ils sont donc associés à une diminution de surface spécifique.

IV.1.1.1 Généralités sur le frittage

Au point de départ du frittage, le matériau correspond à un milieu pulvérulent compacté appelé « cru ». Quelle que soit la méthode de compaction utilisée, la préforme crue présente un taux de densification (défini comme le rapport de la densité réelle mesurée du matériau sur sa densité maximale théorique) compris entre 40 et 60% [227].

Durant le frittage, ce taux de densification croît avec le temps jusqu'à atteindre, idéalement, 100%. Cette augmentation de densité peut être modélisée par trois étapes successives (Figure IV-1). Le stade initial correspond à la soudure des grains par formation des ponts (joints de grains). Ceux-ci établissent un édifice solide traversé de pores ouverts sur l'extérieur. Cette étape se poursuit jusqu'à atteindre 60% de densification. Au-delà, et jusqu'à 92% de densification, le frittage conduit à une élimination progressive des pores ouverts et à leur scission en de nombreux pores fermés, *i.e.* résidant exclusivement dans le volume de la pièce (stade intermédiaire). Enfin, le stade ultime du frittage correspond à l'élimination de la porosité fermée pour atteindre 100% de densification. Dans la réalité, la séparation nette en stades de frittage n'est pas aussi stricte. Chaque étape recouvre partiellement la suivante.

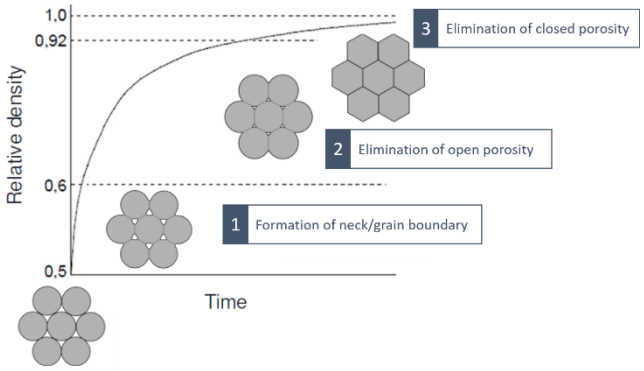
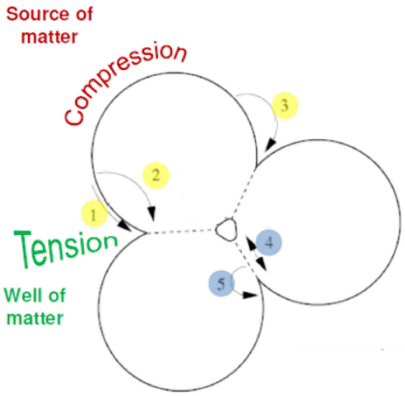


Figure IV-1 : Courbe de retrait isotherme théorique d'un comprimé céramique (source : [227])

Les phénomènes de déplacement de matière mis en jeu au cours du frittage sont générés par des gradients de contraintes dus aux effets de courbure d'un grain (loi de Laplace). Sous l'action de ces gradients, la matière converge vers la surface des ponts entre les grains, soit depuis la surface du grain, soit depuis le centre du joint de grains. Pour une même source de matière, différents chemins de diffusion sont possibles (Figure IV-2).

Lorsque la matière provient de la surface du grain, celle-ci peut diffuser par la couche superficielle (diffusion superficielle, (1)), par l'intérieur du grain (diffusion en volume, (2)) ou encore par la voie gazeuse (processus d'évaporation / condensation ou diffusion gazeuse, en fonction de l'étape limitante, (3)). Le mode de transport par la diffusion en volume est minoritaire par rapport aux deux autres [227]. Lorsque la matière provient du centre du joint de grain, celle-ci peut diffuser à travers les joints de grains (diffusion aux joints de grains ou diffusion de type Coble, (4)) ou par l'intérieur du grain (diffusion en volume ou diffusion de type Nabarro-Herring, (5)).



Source of matter	Diffusion path	
Surface	Surface	1
	Volume	2
	Gaseous phase	3
Grain boundary	Grain boundary	4
	Volume	5

Figure IV-2 : Représentation schématique des différentes sources de matière et chemins diffusionnels possibles au cours du frittage (source : [227]).

En fonction de la source de la matière, ces phénomènes de transport conduisent ou non à une densification. Une diffusion de matière depuis la surface des grains conduit à une consolidation sans retrait (les centres des grains restent immobiles) : il s'agit d'un phénomène à densité constante. Au contraire, une diffusion de matière depuis le centre des joints de grains impose un rapprochement des centres des grains et donc une consolidation avec retrait. Une analyse simultanée de la surface spécifique et du retrait de l'échantillon permet de distinguer les domaines de températures spécifiques à chaque phénomène.

Un grossissement granulaire accompagne la consolidation tout au long du frittage. Dès le début du frittage, un mécanisme de croissance granulaire s'active, soit par migration des joints de grains par les mécanismes de transport non-densifiants évoqués précédemment, soit par mûrissement d'Ostwald (transport de matière à distance par voie gazeuse depuis un petit vers un gros grain). L'existence d'une distribution granulométrique accentue ces mécanismes.

Le grossissement granulaire par migration des joints de grains devient prépondérant pendant le stade ultime du frittage. Les pores fermés sont alors localisés au niveau de ces joints de grains et exercent une force de freinage sur ceux-ci, de sorte que leur mouvement peut contrôler celui du joint de grain. La mobilité d'un pore dépend de sa dimension (elle augmente avec l'inverse de sa taille) et du mode de diffusion de matière (par voie gazeuse à travers les pores, par la surface des pores, ou encore à travers le volume des grains). Si la vitesse de migration des pores et des joints de grain est identique, le grossissement granulaire est dit normal : les pores sont entraînés dans le mouvement des joints de grains et peuvent fusionner par collision. La croissance des grains et des pores est simultanée. Le grossissement granulaire provoque un simple changement d'échelle de la microstructure. Ce phénomène nuit à la densification en réduisant considérablement la force motrice du frittage (la vitesse de densification est d'autant plus importante que la taille de grains est fine, loi de similitude de Herring). Au contraire, une mobilité des pores trop faible ou une densité de pores trop importante conduit à une séparation des pores et des joints de grains. La croissance granulaire est accélérée pour les grains de grande taille, la répartition granulométrique devient bimodale et la porosité intragranulaire : il s'agit d'un grossissement anormal des grains. Un tel phénomène empêche la densification totale, les pores intragranulaires ne pouvant pas être éliminés en raison de la distance qui les sépare des joints de grains. Ainsi, que le grossissement granulaire soit normal ou anormal, il est en perpétuel compétition avec la densification.

Lors du chauffage du matériau, les différents déplacements de matière se produisent simultanément. En fonction des conditions expérimentales appliquées, un mécanisme pourra être plus rapide que les autres et imposer sa vitesse à l'ensemble : il s'agit du mécanisme prépondérant du frittage. Un tel mécanisme peut être identifié à partir des lois cinétiques de réduction de surface spécifique, de retrait ou de croissance granulaire en conditions isothermes. Quel que soit le mécanisme prépondérant, le déplacement de matière doit entraîner l'ensemble des éléments chimiques en respectant la stœchiométrie du composé pour assurer son électroneutralité. La cinétique de densification est alors limitée par l'espèce la plus lente diffusant par le chemin le plus rapide [227]. Cette espèce est appelée espèce limitante de la densification.

IV.1.1.2 Frittage réactif de l'HA

Le frittage de l'HA correspond à un frittage réactif : il s'accompagne de modifications chimiques (déshydratation, carbonatation / décarbonatation des sites A), celles-ci pouvant impacter le processus de densification [228].

a. Frittage de l'HA sous atmosphère dépourvue de CO_2

Le frittage de l'HA sous atmosphère dépourvue de CO_2 (*e.g.*, sous He avec ou sans vapeur d'eau) se décline sur trois domaines de température :

- Pour des températures inférieures à 800°C, la réduction de surface spécifique est attribuée à une coalescence granulaire, sans densification [207,211]. Le mécanisme prépondérant à l'origine du grossissement granulaire sur cette gamme de température est la diffusion superficielle.

- Au-delà de 800 °C et jusqu'à 1150 °C (température de fermeture de porosité [229,230]), la réduction de surface spécifique correspond essentiellement à la densification de l'HA, le grossissement granulaire étant négligeable. Cette densification s'opère par diffusion aux joints de grains [213,231] et est cinétiquement contrôlée par la diffusion des ions hydroxyde [231,232].
- La densification se poursuit de 1150 °C à 1250 °C et s'accompagne désormais d'un important grossissement granulaire. La croissance granulaire en stade final de frittage est normale : elle est régulée par le déplacement des pores avec un transport de matière par la surface des pores [213,231].

Ababou montre que la croissance granulaire de l'HA est favorisée aux basses températures par rapport à sa densification, de sorte qu'une montée lente en température est néfaste pour son frittage [231].

La densification est décalée à plus basse température sous vide, et à plus hautes températures sous atmosphère humide [233]. La perte de frittabilité sous atmosphère humide est attribuée en partie à une catalyse du grossissement granulaire à basse température par la vapeur d'eau. La diffusion superficielle, à l'origine de la coalescence, est cinétiquement contrôlée par l'adsorption et la désorption de vapeur d'eau en surface des grains [207,211]. Ce phénomène d'adsorption / désorption participe à la fois à la création de défauts superficiels (O'_{OH}, V°_{OH}), qui migrent plus facilement vers les ponts, et à la formation d'une nouvelle unité d'HA sur les ponts entre les grains par réhydratation. La vapeur d'eau favorise également les transferts gazeux par un phénomène d'entraînement des espèces sublimées jusqu'aux ponts.

Les décalages en température de la densification sous vide ou sous atmosphère humide sont également attribués aux échanges ioniques qui s'opèrent entre les sites A et l'atmosphère. Un frittage sous vide ou sous atmosphère sèche conduit à la formation de lacunes en sites A par déshydratation. La présence de ces lacunes favorise les mouvements de matière superficiels [47,147,233,234]. En contrepartie, une déshydratation trop avancée conduit à la décomposition de l'HA. Sous atmosphère dépourvue de CO_2, la décomposition intervient après fermeture de porosité (Tableau I) et entraîne une libération brutale de vapeur d'eau dans le réseau de pores fermés, bloquant ainsi le processus de densification par augmentation de la pression dans ces pores [233]. Dans les pires cas, cette libération brutale de vapeur d'eau conduit à la formation de nouveaux pores ou encore à un gonflement de la pièce, deux phénomènes qui conduisent à un effondrement de sa densité et de ses propriétés mécaniques [166,235,236]. Au contraire, sous atmosphère humide, la déshydratation des sites A est décalée à plus haute température. Le risque de décomposition est réduit, mais la microstructure finale est plus grossière, du fait d'une catalyse du grossissement granulaire par les mécanismes cités précédemment. Il est donc important de contrôler l'atmosphère de frittage, en particulier la pression partielle en H_2O, pour obtenir des résultats reproductibles.

Réciproquement, l'architecture macroscopique de la pièce frittée impacte le processus de déshydratation des sites A [230]. La déshydratation des sites A est ralentie par la faible surface extérieure disponible pour réagir avec l'atmosphère, de sorte que la décomposition de l'intégralité d'une pièce massive apparaît à plus haute température que pour une poudre. Par ailleurs, la composition finale de la pièce est fortement dépendante de la fermeture de porosité : si le frittage s'arrête avant, les réactions solide/gaz pourront se poursuivre au cours du refroidissement ; dans le cas contraire, la fermeture de la porosité n'autorisera plus ces échanges ioniques au cœur de la pièce, des gradients de composition pourront être observés entre la surface et l'intérieur du compact.

b. Frittage de l'HA sous atmosphère riche en CO_2

Le frittage de l'HA sous atmosphère riche en CO_2 est beaucoup moins documenté. A notre connaissance, seules deux études référencées dans la littérature s'y intéressent [169,187] et sont discutées dans la revue de E. Champion [228].

J. Barralet *et al.* montrent qu'un frittage sous atmosphère riche en CO_2 décale à plus haute température le début du retrait de l'HA, et que la vitesse de retrait est augmentée par rapport à un frittage sous air [169]. La température de fin du retrait serait plus faible sous atmosphère riche en CO_2 que sous air (50 °C d'écart), et le retrait final serait moins important. Il montre également qu'un frittage sous atmosphère riche en CO_2 conduit à un grossissement granulaire plus important que sous air et peut conduire à l'apparition d'une porosité intragranulaire ou à un gonflement des pièces suite à la libération brutale de CO_2 dans la porosité fermée par décarbonatation des sites A. Etrangement, la présence de vapeur d'eau dans une atmosphère riche en CO_2 n'impacterait pas le grossissement des grains.

Les travaux de J-P. Lafon *et al.* mettent également en évidence un décalage à plus haute température du début de la densification sous atmosphère riche en CO_2 [187]. Il attribue ce phénomène à l'enrichissement de la phase apatitique en ions carbonate en sites A, néfaste pour la densification. Ce constat peut paraitre surprenant étant donné que la carbonatation des site A s'accompagne d'une création de lacunes pouvant contrebalancer l'effet potentiellement néfaste des ions carbonate sur le frittage. Par ailleurs, l'étude en question compare le comportement en frittage de l'HA et d'une C_aO_xHA de surfaces spécifiques initiales très différentes (31,6 m²/g et 10,0 m²/g respectivement). La perte de frittabilité qu'il observe peut donc également être attribuée à ces différences morphologiques.

J-P. Lafon montre également que la vitesse maximale de retrait est plus importante sous atmosphère riche en CO_2 que sous Ar, et qu'elle l'est d'autant plus si la poudre possède des ions carbonate en sites A au début de l'analyse dilatométrique (il s'agit alors d'une C_aO_xHA) [187]. La présence d'ions carbonate en sites A avant le frittage favoriserait ainsi la densification et conduirait à un retrait final plus important (1,2% de retrait linéaire supplémentaire) [148]. Contrairement à J. Barralet *et al.*, J-P. Lafon observe un retrait équivalent sous atmosphère riche en CO_2 et sous Ar en fin de frittage de l'HA et une fin de retrait décalée à plus haute température sous atmosphère riche en CO_2 par rapport à sous Ar.

Les résultats de la littérature concernant l'influence d'une atmosphère riche en CO_2 sur le comportement en frittage de l'HA sont donc non seulement peu nombreux, mais aussi discordants.

IV.1.2 Positionnement de l'étude

Les résultats de la littérature montrent que les processus de densification et de grossissement granulaire de l'HA sont fortement impactés par l'atmosphère de frittage. Par conséquent, la microstructure finale des pièces (*e.g.*, taille de grains, taille de pores, densité de pores) est conditionnée à la fois par le cycle thermique et par l'atmosphère de frittage. Or, les études traitant du frittage de l'HA sous atmosphère riche en CO_2 sont peu nombreuses et soulèvent quelques incohérences. Par ailleurs, si les mécanismes à l'origine des mouvements de matière sont bien identifiés dans le cas du frittage de l'HA sous atmosphère dépourvue de CO_2, ce n'est pas le cas sous atmosphère riche en CO_2. Pour envisager la fabrication d'implants en hydroxyapatite carbonatée de type A de chimie et de microstructure contrôlées, il apparait important de maîtriser cette étape.

L'influence de l'atmosphère sur le frittage semble être indirecte : sa composition conditionne la nature des échanges ioniques, et ceux-ci altèrent à leur tour les déplacements de matière. L'objectif de ce travail est donc de mettre en évidence et de caractériser l'influence des réactions solide/gaz sur le frittage de l'HA, en vue d'identifier les leviers d'action permettant d'obtenir des microstructures comparables sous différentes atmosphères de frittage. Pour ce faire, il convient de moduler ces échanges ioniques au cours du traitement thermique. Deux méthodes différentes sont envisagées (Figure IV-3) : (❶) modulation de la composition de l'atmosphère de frittage ou (❷) modulation de la composition chimique initiale des sites A.

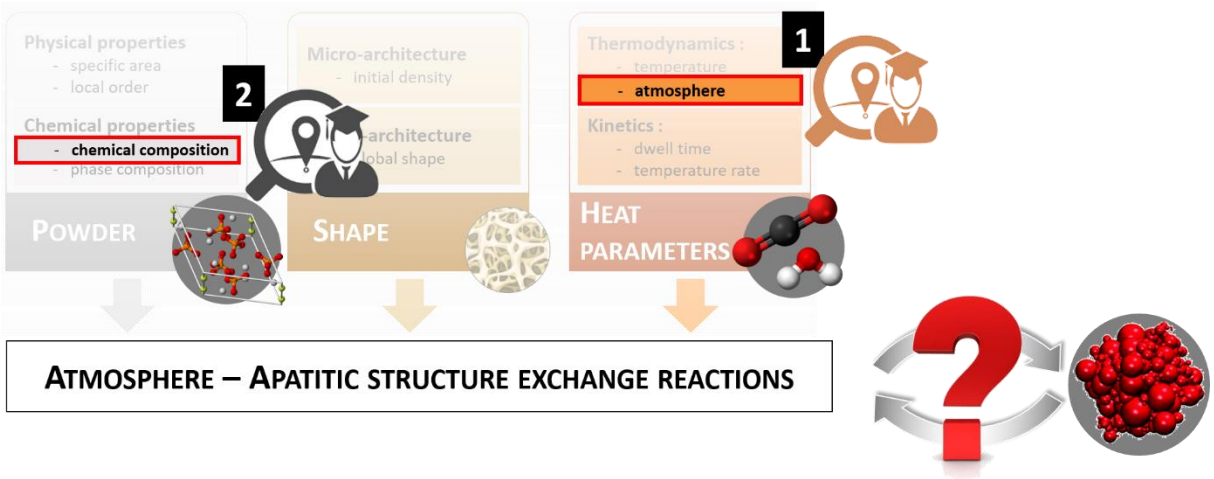


Figure IV-3 : Paramètres pouvant influencer les échanges ioniques entre la structure apatitique et son atmosphère de traitement thermique. Choix des paramètres pour l'étude de frittage.

Cette étude de frittage se divise donc en deux sous-parties. La première partie correspond à l'étude du comportement en frittage de l'HA stœchiométrique sous différentes atmosphères contrôlées : une atmosphère dépourvue de CO_2 (He sec), et deux atmosphères riches en CO_2 (CO_2 sec et CO_2 humide). Cette partie se veut à la fois phénoménologique, pour confronter les résultats obtenus par J. Barralet et J-P. Lafon, et fondamentale. La seconde partie correspond à l'étude du comportement en frittage de C_aO_xHA de différentes compositions de sites A (a et x variables) sous différentes atmosphères contrôlées. Pour obtenir ces poudres de compositions variables, la poudre de départ, une poudre d'HA brute, a été calcinée sous différentes atmosphères. La suite du travail est, sauf mention contraire, intégralement réalisée sur des pastilles.

IV.1.3 Matériels et méthodes

IV.1.3.1 Préparation des échantillons

Les préformes utilisées sont des pastilles cylindriques obtenues par pressage uniaxial à 45 MPa (Instron, Etats-Unis) puis isostatique à 300 MPa (NV2-40-4E, Nova Swiss, Suisse) dans un bain d'huile à froid. Deux géométries différentes de pastilles sont utilisées : 6 mm de diamètre – 2,5 mm d'épaisseur (géométrie adaptée aux dimensions du four SETSYS, notée Ø6) et 13 mm de diamètre – 3 mm d'épaisseur (notée Ø13). La quantité de poudre utilisée pour la réalisation des pastilles Ø6 a fait l'objet d'une étude complémentaire afin de produire des pastilles dont le rayon est équivalent à la hauteur, ceci afin de garantir une homogénéité des réactions solide/gaz sur l'ensemble de la pièce et minimiser l'apparition de gradients chimiques en son sein.

IV.1.3.2 Conditions de frittage

Deux fours différents sont utilisés pour les frittages : le four horizontal RS80, pour les frittages conventionnels, réalisés sur pastilles Ø13, et le four vertical SETSYS, pour les analyses dilatométriques et thermogravimétriques, réalisées sur pastilles Ø6. Un schéma de ces équipements est proposé dans l'Annexe A1.

Trois atmosphères de frittage sont utilisées (Tableau IV-1). Dans le cas des traitements thermiques sous atmosphère sèche, la circulation de gaz est assurée par l'équipement des fours. Le gaz « sec » circule à 20 mL/min et 150 mL/min dans les fours SETSYS et RS80, respectivement. La génération et le contrôle de l'atmosphère humide s'effectuent à l'aide du WETSYS, dont l'Annexe A2 détaille le fonctionnement. Les flux gazeux sont alors programmés à 65 mL/min (le WETSYS ne permet pas de travailler à plus faible débit) et 150 mL/min dans les fours SETSYS et RS80, respectivement.

Gaz porteur (GP)	Pression partielle (GP)	Pression partielle (H_2O)	Dénomination
He	101,28 kPa	0,02 kPa	He sec
CO_2	101,28 kPa	0,02 kPa	CO_2 sec
CO_2	99,3 kPa	2 kPa	CO_2 humide

Tableau IV-1 : Composition et dénomination des atmosphères utilisées pour l'étude de frittage

IV.1.3.3 Caractérisations physico-chimiques et microstructurales

Sauf mention contraire, la caractérisation physico-chimique des pastilles s'effectue par DRX, FTIR et analyse élémentaire de carbone en suivant les protocoles détaillés dans la section II.2. Les pastilles sont broyées manuellement avec un mortier et un pilon en agate avant leur caractérisation.

La stabilité thermique des composés sous les différentes atmosphères d'étude est suivie par ATG réalisée sur poudres et sur pastilles Ø6 dans le four SETSYS. Le cycle thermique utilisé correspond à une rampe de montée en température de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Aucun prétraitement thermique à 500 °C pendant 5 h n'a été réalisé au préalable. Les pertes de masse enregistrées entre l'ambiante et 600 °C sont donc attribuées à l'élimination des substances adsorbées et ne sont pas prises en compte (Annexe A3). Le signal TG est taré à 600 °C et traduit en termes de perte de masse relative à la masse de l'échantillon à 600 °C. Une acquisition dans les mêmes conditions thermiques est réalisée avec de la poudre d'alumine puis soustraite aux données obtenues sur échantillon.

Les analyses dilatométriques sont réalisées sur les pastilles Ø6 dans le four SETSYS équipé d'un palpeur hémisphérique en alumine (SETARAM, France). Une acquisition dans les mêmes conditions thermiques est réalisée sur des disques d'alumine puis soustraite aux données obtenues sur échantillon pour tenir compte de la dérive du signal due à la dilatation de l'équipage (palpeur et porte-échantillon).

La densité après frittages conventionnels de pastilles Ø13, par rapport à l'eau, est évaluée à partir de mesures de densité hydrostatique dans de l'éthanol absolu. Ces mesures sont réalisées à l'aide du dispositif Sartorius YDK03 équipé sur une balance Sartorius Entris (± 0,1 mg), après polissage miroir des deux faces de chaque pastille (MECAPOL P320, Presi, France). Les erreurs dues à la poussée aérostatique lors de la pesée dans l'air et au changement du niveau d'immersion des tiges du support d'échantillon respectivement sont prises en compte dans le calcul de la densité hydrostatique.

La microstructure des pastilles a été imagée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide de deux appareils différents: SUPRA 55VP (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Allemagne) et 6500F (Jeol, Japon). Le premier est employé avec une tension de 1 kV sur pastilles non métallisées. Le second appareil est employé avec une tension de 15 kV, après métallisation de la surface par dépôt d'une couche superficielle d'or (Q150R ES, Quorum Technologies, Angleterre).

Pour réaliser l'analyse de la taille des grains, les pastilles sont polies miroir puis gravées thermiquement pour révéler leurs joints de grains avant d'être imagées. Le recuit est réalisé dans le four RS80 pendant 30 min sous leur atmosphère de frittage à 50 °C en dessous de leur température de frittage lorsque les surfaces sont imagées par MEB Zeiss; et dans un four Pyrox pendant 15 min sous air à 20 °C en dessous de leur température de frittage lorsque les surfaces sont imagées par MEB Jeol.

Le traitement de ces images est réalisé à l'aide du logiciel *ImageJ* (U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, https://imagej.nih.gov/ij/*)* par une procédure semi-automatique de détection de grains et de pores. La procédure mise en place pour la détection de grains correspond aux étapes suivantes :

- amélioration du contraste
- application d'un filtre de variance de rayons 2 pixels et d'un filtre de bande passante 5 – 40 pixels
- seuillage (les limites sont définies à l'appréciation de l'opérateur)
- élimination du bruit par filtrage des particules isolées de plus de 5 pixels de diamètre
- affinement des joints de grains par cycle de dilatation/érosion
- binarisation par algorithme *Watershed*.

La procédure utilisée pour la détection des pores correspond à un seuillage (seuls les pores et les joints de grains sont conservés après cette étape) puis élimination des joints de grains par filtrage des éléments de plus de 3 pixels de diamètre. *ImageJ* réalise ensuite la détection automatique des particules (grains ou pores selon la procédure appliquée) et le calcul de la surface occupée par chacune de ces particules. Les objets de moins de 20 nm² d'aire sont définis comme des pollutions et exclus du calcul. La taille des grains et des pores est assimilée au rayon de leur cercle équivalent. Les données aberrantes (environ 2% des données acquises) sont identifiées par la méthode de McGill – Tukey – Larsen [237] et éliminées du jeu de données analysé.

La significativité des résultats est évaluée par analyse de variance (test ANOVA) sur *Matlab*. En amont, la taille minimale de population permettant d'obtenir des écarts significatifs a été calculée par analyse de puissance à l'aide du logiciel *R* (*pwr package*) pour un intervalle de confiance de 90%, et comparée au nombre de données disponibles pour le test ANOVA.

IV.2 Influence de l'atmosphère sur le frittage de l'HA stœchiométrique

Cette première partie constitue une étude phénoménologique et fondamentale du comportement en frittage de l'HA stœchiométrique sous atmosphères contrôlées (Figure IV-3, ❶).

IV.2.1 Préparation et caractérisation de la poudre de départ

Cette étude nécessite une poudre de départ parfaitement maîtrisée, correspondant à l'HA stœchiométrique, monophasique et exempte de résidus de synthèse.

IV.2.1.1 Elaboration et caractérisation

La poudre d'HA stœchiométrique mise au point dans la section II.1.2 (désignée par sHA et obtenue après traitement thermique à 950 °C pendant 5 h sous Ar humide contenant 28 kPa de H_2O) n'a pas été retenue car elle présente une surface spécifique jugée trop faible pour réaliser une étude de frittage (8,6 m²/g). Un traitement thermique à moins haute température permettrait de conserver une surface spécifique suffisante. Sachant que l'élimination des résidus de synthèse est totale à 800 °C [119], la poudre utilisée pour cette étude de frittage, désignée par HA_f, est élaborée par calcination d'une poudre d'HA brute synthétisée au laboratoire (cf. section II.1.2 pour le protocole de synthèse et la caractérisation de la poudre brute) dans le four RS80 à 800 °C pendant 5 h sous Ar humide contenant 28 kPa de H_2O. A l'issue de la calcination, la poudre est broyée et tamisée à 25 µm.

La poudre HA_f a été caractérisée par DRX et FTIR (Figure IV-4). La DRX ne fait état que d'une seule phase cristalline correspondant à l'HA stœchiométrique de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Par ailleurs, son spectre IR ne montre que des bandes caractéristiques de l'HA stœchiométrique et ne révèle aucune trace de résidus nitrés. La densité théorique de HA_f, déterminée à partir de ses paramètres de maille et de sa masse molaire, est évaluée à 3,154 (Tableau IV-2). Comme attendu, sa surface spécifique est plus élevée que celle de sHA.

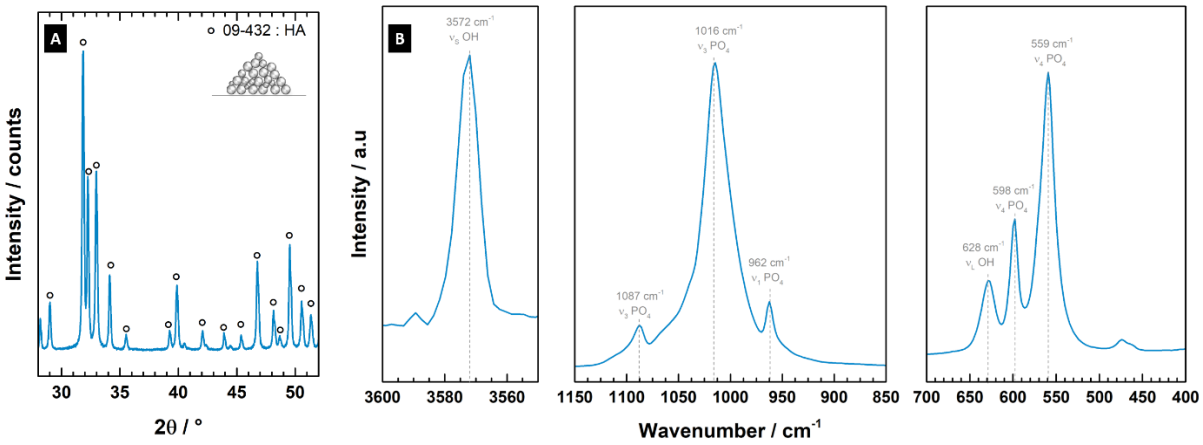


Figure IV-4 : Caractérisation physico-chimique de la poudre HA_f : (A) diffractogramme et (B) spectre IR sur les domaines spectraux 3600 – 3550 cm^{-1}, 1150 – 850 cm^{-1} et 700 – 400 cm^{-1}.

Formule	a	c	Densité théorique	Surface spécifique
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	9,421 Å	6,883 Å	3,154	14,7 m²/g

Tableau IV-2 : Données numériques issues de la caractérisation physico-chimique de la poudre HA_f : composition, paramètres de maille, densité théorique, et surface spécifique.

IV.2.1.2 Stabilité thermique

La maîtrise des évolutions physico-chimiques de HA_f au cours de son frittage est primordiale pour l'interprétation de l'influence de l'atmosphère sur ses évolutions morphologiques. La détermination de sa température de décomposition sous chaque atmosphère d'étude est également requise, l'apparition de phases secondaires et leurs transitions allotropiques pouvant engendrer des variations dimensionnelles importantes (*e.g.,* dilatation de 7% en volume lors de la transition de β-TCP en α-TCP, celle-ci intervenant vers 1125 °C [238]).

Les modèles prédictifs développés dans la section III.1 ne s'appliquant pas hors conditions d'équilibre thermodynamique, les évolutions physico-chimiques de HA_f au cours de son traitement thermique sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide ont été suivies par ATG, FTIR et DRX. Les méthodes utilisées et les résultats obtenus correspondent à ceux présentés dans la section III.1.1.2 (Figure III-1, Figure III-2, Figure III-3) et sont résumés sur la Figure IV-5. Pour rappel, les mesures DRX qui ont permis de suivre l'évolution des paramètres de maille avec la température sous les différentes atmosphères d'étude, ont été réalisées sur poudre à chaud, après 3 h en conditions isothermes. Les résultats issus de ces mesures ne peuvent être confrontés directement aux ATG de HA_f qui correspondent à des analyses en continu.

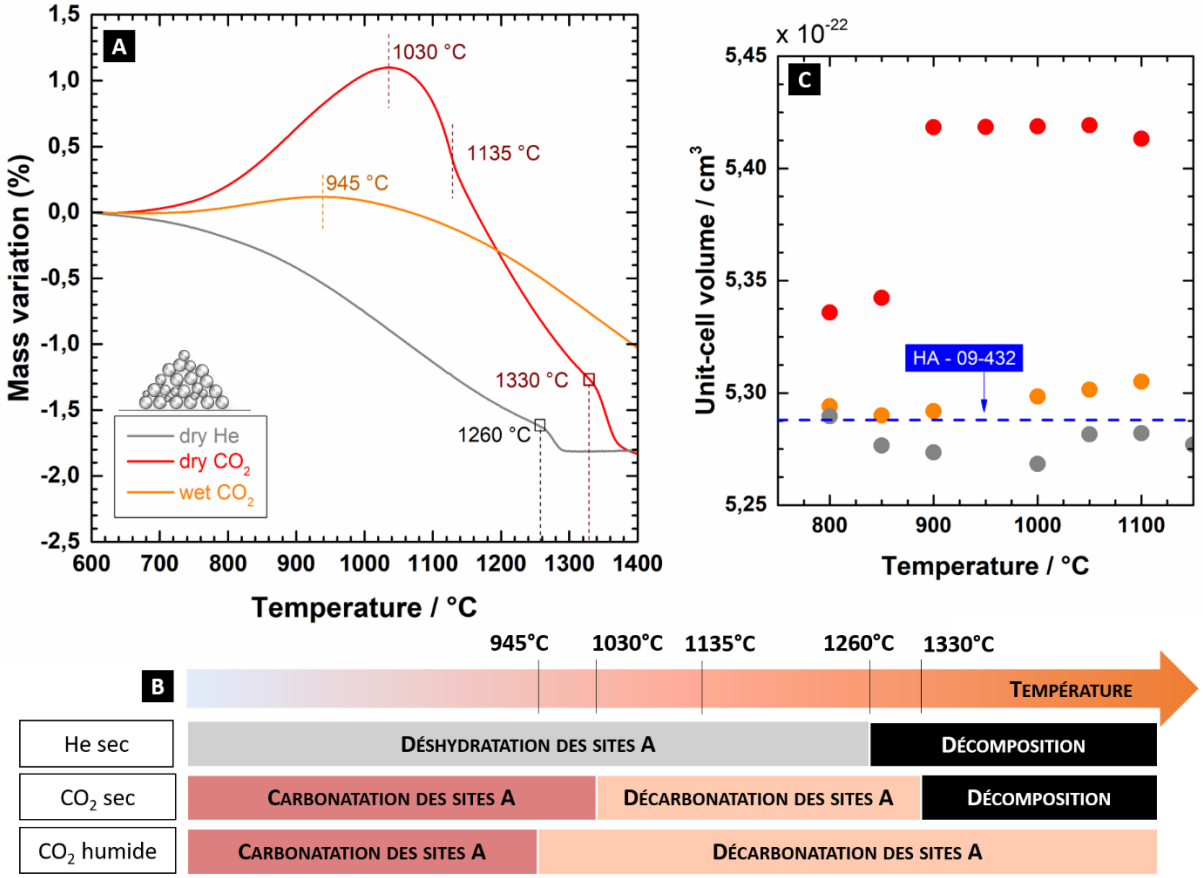


Figure IV-5 : Evolutions physico-chimiques de la poudre HA_f au cours d'un traitement thermique sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. (A) Identification des domaines thermiques d'intérêt par ATG. (B) Représentation schématique des évolutions de composition analysées dans la section III.1.1.2. (C) Evolution du volume de la maille cristalline avec la température, calculée à partir des paramètres de maille mesurés par DRX en température et corrigés par le coefficient de dilatation thermique. Le volume de la maille cristalline de l'HA stœchiométrique est indiqué pour comparaison.

La décomposition de la poudre intervient au-delà de 1150 °C, quelle que soit l'atmosphère considérée (la température de décomposition est identifiée à 1260 °C et 1330 °C sous He sec et CO_2 sec, respectivement ; aucune décomposition n'est observée pour HA_f sous CO_2 humide jusqu'à 1400 °C, Figure IV-5-A). La phase TCP formée par la décomposition de HA_f est donc déjà sous sa forme allotropique α de sorte qu'aucune dilatation due à une transformation de phase n'est à prévoir.

La nature des échanges ioniques mis en jeu sur une gamme de température est fonction de l'atmosphère de traitement thermique. Sous He sec, les sites A de HA_f se déshydratent sur toute la gamme de température étudiée ; sous CO_2 sec et humide, ses sites A s'enrichissent en ions carbonate lors d'une première phase, qui s'étend jusqu'à 1030 °C si l'atmosphère est sèche et 945 °C si l'atmosphère est humide, puis se décarbonatent dans un second temps (Figure IV-5-B). Bien que la Figure IV-5-B n'en fasse pas mention, l'équilibre de carbonatation/décarbonatation des sites A s'accompagne d'une déshydratation des sites A de HA_f sous CO_2 sec et humide.

Ces modifications de la composition des sites A impactent les paramètres de maille a et c, et donc le volume de la maille cristalline de HA_f (Figure IV-5-C). Si ces variations de volume sont négligeables sous He sec et CO_2 humide (écart relatif de 0,4% au maximum entre le volume de la maille de HA_f avant et après traitement thermique), elles prennent de l'importance sous CO_2 sec, notamment à partir de 900 °C (écart relatif de 2,5%).

IV.2.2 Etude du frittage en conditions non isothermes

Le comportement en frittage de HA_f, plus précisément les évolutions de sa surface spécifique, de son retrait et de sa microstructure sous les différentes atmosphères, a été étudié. Ce travail permet d'identifier les domaines thermiques caractéristiques des différents types de mouvements de matière (densifiants et non-densifiants) et de mettre en parallèle les évolutions microstructurales (à l'échelle macroscopique dans un premier temps, puis à l'échelle microscopique) et les évolutions chimiques induites par les réactions solide/gaz au cours du frittage.

IV.2.2.1 Réduction de surface sous atmosphères contrôlées

Si la délimitation des domaines thermiques de simple coalescence granulaire et de densification sous atmosphère dépourvue de CO_2 est connue [207,211,228], ce n'est pas le cas sous atmosphère riche en CO_2. Aucune étude de réduction de surface spécifique sous atmosphère riche en CO_2 n'est répertoriée dans la littérature. La réduction de surface spécifique de l'HA a donc été suivie sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. La calcination de HA_f à 800 °C étant susceptible d'induire un lissage des phénomènes de coalescence granulaire à basse température, ce travail est réalisé sur la poudre d'HA brute (pour rappel, celle-ci correspond également à de l'HA stœchiométrique, mais faiblement cristallisée et encore polluée par des résidus de synthèse). Cette poudre est traitée thermiquement pendant 1 h dans le four RS80 à différentes températures comprises entre 600 °C et 1200 °C (Figure IV-6). Différentes atmosphères de CO_2 humide sont utilisées. Les essais étant réalisés à pression atmosphérique, les pressions partielles en CO_2 et en H_2O varient pour chaque atmosphère testée.

Quelle que soit l'atmosphère utilisée, la réduction de surface débute dès 600 °C. Deux domaines de température se distinguent :

- Pour des températures inférieures à 900 °C, la réduction de surface est plus importante sous atmosphère riche en CO_2 que sous Ar. Elle est encore plus importante lorsque l'atmosphère riche en CO_2 est humide. Cependant, aucune influence de la composition de l'atmosphère (ratio

P_{H_2O}/P_{CO_2}) n'est observée. Augmenter la pression partielle en H_2O au-delà de 5 kPa n'influence donc pas la réduction de surface. Ce résultat est valable que le gaz porteur soit CO_2 ou un gaz neutre. En effet, Ababou démontre que la chute de surface spécifique avec la vapeur d'eau dans une atmosphère dépourvue de CO_2 est très rapide aux basses pressions de vapeur d'eau mais devient négligeable au-delà de 6,8 kPa de H_2O [231].

- Au-delà de 900 °C, la surface spécifique de la poudre est identique sous les différentes atmosphères. Les gaz réactifs CO_2 et H_2O n'influencent pas la réduction de surface spécifique dans ce domaine de température.

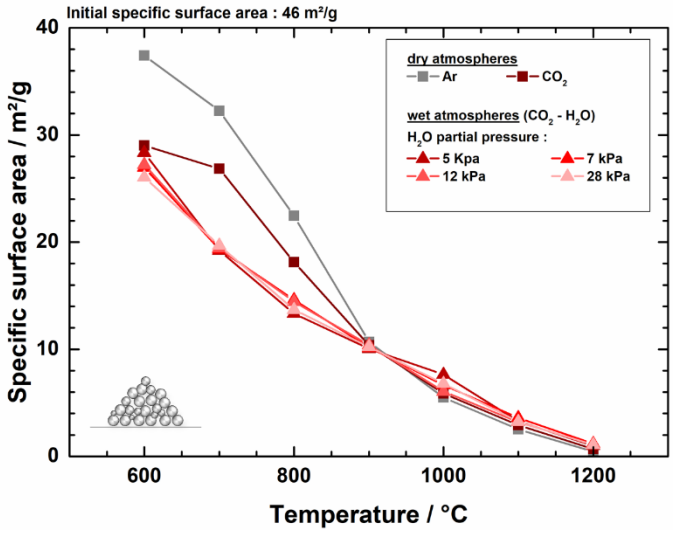


Figure IV-6 : Evolution de la surface spécifique d'une poudre d'HA brute avec la température en fonction de l'atmosphère de traitement thermique (surface spécifique initiale : 46 m²/g).

Ce travail met en évidence l'influence de l'atmosphère sur la réduction de surface dans la gamme de températures comprises entre 600 °C et 800 °C[12]. Les phénomènes de retrait ne sont pas encore actifs sur ce domaine thermique (des preuves expérimentales seront apportées dans la section IV.2.2.3b) : la réduction de surface traduit donc un phénomène de coalescence granulaire. De la même façon que la vapeur d'eau, le CO_2 catalyse le grossissement granulaire de l'HA aux basses températures.

L'effet du CO_2 peut être direct (*e.g.*, modification des tensions vapeur/surface, modification du mécanisme prépondérant de diffusion de matière, par exemple, passage d'un mécanisme de diffusion superficiel à un mécanisme de diffusion en voie gazeuse, plus rapide) ou indirect. Un traitement thermique sous CO_2 sec induit une carbonatation des sites A selon (eq.IV.1), ainsi qu'une formation de lacunes et une déshydratation des sites A selon (eq.IV.2).

(eq.IV.1) $$CO_2{}^{(g)} + O'_{OH} = CO_3{}'_{OH}$$

(eq.IV.2) $$2\ OH^{\times}_{OH} = O'_{OH} + V^{\circ}_{OH} + H_2O^{(g)}$$

[12] Ce travail souligne également la complexité d'une étude de frittage menée sur des poudres de composition initiale en sites A variable, *i.e.*, sur des poudres calcinées sous différentes atmosphères (section IV.3). Un compromis doit être trouvé entre surface spécifique équivalente et conservation de la réactivité des poudres lors du choix de la température de calcination.

D'une part, la formation de lacunes est plus importante sous atmosphère riche en CO_2 que sous atmosphère dépourvue de CO_2 sur ce domaine de température (section III.1.1.2c, Figure III-5), ce qui peut favoriser les déplacements superficiels de matière. D'autre part, la déshydratation des sites A est plus importante sous atmosphère riche en CO_2 (section III.1.1.2c, Figure III-5). Il se forme alors localement une pression partielle en H_2O en extrême surface des grains, qui pourrait être responsable de la catalyse du grossissement granulaire par les mécanismes déjà identifiés dans la littérature (pour rappel, la coalescence granulaire de l'HA sous atmosphère dépourvue de CO_2 est cinétiquement contrôlée par l'adsorption et la désorption de vapeur d'eau en surface des grains [207,211]).

IV.2.2.2 Caractérisation des pastilles crues

L'interprétation des différents phénomènes intervenants au cours du frittage de HA_f requiert une caractérisation des pastilles crues. En effet, le comportement en frittage d'une pastille est fortement influencé par la compacité de l'empilement granulaire obtenue après mise en forme. Notamment, un empilement compact avec de nombreux points de contact entre les particules élémentaires facilite l'amorçage des mécanismes densifiants. Outre leur degré de coordination, la forme, la taille et la distribution des particules élémentaires, ou encore la présence d'inclusions ou d'inhomogénéités subsistant après pressage, peuvent être à l'origine de phénomènes anisotropes observés au cours du frittage (*e.g.*, gonflement, fissuration, changement de forme macroscopique).

La compacité des pastilles crues est donc évaluée par densité géométrique (Tableau IV-3). Le résultat des mesures est exprimé en termes de taux de densification (en %) en comparant la mesure de densité géométrique à la valeur de la densité théorique de HA_f, calculée précédemment (cf. section IV.2.1.1, Tableau IV-2). Quelle que soit la taille de la préforme, le taux de densification après compaction de la poudre est de 56% en moyenne.

Préformes	Masse	Diamètre	Epaisseur	Densité	Taux de densification
Ø6	97,7 ± 0,1 mg	5,49 ± 0,08 mm	2,35 ± 0,03 mm	1,75 ± 0,05	55,6 ± 1,7%
Ø13	494 ± 12 mg	11,25 ± 0,07 mm	2,79 ± 0,06 mm	1,78 ± 0,02	56,5 ± 0,7%

Tableau IV-3 : Caractéristiques géométriques (masse, diamètre, épaisseur), densité et taux de densification des pastilles Ø6 et Ø13 en HA_f crues (moyenne ± écart-type sur 12 pastilles Ø6 et 42 pastilles Ø13)

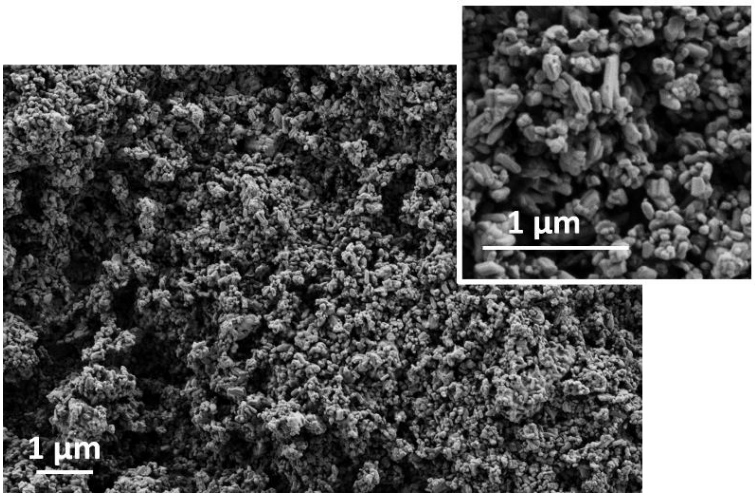


Figure IV-7 : Image de la surface d'une pastille Ø6 crue de HA_f obtenue par MEB Zeiss sur échantillon non poli, non métallisé pour un grossissement x10K et x25K.

Par ailleurs, les empilements granulaires, caractérisés par imagerie de la surface des pastilles crues (MEB Zeiss sur pastille Ø6 non polie, non métallisée), apparaissent homogènes et les grains semblent être de taille nanométrique et de forme hexagonale (Figure IV-7).

IV.2.2.3 Densification sous atmosphères contrôlées

La densification d'une pastille au cours de son frittage est traditionnellement suivie par simple dilatométrie. Cependant, une variation de densité peut être le résultat d'une variation de dimension tout comme d'une variation de masse. Dans le cas de HA_f, les réactions solides-gaz modifient continuellement sa composition et donc la masse de la pastille. Il est donc impossible de raisonner uniquement sur les courbes dilatométriques pour comparer la densification de HA_f sous les différentes atmosphères d'étude.

Une méthode originale est proposée dans la suite pour le suivi de la densification instantanée de pastilles de HA_f sous différentes atmosphères. La densification instantanée s'obtient par compilation des données relatives aux variations de masse, obtenues par ATG, et aux variations dimensionnelles, obtenues par ATM.

a. Suivi des variations de masse

Bien que les variations de masse de la poudre HA_f soient connues sous chaque atmosphère d'étude (cf. section IV.2.1.2), une étude similaire en ATG a été réalisée sur pastilles Ø6. Contrairement aux analyses menées sur poudre (Figure IV-5-A), les analyses sur pastille permettent de suivre les évolutions chimiques en tenant compte des effets de l'architecture (*e.g.*, fermeture de porosité, inertie). Elles renseignent sur les évolutions chimiques qui accompagnent les mouvements de matière en conditions réelles de frittage. Les pastilles Ø6 sont analysées par ATG sous chaque atmosphère d'étude (Figure IV-8-A).

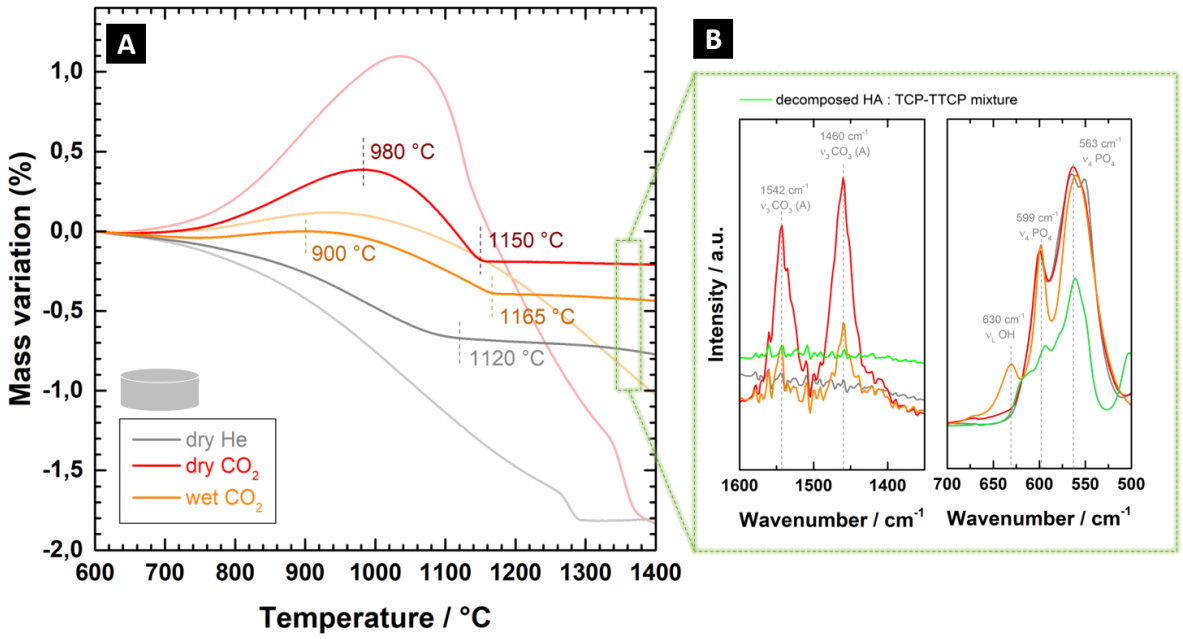


Figure IV-8 : Comportement thermique de pastilles Ø6 de HA_f sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). (A) ATG de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Le signal TG est taré à 600 °C. Les ATG acquises dans les mêmes conditions thermiques sur poudre HA_f sont ajoutées pour comparaison en transparence. (B) Spectres IR des pastilles après frittage à 1400 °C.

L'allure générale des courbes TG est similaire sur pastille et sur poudre de 600 °C à environ 1150 °C. Lorsque HA_f est analysée sous la forme d'un compact de poudre : (i) les maximas de prise de masse sous atmosphère riche en CO_2 sont décalés à plus basse température (980 °C et 900 °C respectivement sous CO_2 sec et humide sur pastille, 1030 °C et 945 °C respectivement sous CO_2 sec et humide sur poudre) ; (ii) les amplitudes de variations de masse sont plus faibles (*e.g.*, maximum de prise de masse sous CO_2 sec : 0,40% sur pastille ; 1,10% sur poudre) ; (iii) aucun changement de cinétique de perte de masse n'est observé. A partir d'une température critique (1120 °C, 1150 °C et 1165 °C sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide, respectivement), le signal TG se stabilise à -0,70%, -0,20% et -0,40% sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide, respectivement.

De la même façon que pour les ATG réalisées sur poudre, les variations de masse observées sur pastilles sont associées aux réactions solide/gaz entre les sites A de HA_f et l'atmosphère d'étude. Les prises de masse représentent une substitution d'ions carbonate. Les pertes de masse représentent une déshydratation des sites A sous atmosphère dépourvue de CO_2 ; une déshydratation et une décarbonatation des sites A simultanées sous atmosphère riche en CO_2. Compte tenu de l'inertie due au volume et à la masse des pastilles, les échanges ioniques sont plus lents qu'avec la poudre : ils conduisent donc à des variations de masse moins importantes.

La stabilisation du signal TG est associée à une décomposition totale de l'apatite dans le cas de l'ATG de la poudre HA_f. Il est peu vraisemblable que ce soit également le cas pour l'analyse réalisée sur pastille. En effet, il n'y a pas d'accélération de la perte de masse avant la stabilisation du signal TG ; la perte de masse globale est inférieure à celle que l'on attend en cas de décomposition de l'HA stœchiométrique (1,79%, cf. section I) et la température de stabilisation du signal est inférieure d'environ 150 °C à la température de décomposition identifiée sur poudre (Figure IV-5). Par ailleurs, les spectres IR des pastilles après fermeture de porosité ne correspondent pas à celui d'un mélange TCP et TTCP (Figure IV-8-B). Au contraire, ils se rapprochent de celui de l'HA et révèlent (i) la présence d'ions carbonate en sites A lorsque le frittage est conduit sous CO_2 sec et CO_2 humide, (ii) la présence d'ions hydroxyde en sites A lorsqu'il est conduit sous CO_2 humide.

Compte tenu des mouvements de matière qui accompagnent ces modifications chimiques, la stabilisation du signal TG est attribuée à la fermeture de la porosité des pastilles. Celle-ci empêche l'évacuation des gaz H_2O et CO_2 libérés par la déshydratation et la décarbonatation des sites A et conduit donc à l'arrêt des variations de masse. Pour autant, le dégagement de ces gaz est susceptible de se poursuivre au-delà de 1150 °C. Il s'effectuerait alors dans la porosité fermée avec potentiellement des conséquences néfastes sur la qualité finale des pièces (*e.g.*, gonflement, gradients de composition chimique).

b. Suivi du retrait

Les variations de dimension des pastilles de HA_f au cours de leur frittage ont été suivies par dilatométrie sous chaque atmosphère (Figure IV-9). Pour comparaison, le comportement en frittage de HA_f sous He humide contenant 28 kPa de H_2O a été suivi dans les mêmes conditions expérimentales.

<u>Délimitation des domaines caractéristiques du frittage</u>

Dès l'ambiante, une dilatation est observée avec l'augmentation de la température. Celle-ci se poursuit jusqu'à une température de rupture définie comme la température à laquelle la courbe dilatométrique atteint son maximum. Cette température est associée à l'activation des mouvements de matière densifiants, matérialisés par un retrait, et varie en fonction de l'atmosphère d'étude (Figure IV-9-A, de

727 °C sous He sec à 874 °C sous CO_2 sec). Ces mouvements de matière densifiants conduisent à la fermeture de la porosité vers environ 1150 °C (les températures de fermeture de porosité sous chaque atmosphère correspondent à celles identifiées précédemment par ATG sur pastilles). Au-delà de cette température, le retrait se poursuit jusqu'à 1210 °C, 1240 °C et 1285 °C respectivement sous He sec, CO_2 sec et humide, et He humide. Un léger gonflement est observé en fin de traitement thermique sous chaque atmosphère. Ces éléments sont résumés sur la Figure IV-10.

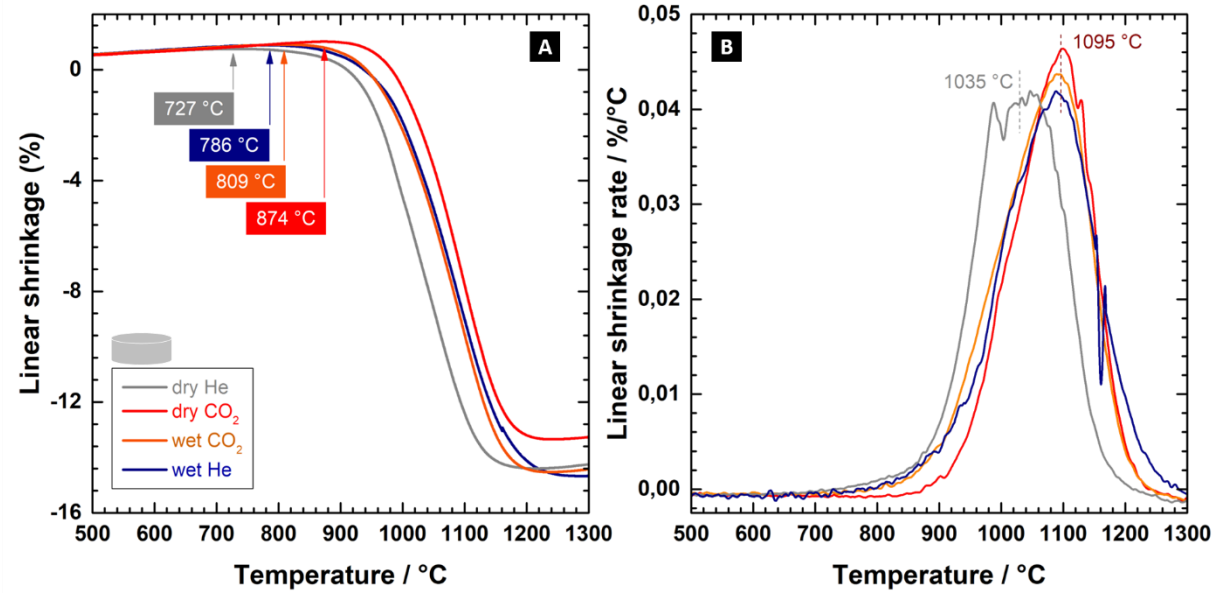


Figure IV-9 : Analyse dilatométrique des pastilles Ø6 de HA_f au cours de leur frittage sous He sec (**gris**), He humide (**bleu**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). Evolution (A) du retrait linéaire et (B) de la vitesse de retrait avec la température de l'ambiante à 1400 °C à 5 °/min.

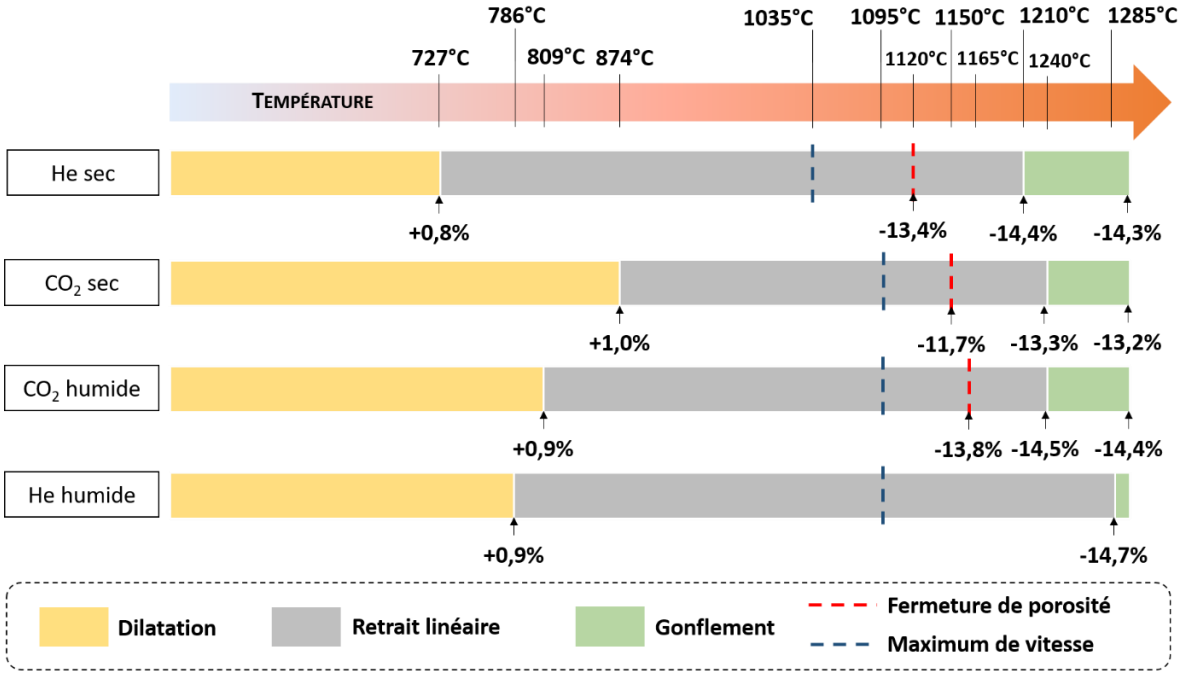


Figure IV-10 : Représentation schématique des domaines de température caractéristiques du frittage de HA_f en fonction de l'atmosphère, identifiés à partir des courbes dilatométriques acquises sur les pastilles Ø6 : dilatation, retrait, gonflement. Les températures de maximum de vitesse de densification et de fermeture de porosité sont ajoutées, ainsi que certaines valeurs caractéristiques de la courbe dilatométrique.

Dilatation thermique et coalescence granulaire (Figure IV-10 :)

Dans la gamme de température correspondant à la dilatation thermique, le comportement de pastille de HA_f est identique quelle que soit l'atmosphère. Le coefficient de dilatation thermique de HA_f n'est pas donc impacté par les modifications chimiques résultants des échanges ioniques avec l'atmosphère. Ce coefficient de dilatation linéaire peut être estimé à $1{,}3.10^{-3}$ %/K. Pour comparaison, Ababou observe un coefficient de dilatation linéaire de $1{,}5.10^{-3}$ %/K pour l'HA sous air [231]. Cette dilatation est susceptible de s'accompagner d'une réduction de surface spécifique, dont l'ampleur est fonction de l'atmosphère (cf. section IV.2.2.1, Figure IV-6). Ce grossissement granulaire à basse température est probablement négligeable, la poudre HA_f ayant été préalablement calcinée à 800 °C pendant 5 h.

Activation du retrait

Le retrait commence à plus haute température sous les atmosphères réactives (CO_2 sec, CO_2 humide et He humide) que sous atmosphère neutre. Ajouter de la vapeur d'eau dans une atmosphère riche en CO_2 diminue la température de début de retrait. Au contraire, ajouter de la vapeur d'eau dans une atmosphère dépourvue de CO_2 décale à plus haute température l'activation du retrait. Ces résultats sont cohérents avec les différentes études répertoriées dans la littérature et rappelées dans la section IV.1.1.2 [169,187,233].

Différents phénomènes peuvent expliquer ces décalages :

- D'après J-P. Lafon, le décalage en température de l'activation du retrait sous atmosphère riche en CO_2 par rapport à une atmosphère dépourvue de CO_2 est dû à la présence d'ions carbonate en sites A [187]. Cet argument est pourtant discutable compte tenu de la formation d'un grand nombre de lacunes accompagnant la carbonatation des sites A et pouvant compenser leur effet délétère.
- La coalescence granulaire est catalysée pendant la phase de dilatation thermique sous atmosphère réactive par rapport à une atmosphère neutre (Figure IV-6), ce qui peut entraîner une perte de frittabilité. Cette explication est peu probable compte tenu de la température de calcination de la poudre HA_f (800 °C). Par ailleurs, elle ne permet pas d'expliquer l'abaissement de la température de début de retrait sous CO_2 humide par rapport à sous CO_2 sec.
- Le comblement des lacunes en sites A sous les atmosphères humides conduit à une perte de réactivité. Ceci va à l'encontre de l'abaissement de la température de début de retrait sous CO_2 humide par rapport à sous CO_2 sec. Un entraînement cinétique de la chaleur par la vapeur d'eau pourrait toutefois contrebalancer la perte de réactivité due au comblement des lacunes [148].
- L'inversion de l'équilibre carbonatation/décarbonatation est également susceptible d'impacter la température de début du retrait sous les atmosphères riches en CO_2. Cependant, les températures de début de retrait identifiées sous CO_2 sec et CO_2 humide sont décorrélées de la température de début de décarbonatation des sites A (980 °C et 900 °C sous CO_2 sec et CO_2 humide, respectivement).

Ces arguments ne paraissent pas totalement satisfaisants. Pour tenter de comprendre dans quelles mesures les échanges ioniques pourraient être responsables de ce décalage en température, des essais complémentaires en calorimétrie différentielle à balayage (DSC, SENSYS Evo, Setaram Instrumentation, France) ont été menés sur la poudre HA_f sous chaque atmosphère d'étude (Figure IV-11).

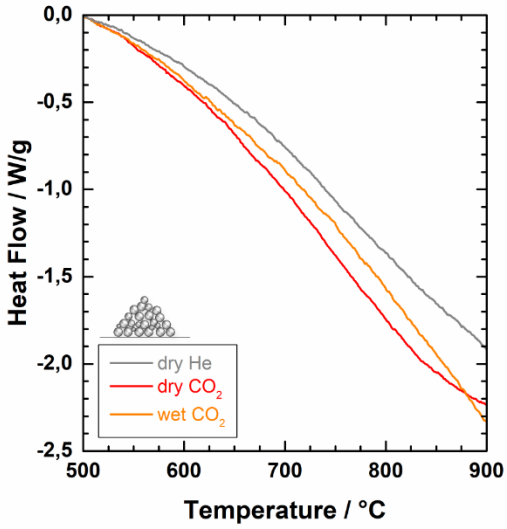


Figure IV-11: Analyse DSC de la poudre HA_f de 500 °C à 1300 °C à 5 °C/min sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). Zoom sur le domaine thermique 500 °C - 900 °C.

Le flux de chaleur autour de la poudre entre 500 °C et 900 °C est moins important sous CO_2 sec que sous CO_2 humide, et sous CO_2 humide que sous He sec, ce qui signifie que HA_f absorbe plus de chaleur sous atmosphère riche en CO_2 que sous atmosphère dépourvue de CO_2. L'absorption d'énergie thermique est vraisemblablement liée aux échanges ioniques entre HA_f et l'atmosphère. Entre 500 °C et 900 °C, la carbonatation des sites A de HA_f réduirait alors localement la température autour de l'échantillon, avec pour conséquence un décalage à plus haute température de l'activation du retrait. L'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère riche en CO_2 réduisant drastiquement la carbonatation des sites A (cf. section III.1.1.2c, Figure III-5), l'énergie thermique absorbée par HA_f serait plus faible, ce qui permet une activation à plus basse température du retrait.

Ces mesures expérimentales démontrent que les échanges ioniques entre la structure apatitique et l'atmosphère de frittage conditionnent, en partie, la température d'activation du retrait. D'une certaine façon, ce résultat concorde avec l'hypothèse émise par J-P. Lafon pour expliquer ces décalages en température. Il pressent le lien entre carbonatation des sites A et activation du retrait mais attribue le décalage de sa température d'activation à la présence d'ions carbonate en sites A et non à l'absorption de chaleur par la réaction solide/gaz qui mène à la présence de ces ions en sites A. Les différences de puissance observées en DSC entre les différentes atmosphères restent toutefois insuffisantes pour expliquer les écarts de température d'activation du retrait. Un autre phénomène entre nécessairement en jeu. Celui-ci sera identifié dans la section IV.2.3.1b).

<u>Evolution du retrait linéaire</u> (Figure IV-10 :)

Le domaine thermique correspondant au retrait est réduit sous CO_2 sec par rapport à sous He sec (Figure IV-10). Ajouter de la vapeur d'eau élargit ce domaine thermique. Le retrait linéaire en fin de dilatométrie est légèrement plus faible sous CO_2 sec que sous He sec (13,4% contre 14,3%), et équivalent sous CO_2 humide, He humide et He sec.

Le retrait peut se diviser en deux catégories : le retrait avant fermeture de porosité et le retrait après fermeture de porosité. La densification se poursuit donc au cours du stade final du frittage sous chaque atmosphère. Le retrait avant fermeture de porosité est plus faible sous CO_2 sec que sous les trois autres atmosphères (11,7% contre 13,6% en moyenne). Le retrait après fermeture de porosité est équivalent sous les différentes atmosphères.

Vitesse de retrait

La vitesse de retrait (Figure IV-9-B) atteint son maximum à plus faible température sous He (1035 °C) que sous les trois autres atmosphères (1095 °C). La vitesse maximale de retrait est plus importante sous CO_2 sec que sous les trois autres atmosphères, ce qui est cohérent avec les travaux de J. Barralet *et al.* et J-P. Lafon *et al.* [169,187]. Dès 1050 °C, la vitesse de retrait est plus importante sous CO_2 sec et CO_2 humide que sous He sec. Ce résultat reste surprenant puisque l'échantillon passe plus de temps dans le domaine thermique correspondant aux mécanismes non-densifiants lorsqu'il est fritté sous atmosphère riche en CO_2 (Figure IV-10). Bien qu'aucune preuve expérimentale ne soit disponible, il est légitime de penser que la microstructure en début de densification est plus grossière sous CO_2 sec et CO_2 humide que sous He sec, et donc moins propice à la densification. Cependant, en conditions non-isothermes, les effets thermiques jouent également sur la vitesse de densification (*e.g.*, énergie d'activation, changement de mécanisme, par exemple, la densification par diffusion en volume est plus rapide que la densification par diffusion aux joints de grains). Par ailleurs, comme évoqué dans la section II.1.2, une phase C_bHA est susceptible de se former sous atmosphère riche en CO_2 au niveau des joints de grain par des phénomènes d'évaporation / précipitation. Cette phase C_bHA peut alors jouer le rôle d'ajout de frittage et accélérer le retrait sous CO_2 sec et CO_2 humide. Cette hypothèse est confortée par la présence d'un faible épaulement à 1407 cm^{-1} sur le spectre IR de la pastille frittée sous CO_2 sec (Figure IV-8-B), caractéristique des ions carbonate en sites B. Une étude fine des espèces ayant pu précipiter au niveau des joints de grains au cours du frittage, par microscopie électronique à transmission, permettrait de confirmer cette théorie.

Les pics de vitesse de retrait sous CO_2 sec et sous CO_2 humide sont asymétriques, ce qui traduit l'existence de plusieurs phénomènes distincts contribuant au retrait. Une procédure de *curve fitting* des courbes de vitesse de retrait obtenues sous chaque atmosphère est mise en place pour mettre en évidence ces différentes contributions. Le modèle utilisé, correspondant à une somme de deux courbes gaussiennes, est représentatif de l'évolution de la vitesse de retrait linéaire avec la température sous chaque atmosphère d'étude, y compris sous He sec (Figure IV-12). Cependant, ce modèle n'a pas de sens physique car il n'est pas déduit d'un modèle théorique.

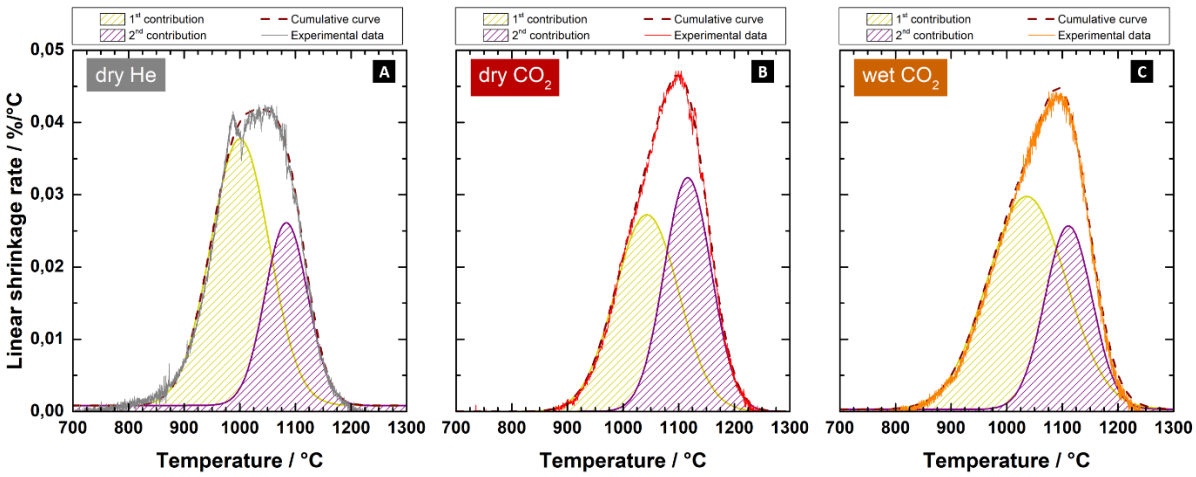


Figure IV-12 : *Curve Fitting* de l'évolution de la vitesse de retrait de pastilles Ø6 de HA_f frittées entre 700 °C et 1300 °C sous (A) He sec, (B) CO_2 sec et (C) CO_2 humide.

Les deux contributions identifiées démarrent à environ 800 °C et 950 °C respectivement, sous chaque atmosphère. Sous He sec, la première contribution atteint son maximum à 1000 °C et la deuxième à 1085 °C. Sous CO_2 sec et CO_2 humide, les deux maxima sont décalés à plus haute température, 1040 °C et 1115 °C respectivement. La première contribution devient moins importante, au profit de la seconde, sous CO_2 sec et CO_2 humide (les deux contributions participent à 58% et 42% respectivement à la vitesse de retrait sous les atmosphères riches en CO_2 et à 67% et 34% sous He sec).

Les deux contributions cinétiques identifiées matérialisent deux phénomènes distincts participant au retrait (*e.g.*, élimination de la porosité fine entre les grains puis élimination de la porosité intra-agglomérat), mais les données acquises ne permettent pas d'identifier plus précisément ces phénomènes. Ces deux phénomènes interviennent quelle que soit l'atmosphère d'étude. Le premier est décéléré sous atmosphère riche en CO_2 au profit du second. Le maximum de vitesse de ce deuxième phénomène coïncide avec le changement de cinétique de décarbonatation des sites A observé par ATG sous CO_2 sec (980 °C, section IV.2.1.2, Figure IV-8-A), ce qui pourrait suggérer que l'accélération de ce phénomène est liée à la décarbonatation des sites A, et plus largement aux échanges ioniques entre HA_f et l'atmosphère. Ces échanges imposent des mouvements de matière (*e.g.*, diffusion d'ions carbonate dans le volume ou vers la surface du grain) et peuvent ainsi devenir une force motrice ou un frein pour le frittage.

Gonflement (Figure IV-10 :)

Le gonflement des pastilles après l'arrêt des mouvements de matière densifiants est équivalent sous les quatre atmosphères. Contrairement à ce qu'annonce J. Barralet *et al.* [169], le dégagement de CO_2 dans la porosité fermée ne contribue pas ici à un gonflement exagéré de la pièce.

c. Suivi de la densification instantanée

Les informations recueillies par ATG et dilatométrie nous permettent de suivre l'évolution de la densité réelle (d) avec la température. Cependant, le taux de densification $(\mathrm{D}_{\%})$ s'obtient par comparaison de la densité réelle avec une densité de référence. La densité théorique $(\mathrm{d}_{\mathrm{th}})$, définie par le rapport de la masse d'une maille cristalline élémentaire sur son volume, est utilisée comme densité de référence dans la suite.

La définition d'une densité de référence unique, quelle que soit l'atmosphère de traitement thermique, est délicate compte tenu des variations de composition constatées sur la poudre HA_f. Ces modifications chimiques impactent à la fois la masse d'une maille cristalline élémentaire et son volume (section IV.2.1.2, Figure IV-5). La densité théorique est donc fonction de l'atmosphère de traitement thermique et évolue avec la température.

Suivre la densification des pastilles de HA_f au cours de leur frittage requiert non seulement de connaître la masse et le volume des pastilles à une température T $(\mathrm{m(T)}\,;\,\mathrm{V(T)})$, mais également la masse et le volume de la maille cristalline élémentaire de l'HA à la température T $(\mathrm{m_{maille}(T)}\,;\,\mathrm{V_{maille}(T)})$. La relation liant ces différents paramètres et le taux de densification à la température T est rappelée dans (eq.IV.3).

(eq.IV.3) $$\mathrm{D}_{\%}(\mathrm{T}) = \frac{\mathrm{d\ (T)}}{\mathrm{d_{th}(T)}} = \frac{\mathrm{m\ (T)}}{\mathrm{V\ (T)}}\,\frac{\mathrm{V_{maille}\ (T)}}{\mathrm{m_{maille}\ (T)}}$$

Détermination de la masse de la pastille à la température T

La masse m de la pastille à la température T est directement donnée par (eq.IV.4), où TG correspond à la variation de masse relative à la masse initiale $\mathrm{m_0}$ (en %), enregistrée à la température T.

(eq.IV.4) $$\mathrm{m(T) = m_0(1 + TG(T))}$$

Détermination du volume de la pastille à la température T

La pastille étant de forme cylindrique, son volume V à la température T se déduit de son rayon et de sa hauteur, notés respectivement $\mathrm{r(T)}$ et $\mathrm{h(T)}$, par la relation (eq.IV.5).

(eq.IV.5) $$\mathrm{V\,(T) = \pi\,(r(T))^2\,h(T)}$$

L'analyse dilatométrique fournit directement $\mathrm{h(T)}$ par (eq.IV.6), où LS est le retrait linéaire relatif à la hauteur initiale h_0 (en %), enregistrée à la température T.

(eq.IV.6) $$\mathrm{h(T) = h_0(1 + LS(T))}$$

Les variations du rayon avec la température peuvent également se déduire de l'analyse dilatométrique à l'aide du coefficient de dilatation α défini par (eq.IV.7), où r_0, r_f, h_f représentent respectivement le rayon initial, le rayon final et la hauteur finale de la pastille. La relation permettant de calculer $\mathrm{r(T)}$ est alors (eq.IV.8).

(eq.IV.7) $$\alpha = \frac{r_0 - r_f}{r_0}\frac{h_0}{h_0 - h_f}$$

(eq.IV.8) $$\mathrm{r(T) = r_0(1 + \alpha LS(T))}$$

En s'inspirant des travaux de thèse de D. Zymelka [239], le coefficient α a été déterminé sous chaque atmosphère d'étude à partir de données géométriques pour r_0 et r_f et à partir de la courbe dilatométrique pour h_f. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau IV-4.

	He sec	He humide	CO_2 sec	CO_2 humide
α	1,11	1,03	1,12	1,06

Tableau IV-4 : Coefficient d'anisotropie α de pastilles Ø6 de HA_f en fonction de l'atmosphère d'étude.

Les pastilles ont un comportement proche de l'isotropie sous chaque atmosphère d'étude. Toutefois, un frittage sous atmosphère sèche semble créer une anisotropie plus importante qu'un frittage mené sous atmosphère humide. Ce phénomène peut être dû à une cinétique plus rapide d'échanges ioniques avec l'atmosphère lorsque celle-ci est humide (cf. section II.3), ce qui contribue à des gradients de composition chimique et donc à des gradients de mouvements de matière au sein de la pastille.

Détermination de la densité théorique à la température T

La masse d'une maille élémentaire est fonction de sa composition selon (eq.IV.9).

(eq.IV.9) $$\mathrm{m_{maille}} = \frac{\mathrm{ZM}}{\mathrm{N_A}}$$

avec Z le nombre d'unités structurales par maille
M la masse molaire d'une unité structurale
N_A la constante d'Avogadro : $6{,}022.10^{-22}$ mol^{-1}

La composition utilisée pour déterminer la densité théorique est définie comme étant la composition d'équilibre thermodynamique. Celle-ci peut être calculée grâce au modèle développé dans la section III.1 et résumé par le système d'équations (eq.III.24). L'évolution de la masse d'une maille élémentaire avec la température pour chaque atmosphère d'étude est présentée sur la Figure IV-13-A.

L'évolution du volume d'une maille élémentaire avec la température s'obtient à partir des mesures de paramètres de maille présentées dans la section III.1.1.2c et rappelées dans la section IV.2.1.2. Pour rappel, celles-ci sont obtenues par DRX sur poudre HA_f à chaud et décrivent la maille élémentaire de l'HA à l'équilibre thermodynamique à la température T sous une atmosphère (P_{CO_2}, P_{H_2O}) et dont la composition est décrite par (eq.III.24). Toutefois, les données présentées dans la section III.1.1.2c ont été corrigées par un coefficient de dilatation thermique de sorte à s'affranchir des déformations du réseau cristallographique liées à la température. Ces déformations doivent pourtant être prises en compte pour le suivi de la densification instantanée des pastilles de HA_f. Par conséquent, les données utilisées dans la suite ne sont plus corrigées. Une extrapolation des points de mesure permet d'obtenir l'évolution du volume d'une maille élémentaire avec la température T (Figure IV-13-B).

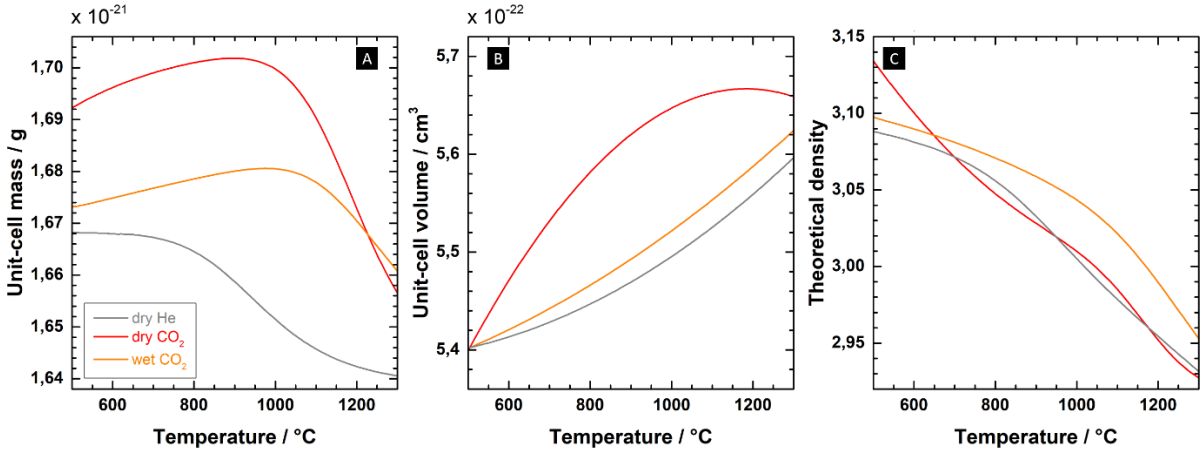


Figure IV-13 : Construction de l'évolution de la densité théorique de l'HA avec la température sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). Evolution de (A) la masse (m_{maille}) et (B) du volume (V_{maille}) d'une maille élémentaire avec la température. (C) Evolution de la densité théorique (d_{th}) avec la température.

Ces deux données, évolution de la masse et du volume d'une maille élémentaire avec la température, nous permettent de tracer l'évolution de sa densité théorique avec la température (Figure IV-13-C).

<u>Suivi de la densification en temps réel</u>

L'évolution de la densité (d) des pastilles de HA_f avec l'augmentation de la température sous chaque atmosphère d'étude est représentée sur la Figure IV-14-A. La prise en compte des variations de masse ne modifie pas la température d'activation de la densification : la prise de masse liée à la carbonatation des sites A ne permet pas « d'activer » la densification à plus basse température. La densité de la pastille en fin de traitement thermique sous CO_2 sec (2,78) est inférieure à celle atteinte sous CO_2 humide (2,84) ou He sec (2,86).

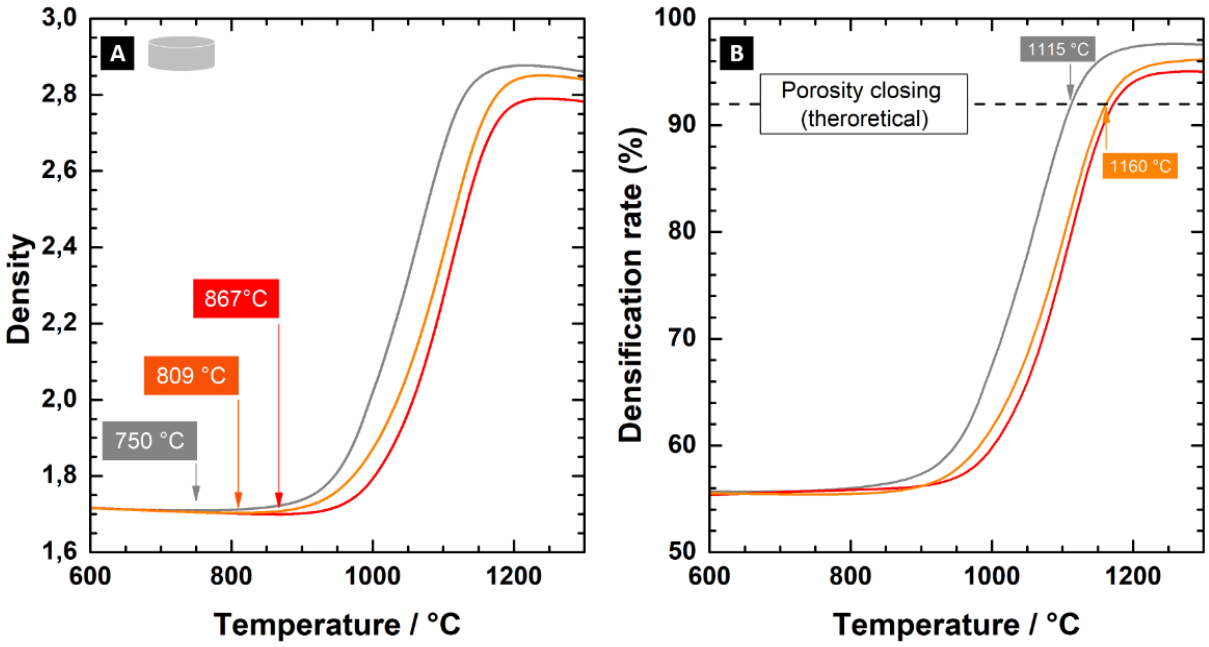


Figure IV-14 : Evolution de (A) la densité (d) et (B) du taux de densification ($D_{\%}$) de pastilles Ø6 de HA_f au cours d'une rampe de montée en température de l'ambiante à 1300 °C à 5 °C/min sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**). La limite de 92 % de densification, matérialisant théoriquement la fermeture de porosité, est également tracée.

L'évolution du taux de densification ($D_{\%}$) des pastilles de HA_f avec l'augmentation de la température sous chaque atmosphère d'étude est représentée sur la Figure IV-14-B. Il est important de noter que ces courbes décrivent des phénomènes intervenant au cours d'une chauffe à 5 °C/min mais ne permettent pas de prédire précisément le taux de densification de la pastille après refroidissement.

Les courbes de densification instantanée confirment le début de densification à plus basse température sous He sec par rapport à une atmosphère riche en CO_2. En revanche, le décalage entre CO_2 sec et CO_2 humide apparaît négligeable. Ce résultat peut être attribué en partie à la difficulté de modéliser l'évolution de la composition de l'HA sous atmosphère humide (cf. section III.1.1.2c), résultant en une mauvaise appréciation de l'évolution de sa densité théorique avec la température sous CO_2 humide.

Le décalage de la densification entre les atmosphères riches en CO_2 et He sec est maintenu sur l'ensemble du domaine étudié. Pour atteindre un même taux de densification sous ces différentes atmosphères, il faut fritter à une température plus élevée de 50 °C sous atmosphère riche en CO_2. Ce décalage en température se répercute également sur la température de fermeture de porosité. Celle-ci intervenant théoriquement lorsque la pastille dépasse 92% de densification, elle est identifiée à 1115 °C sous He sec et à 1160 °C sous CO_2 sec et CO_2 humide, ce qui est cohérent avec les températures identifiées par ATG (cf. section IV.2.2.3a). Après fermeture de porosité, la densification se poursuit sous chaque atmosphère, mais un ralentissement prématuré de la densification semble s'opérer sous CO_2 sec et CO_2 humide. Le taux de densification en fin de traitement thermique est donc équivalent sous les trois atmosphères mais légèrement plus faible sous CO_2 sec et CO_2 humide (97,6% sous He sec ; 96,1% sous CO_2 humide et 95,0% sous CO_2 sec). Malgré un effet néfaste sur le début de la densification, une atmosphère riche en CO_2 permet tout de même d'obtenir des pastilles très denses, avec une faible porosité complètement fermée.

IV.2.2.4 Evolutions microstructurales

L'évolution de la microstructure de HA_f au cours de son frittage a été suivie par imagerie MEB. Trois températures d'intérêt ont été identifiées : 1000 °C (stade intermédiaire du frittage ; avant fermeture de porosité), 1200 °C (stade final du frittage ; après fermeture de porosité) et 1300 °C (fin du frittage) (cf. Figure IV-10 pour repérer ces stades en fonction de l'atmosphère de frittage utilisée).

Trois pastilles Ø13 ont donc été frittées dans le four RS80 pendant 2 h à 1000 °C et 1200 °C respectivement sous chaque atmosphère d'étude. Pour comparaison, trois pastilles ont également été frittées sous He humide contenant 28 kPa de H_2O à 1000 °C. Les rampes de montée en température sont identiques à celles appliquées pour les analyses TG et TM (5 °C/min) de sorte que le taux de densification au point de départ du régime isotherme soit connu (Figure IV-14).

L'état de densification des échantillons après frittage à ces différentes températures est vérifié par mesure de densité hydrostatique et exprimé en termes de taux de densification (en %) par comparaison avec la densité théorique de l'HA (Tableau IV-5). Les mesures de densité hydrostatique étant réalisées à température ambiante, la densité théorique de l'HA est désormais calculée à partir des paramètres de maille obtenus à la température de frittage, après correction par le coefficient de dilatation. Les taux de densification obtenus après frittage sont supérieurs à ceux indiqués sur la Figure IV-14 (*e.g.*, pour le frittage à 1000 °C, écart de 15% de densification en moyenne), comme attendu après application d'un plateau isotherme de 2 h. Après frittage à 1000 °C, le taux de porosité total est supérieur à 8% sous chaque atmosphère d'étude : les échantillons sont bien au stade intermédiaire du frittage. Après frittage à 1200 °C, le taux de porosité total est nettement inférieur à 8% sous chaque atmosphère d'étude : les échantillons sont bien au stade final du frittage.

		He sec	CO_2 sec	CO_2 humide	He humide
1000 °	Densification	84,7 ± 3,0%	73,2 ± 2,0%	75,4 ± 2,6%	86,4 ± 3,2%
	Porosité ouverte	8,3 ± 1,4%	22,4 ± 2,2%	21,6 ± 2,0%	7,7 ± 3,2%
	Porosité fermée	7,0 ± 4,5%	4,4 ± 4,2%	3,0 ± 4,0%	5,9 ± 6,3%
1200 °	Densification	99,9 ± 5,8%	99,2 ± 0,7%	100,7 ± 1,0% (*)	N.A.
	Porosité ouverte	0,6 ± 1,4%	0,4 ± 0,7%	-3,3 ± 0,4% (*)	N.A.
	Porosité fermée	0,5 ± 1,7%	0,4 ± 1,0%	2,6 ± 1,3%	N.A.

Tableau IV-5 : Evaluation du taux de densification, de porosité ouverte et de porosité fermée de pastilles Ø13 de HA_f après un frittage de 2 h à 1000 °C et 1200 °C sous He sec, CO_2 sec, CO_2 humide et He humide (moyenne ± intervalle de confiance à 95% sur 3 pastilles Ø13). (*) : valeurs aberrantes. Celles-ci, observées exclusivement sous CO_2 humide, sont attribuées à la difficulté de prédire la composition de l'HA sous atmosphère humide (cf. section III.1.1.2c). N.A. : non applicable

La surface de ces différentes pastilles a été imagée par MEB Zeiss pour les pastilles frittées à 1000 °C et par MEB Jeol pour les pastilles frittées à 1200 °C (Figure IV-15). Ce panel d'images a été complété par des micrographies de surface et de faciès de rupture des pastilles Ø6 de HA_f après analyses dilatométriques (MEB Zeiss), sans polissage ni métallisation au préalable, de sorte à apprécier l'évolution de la microstructure tout au long du frittage, depuis le cru jusqu'à densification totale.

L'analyse des objets (grains et pores) présents sur ces images conduit aux résultats répertoriés dans le Tableau IV-6.

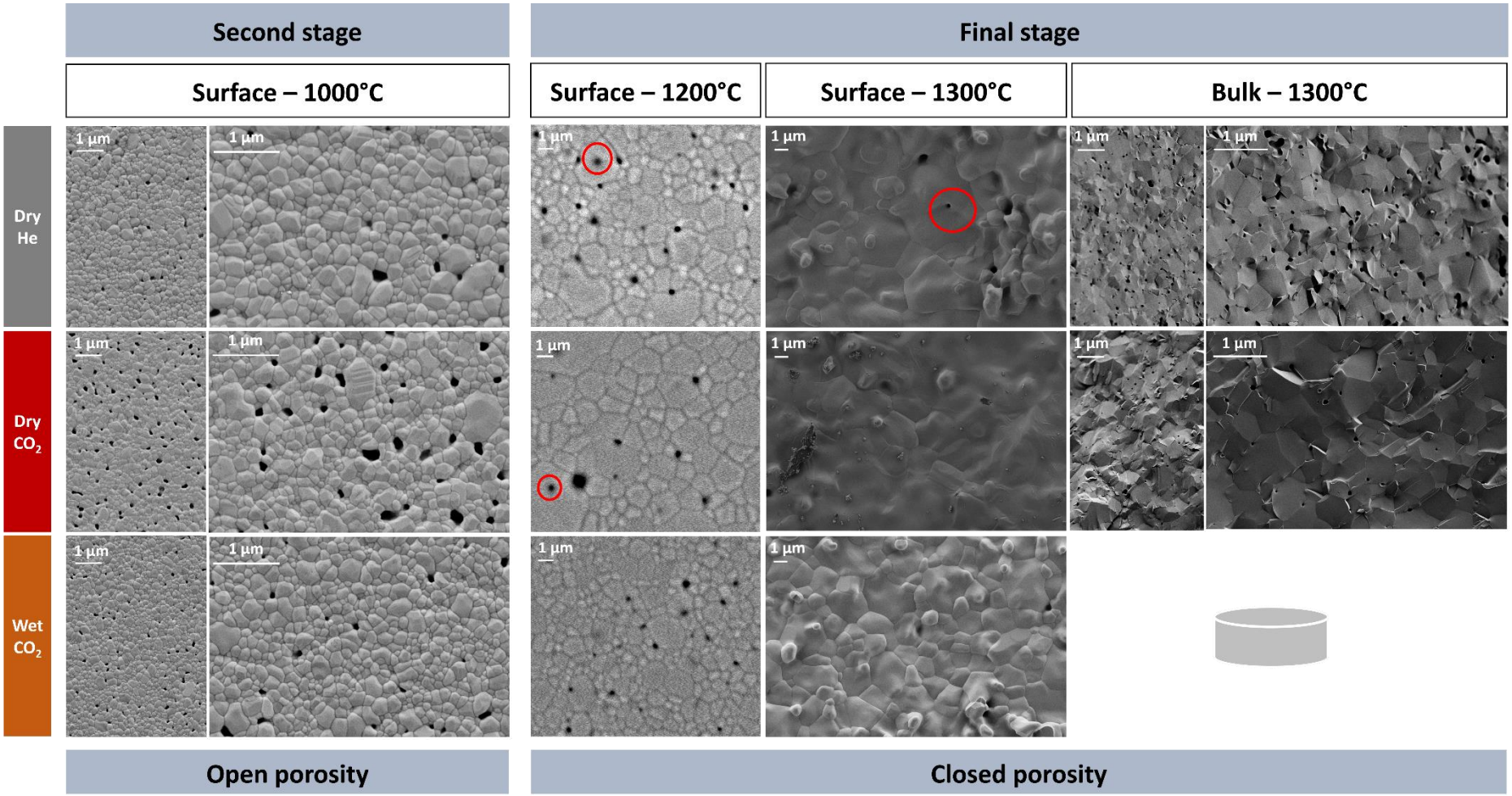


Figure IV-15 : Evolutions microstructurales de pastilles de HA_f au cours de leur frittage sous atmosphères contrôlées. Micrographies de surface de pastilles Ø13 de HA_f frittées à 1000 °C et 1200 °C pendant 2 h et de surface et de faciès de rupture de pastilles Ø6 frittées à 1300 °C sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. **O** porosité intragranulaire

		He sec	CO_2 sec	CO_2 humide
1000 °C	**Grains**	83 ± 37 nm (2098 grains analysés)	74 ± 34 nm (2443 grains analysés)	73 ± 33 nm (2701 grains analysés)
	Pores	41 ± 17 nm 0,63 ± 0,06 pores/µm² (436 pores analysés)	70 ± 23 nm 1,95 ± 0,12 pores/µm² (1693 pores analysés)	48 ± 13 nm 1,50 ± 0,10 pores/µm² (1433 pores analysés)
1200°C	**Grains**	0,42 ± 0,17 µm (895 grains analysés)	0,42 ± 0,18 µm (1024 grains analysés)	0,35 ± 0,14 µm (729 grains analysés)
	Pores	0,36 ± 0,11 µm 0,42 pores/µm² (50 pores analysés)	0,29 ± 0,08 µm 0,22 pores/µm² (26 pores analysés)	0,31 ± 0,06 µm 0,24 pores/µm² (63 pores analysés)

Tableau IV-6 : Analyse de la microstructure en surface de pastilles Ø13 de HA_f frittées à 1000 °C et 1200 °C pendant 2 h sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Taille de grains, taille de pores et densité de pores en surface (moyenne ± écart-type, le nombre de particules analysées étant précisé directement dans le tableau).

Stade intermédiaire du frittage

Après frittage à 1000 °C, quelle que soit l'atmosphère, la distribution de taille de grains est monomodale (Figure IV-16-A), les pores sont localisés au niveau des points triples des joints de grains et aucun pore intragranulaire n'est observé. La taille moyenne de grains est supérieure sous He sec (83± 37 nm) que sous CO_2 sec et CO_2 humide (74 ± 34 nm) et le réseau de pores est moins dense. Les mesures de densité hydrostatique à 1000 °C mettent également en évidence une densification plus importante (85% sous He sec contre 74% de densification sous CO_2 sec et humide). Ces résultats traduisent un stade plus avancé du frittage sous He sec, cohérent avec les analyses dilatométriques (Figure IV-9), celles-ci indiquant un retrait et une vitesse de retrait plus élevés sous cette atmosphère par rapport à sous CO_2 sec ou humide à 1000 °C.

En revanche, aucune différence significative n'est observée entre la microstructure de surface après frittage sous CO_2 sec et CO_2 humide. Les taux de densification atteints sont également équivalents sous ces deux atmosphères, ce qui n'est pas en accord avec les analyses dilatométriques (Figure IV-9). Ces dernières montrent un retrait plus important à 1000 °C sous CO_2 humide que sous CO_2 sec et une vitesse de retrait similaire. L'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère riche en CO_2 semble donc avoir ralenti la densification en conditions isothermes, sans pour autant impacter le grossissement granulaire.

Le constat opposé s'observe après ajout de vapeur d'eau dans une atmosphère dépourvue de CO_2. Les mesures de densité montrent un taux de densification équivalent sous He sec et He humide après frittage à 1000 °C pendant 2 h, et la microstructure obtenue est plus grossière sous He humide que sous He sec (112 ± 43 nm). Le retrait et la vitesse de retrait sont pourtant plus importants sous He sec que sous He humide à 1000 °C. Ces résultats suggèrent donc que l'ajout de vapeur d'eau dans une atmosphère dépourvue de CO_2 catalyse autant la densification que le grossissement granulaire en conditions isothermes. Ces conclusions rejoignent celles tirées par Ababou, qui montrent également une catalyse de la densification de l'HA sous Ar humide (contenant 6,8 kPa de H_2O) par rapport à sous air après 40 min de palier isotherme à 1075 °C [231].

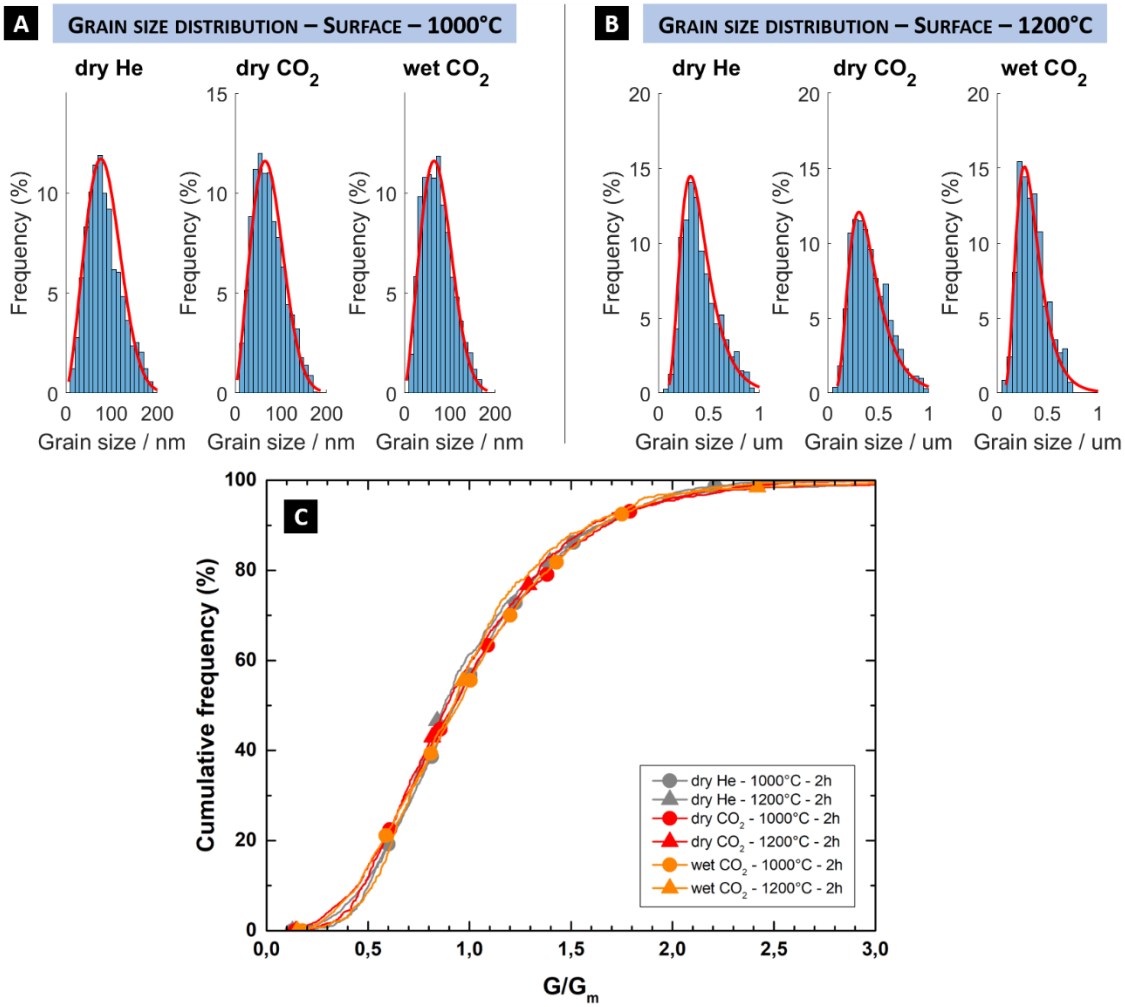


Figure IV-16 : Evolution de la répartition granulaire en surface de pastilles Ø13 de HA_f après frittage à 1000 °C et 1200 °C pendant 2 h sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. (A) Distribution de taille de grains après frittage à 1000 °C. (B) Distribution de taille de grains après frittage à 1200 °C. Les distributions sont approchées par une loi log-normal. (C) Distributions granulaires cumulées en coordonnées réduites (G : taille de grain ; G_m : taille de grain moyenne). Les distributions sont auto-similaires.

<u>Stade final du frittage</u>

La taille moyenne de grains est 5 fois plus importante après frittage à 1200 °C qu'après frittage à 1000 °C sous chaque atmosphère d'étude (Tableau IV-6). Un grossissement granulaire important vient donc accompagner la densification en stade final du frittage de l'HA, quelle que soit l'atmosphère. La répartition granulaire reste monomodale malgré ce grossissement granulaire (Figure IV-16-B).

Le tracé des distributions granulaires en coordonnées réduites G/G_m, avec G la taille de grain et G_m la taille de grain moyenne, permet de s'affranchir du facteur d'échelle et de comparer la distribution granulaire à 1000 °C et à 1200 °C sur un même graphique. Les distributions sont superposables quelles que soient la température et l'atmosphère d'étude (Figure IV-16-C). Le caractère auto-similaire des courbes de distribution granulaire cumulée suggère un grossissement normal des grains. La distribution entre petits et gros grains est conservée pendant le grossissement granulaire. Autrement dit, *l*es microstructures sont toutes identiques à un facteur d'échelle près. Pourtant, quelques pores intragranulaires sont visibles sous He sec et sous CO_2 sec après frittage à 1200 °C (Figure IV-15 – **o**), ce qui suggère un phénomène de séparation pores-joints de grains caractéristique d'un grossissement granulaire anormal sous ces deux atmosphères.

En revanche, sous CO_2 humide, aucun pore intragranulaire n'est visible sur les micrographies de surface et la taille moyenne des grains (0,35 ± 0,14 µm) est significativement plus faible que sous CO_2 sec (0,42 ± 0,18 µm) et He sec (0,42 ± 0,17 µm) à 1200 ° C (Tableau IV-6). Par ailleurs, après frittage à 1300 °C, la microstructure obtenue sous CO_2 humide reste plus dense, plus fine et plus homogène que celles obtenues sous He sec ou CO_2 sec. L'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement thermique influence donc considérablement la microstructure finale de la pastille. Ce phénomène peut être le résultat de l'enfermement de molécules gazeuses de H_2O dans la porosité fermée. Celui-ci génère un gradient de pression entre les zones de matière densifiée et l'intérieur des pores, pouvant contribuer à alimenter la surface des joints de grains en ions hydroxyde, éléments structurels dont la diffusion gouverne la densification dans le cas de l'HA d'après Ababou et Senamaud *et al.* [231,232]. Par ailleurs, les molécules gazeuses de H_2O, par leur petite taille et leur affinité avec l'HA, sont certainement plus mobiles que les molécules gazeuses de CO_2. Elles peuvent donc s'échapper des pores par diffusion dans la pastille, réduisant la pression en leur sein et permettant leur élimination progressive. Enfin, la présence de molécules gazeuses de H_2O dans la porosité pourrait favoriser la ségrégation de certaines espèces chimiques au niveau des joints de grain (*e.g.*, par acidification des joints de grain par interaction avec les molécules de CO_2), venant ainsi bloquer leur mouvement et donc le grossissement granulaire.

Contrairement à la vapeur d'eau, une pression partielle en CO_2 ne semble pas impacter significativement la microstructure d'une pastille après frittage à 1300 °C. La taille moyenne des grains observée sous CO_2 sec et sous He sec est équivalente (Tableau IV-6). Pourtant, à 1000 °C, la taille moyenne des grains observée était inférieure sous CO_2 sec (74 ± 34 nm) que sous He sec (83 ± 37 nm). Un entraînement cinétique du grossissement granulaire sous CO_2 sec se met donc en place au cours du stade final du frittage, de sorte à rejoindre la taille de grains obtenue sous He sec. Le ralentissement prématuré de la densification sous CO_2 sec (observé dans la section IV.2.2.3c) peut être corrélé à ce fort grossissement granulaire en stade final de frittage.

IV.2.3 Etude fondamentale des mécanismes de frittage

La phénoménologie du frittage de HA_f sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide met en évidence des différences de comportement. Une étude fondamentale du frittage de HA_f sous chacune de ces atmosphères est mise en place pour identifier l'origine de ces différences et caractériser finement les mouvements de matière sous chaque atmosphère. Cette partie s'attache à identifier le mécanisme prépondérant de la densification et du grossissement granulaire de l'HA stœchiométrique sous chaque atmosphère d'étude. L'acquisition des données a été réalisée par P. Jacquemier, dans le cadre de son projet de master.

IV.2.3.1 Etude des mécanismes densifiants

La détermination du mécanisme prépondérant de la densification s'effectue à partir de mesures en dilatométrie par incréments de température (méthode de Dorn). Ces mesures donnent également accès à l'énergie d'activation du frittage sous chaque atmosphère.

a. Identification du mécanisme prépondérant de la densification

La méthode de Dorn consiste à trouver le modèle mathématique auquel correspond l'évolution de la vitesse du retrait linéaire avec le temps sur un plateau isotherme.

La vitesse de retrait linéaire en conditions isothermes évolue suivant (eq.IV.10) dans le cas d'une densification par diffusion de matière aux joints de grains et suivant (eq.IV.11) dans le cas d'une densification par diffusion de matière en volume.

(eq.IV.10) $$\frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = n\left(\frac{2{,}14\,\gamma\,\Omega\;b\,D_b}{kTa^4}\right)^n t^{n-1} \text{ avec } n = \frac{1}{3}$$

(eq.IV.11) $$\frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = n\left(\frac{5{,}34\,\gamma\,\Omega\,D_v}{kTa^3}\right)^n t^{n-1} \text{ avec } n = \frac{1}{2}$$

avec D_v, D_b : coefficients de diffusion respectivement en volume et aux joints de grains
Ω : volume atomique du matériau
γ : tension de surface solide/gaz
k : constante de Boltzmann
T : température du plateau isotherme
a : taille des particules
b : épaisseur du joint de grains.

Ce modèle est dérivé des lois de vitesse de construction de ponts entre deux grains de même diamètre, en conditions isothermes et isotropes [240]. Il ne s'applique que si la microstructure de l'échantillon ne change pas sur un plateau isotherme. Or, un grossissement granulaire est susceptible d'intervenir en parallèle de la densification. Ce grossissement granulaire est supposé négligeable par rapport aux mécanismes densifiants tant que la porosité reste ouverte, *i.e.* tant que la densité est inférieure à 92%. Dans la littérature, les expérimentateurs appliquent pourtant cette méthode jusqu'à densification totale des pièces [241–248].

Du point de vue expérimental, une seule analyse dilatométrique est nécessaire. Le cycle thermique utilisé se décompose en deux étapes : rampe à 30 °C/min de l'ambiante jusqu'à 700 °C sous He sec et jusqu'à 900 °C sous atmosphère riche en CO_2, puis succession de plateaux isothermes de 30 min à 25 °C d'intervalle jusqu'à 1125 °C, la porosité devenant fermée au-delà de cette température. La rampe entre deux plateaux isothermes est de 30 °C/min. Les courbes dilatométriques et les courbes de vitesse obtenues au cours des différents incréments de températures sont représentées sur les Figure IV-17-A et Figure IV-17-B respectivement.

Le signal global est découpé en tronçon correspondant à chaque plateau isotherme. La partie correspondant à chaque rampe en température entre les plateaux est supprimée. La partie du signal correspondant à la stabilisation de la température du four autour de la commande (8 premières minutes de chaque plateau) est également supprimée, ainsi que la mise en température de l'échantillon (10 minutes supplémentaires). Le signal dilatométrique est ensuite réinitialisé sur chaque tronçon sélectionné et dérivé pour obtenir la vitesse de densification. L'évolution du logarithme de la vitesse avec le logarithme du temps est approchée par une régression affine (un exemple est présenté sur la Figure IV-17-C).

Le coefficient directeur de la droite obtenue correspond à la valeur de (n-1). La valeur finale de n est obtenue en moyennant les valeurs de n mesurées sur chaque plateau isotherme. Les points aberrants, définis par les conditions $n > 0{,}6$ et $n < 0{,}3$, n'ont pas été pris en compte. De même, les régressions linéaires présentant un $R^2 < 0{,}6$ n'ont pas été prises en compte.

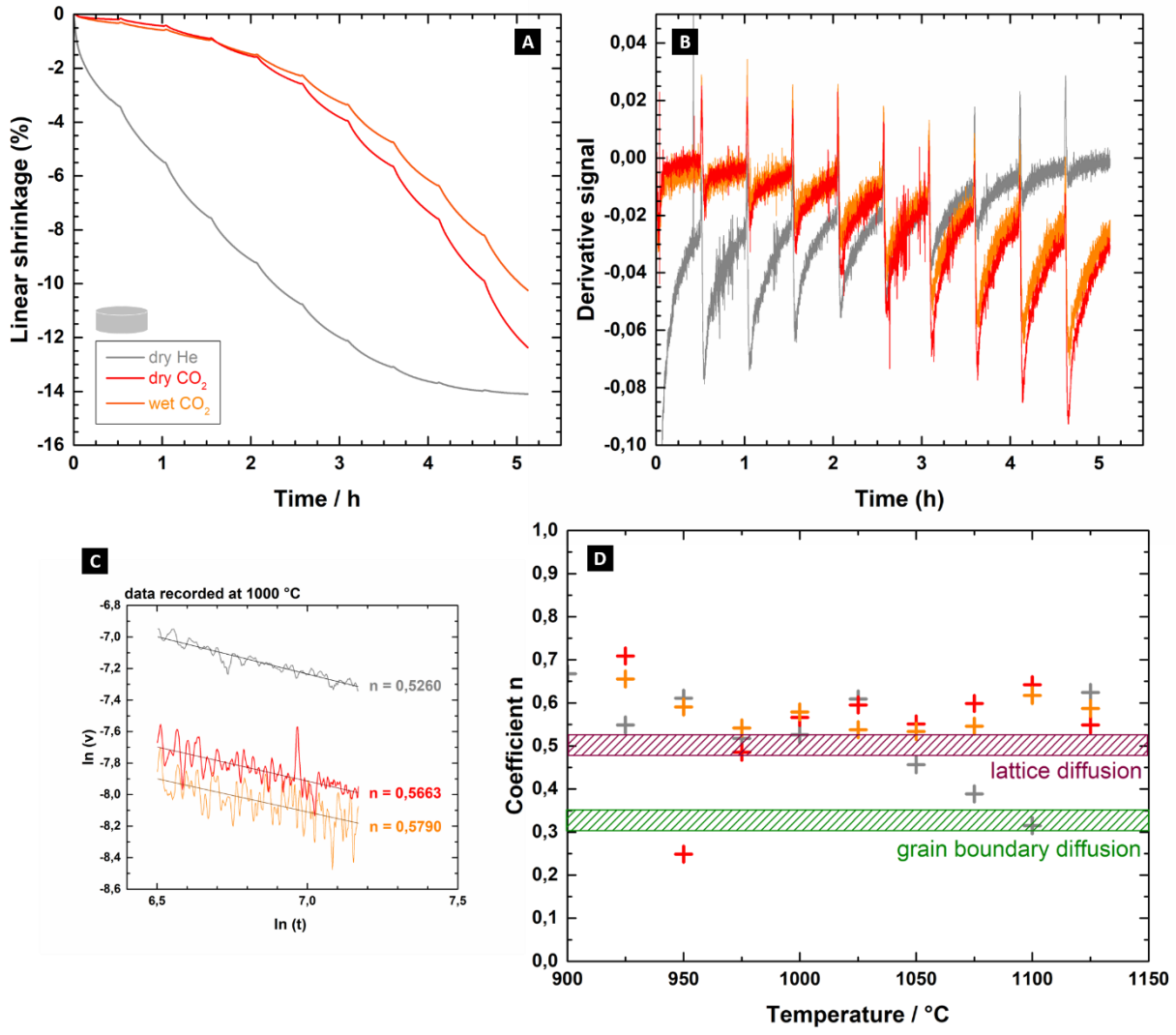


Figure IV-17 : Etude fondamentale de la densification de l'HA stœchiométrique sous atmosphères contrôlées par méthode de Dorn. (A) Courbes dilatométriques de pastilles Ø6 de HA_f sous He sec (**gris**), CO_2 sec (**rouge**) et CO_2 humide (**orange**) obtenues par succession de plateaux isothermes de 30 min de 900 °C à 1125 °C, séparés par un incrément de température de 25 °C. (B) Dérivées des signaux dilatométriques globaux. (C) Détail de l'identification de la valeur du coefficient n à 1000 °C : évolution du logarithme népérien de la vitesse en fonction du logarithme népérien du temps sur un plateau isotherme. (D) Valeur du coefficient n caractéristique du mécanisme prépondérant de la densification, identifiée sur chaque plateau isotherme.

Les valeurs du coefficient n identifiées sous chaque atmosphère d'étude sont répertoriées dans le Tableau IV-7. **Le mécanisme à l'origine de la densification correspond à une diffusion de matière par le volume du grain, quelle que soit l'atmosphère.**

	He sec	CO_2 sec	CO_2 humide
n	0,49 ± 0,06 (5 plateaux utilisés)	0,53 ± 0,08 (4 plateaux utilisés)	0,53 ± 0,06 (6 plateaux valables)

Tableau IV-7 : Identification du mécanisme prépondérant de la densification de l'HA stœchiométrique sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Valeur du coefficient n caractéristique du mécanisme, évalué par méthode de Dorn appliquée sur pastilles Ø6 de HA_f (moyenne ± écart-type, le nombre de données utilisées est précisé directement dans le tableau).

Ce résultat est incohérent avec la littérature. Ababou et He *et al.* énoncent que la densification de l'HA s'effectue par mécanisme de diffusion aux joints de grains [213,231]. Toutefois, Ababou précise que sa méthode de détermination du mécanisme prépondérant de la densification n'est pas concluante, et que le résultat qu'il annonce n'est valable que sous vapeur d'eau.

Trop peu de données peuvent être reliées à un phénomène physique connu. Le coefficient directeur de la droite f définie par ln(v)=f(ln(t)) est majoritairement compris entre 0,6 et 0,7 (Figure IV-17-D). De telles valeurs ont déjà été observées dans la littérature et attribuées à un réarrangement des particules [249], ou encore à la mise en température de l'échantillon [242]. Pourtant, d'une part, aucune différence significative n'est observée entre les résultats obtenus sous CO_2 sec et sous CO_2 humide, malgré la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère qui tend à catalyser les flux de chaleur. D'autre part, le temps nécessaire à la mise en température de l'échantillon a été pris en compte au cours du dépouillement des données.

Les valeurs du coefficient n comprises entre 0,6 et 0,7 peut également traduire la participation de plusieurs mécanismes à la densification, et non d'un unique mécanisme prépondérant. Une autre hypothèse permettant d'expliquer de tels coefficients est une anisotropie de la construction des ponts entre les grains. Celle-ci modifierait les lois théoriques de cinétique de densification (le coefficient d'anisotropie de HA_f sous chaque atmosphère est supérieur à 1, Tableau IV-4). Il faut donc souligner l'importante incertitude portant sur le mécanisme de densification identifiée par la méthode de Dorn.

b. Détermination de l'énergie d'activation du frittage

Les mesures réalisées par dilatométrie par incréments de température permettent de remonter à l'énergie d'activation (E_a) de la densification de l'HA. Celle-ci est liée au coefficient de diffusion (D) par la relation (eq.IV.12). Par conséquent, E_a est liée au retrait linéaire par la relation (eq.IV.13), en supposant le grossissement granulaire négligeable.

(eq.IV.12) $$D(T) = \frac{D_0}{T} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(eq.IV.13) $$\frac{\Delta l}{l_0} = k_D(T) t^n \text{ avec } k_D(T) = \frac{k_0}{T} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Si l'écart de température entre deux plateaux isothermes à T_1 et T_2 n'est pas trop important et si la vitesse de chauffe est suffisamment élevée, alors la relation (eq.IV.14) est vérifiée.

(eq.IV.14) $$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{fin du plateau à } T_1} = \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{début du plateau à } T_2}$$

Puis, la vitesse en fin du plateau isotherme à T_1 (V_{1f}) et la vitesse en début de plateau isotherme à T_2 (V_{2i}) sont définies par les relations (eq.IV.15) et (eq.IV.16) respectivement.

(eq.IV.15) $$V_{1f} = n k_D(T_1) \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^{\frac{n-1}{n}}_{\text{fin du plateau à } T_1}$$

(eq.IV.16) $$V_{2i} = n k_D(T_2) \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^{\frac{n-1}{n}}_{\text{début du plateau à } T_2}$$

La mesure de E_a s'effectue ensuite à partir de la relation (eq.IV.17), obtenue en combinant (eq.IV.14), (eq.IV.15) et (eq.IV.16).

(eq.IV.17) $$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1-T_2}\ln\left(\frac{V_{1f}T_1}{V_{2i}T_2}\right)$$

La détermination des valeurs de V_{1f} et V_{2i} s'effectue par extrapolation linéaire de la courbe de vitesse en début et en fin de plateau isotherme en suivant la procédure détaillée dans les travaux de thèse de D. Brégiroux [241]. La valeur finale de E_a correspond à la moyenne des valeurs mesurées. Les valeurs obtenues avec les deux premiers plateaux ne sont pas utilisées pour le calcul (les mécanismes de densification ne sont pas encore activés en début de cycle thermique).

L'énergie moyenne d'activation de la densification sous chaque atmosphère de frittage est répertoriée dans le Tableau IV-8. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature sous air. Seuls les travaux de He *et al.* conduisent à une énergie d'activation de la densification nettement supérieure (1150 kJ/mol [213]). L'énergie d'activation de la densification de HA_f sous He sec est significativement plus faible que celle obtenue sous atmosphère riche en CO_2 (483 kJ/mol contre 684 kJ/mol en moyenne). Ce résultat peut alors expliquer, en partie, le décalage à plus haute température de l'activation du retrait sous atmosphère riche en CO_2 par rapport à sous He sec (cf. section IV.2.2.3b, Figure IV-10) : une plus grande énergie est également requise pour initier la densification sous cette atmosphère. L'énergie d'activation de la densification de HA_f sous CO_2 sec est également plus importante que celle sous CO_2 humide, mais la différence ne semble pas significative. **L'énergie d'activation de la densification varie donc en fonction du gaz porteur, mais n'est pas (ou peu) influencée par la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère.**

	Air - littérature		He sec	CO_2 sec	CO_2 humide
Ea	[213]	1150 kJ/mol	483 ± 31 kJ/mol (14 plateaux utilisés)	711 ± 56 kJ/mol (7 plateaux utilisés)	656 ± 20 kJ/mol (7 plateaux utilisés)
	[231]	677 kJ/mol			
	[250]	413 kJ/mol			
	[251]	440 kJ/mol			

Tableau IV-8 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a) de la densification de l'HA stœchiométrique sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide, par méthode de Dorn appliquée sur pastilles Ø6 de HA_f. Valeur de E_a identifiée (moyenne ± écart-type, le nombre de données utilisées est précisé directement dans le tableau). Pour comparaison, valeur de E_a sous air relevée dans la littérature.

En théorie, l'énergie d'activation correspond à l'énergie nécessaire pour permettre le déplacement de l'espèce chimique dont la diffusion est cinétiquement limitante pour la densification. Par conséquent, une énergie d'activation plus élevée sous atmosphère riche en CO_2 par rapport à sous He sec suggère que l'espèce cinétiquement limitante change entre ces deux atmosphères. Compte tenu des échanges ioniques avec l'atmosphère, l'ion carbonate en sites A serait alors l'espèce limitante pour la densification de l'HA sous atmosphère riche en CO_2. L'énergie nécessaire au déplacement d'un ion carbonate en sites A serait de 684 kJ/mol (en moyennant l'énergie obtenue sous CO_2 sec et sous CO_2 humide). L'énergie d'activation sous air relevée par Ababou étant très proche de cette valeur (E_a = 677 kJ/mol [231]), il est possible que des ions carbonate se soient substitués en sites A pendant son étude (l'air ambiant contient environ 0,04% de CO_2). Au contraire, l'air utilisé par Lukic *et al.* pour l'étude de la densification de l'HA serait exempt de CO_2 (E_a = 413 kJ/mol [250]).

L'identification de l'ion carbonate comme élément limitant de la densification sous atmosphère riche en CO_2 conforte finalement l'hypothèse avancée par J-P. Lafon sur l'effet néfaste des ions carbonate en sites A sur le frittage. Il y aurait alors un effet double de ces ions carbonate en A sur le frittage.

D'une part, la réaction solide/gaz menant à la présence de ces ions en sites A pompe de la chaleur apportée par le four et retarde la densification (cf. section IV.2.2.3b, Figure IV-11). D'autre part, les ions carbonate retardent la diffusion de matière, probablement par encombrement stérique (cf. section I) malgré la formation de lacunes en sites A. Une plus grande énergie thermique est alors requise pour activer les mouvements de matière en présence d'ions carbonate. Ce résultat conforte également l'idée que la décarbonatation des sites A peut influencer la vitesse de certains phénomènes contribuant à la densification (hypothèse avancée dans la section IV.2.2.3b), d'une part, en forçant la diffusion des ions carbonate en sites A et l'entraînement des autres espèces ioniques constituant l'HA avec, et d'autre part, en éliminant l'espèce cinétiquement limitante.

IV.2.3.2 Etude cinétique de grossissement granulaire

Le mécanisme prépondérant du grossissement granulaire de HA_f sous chaque atmosphère d'étude est identifié par suivi de la cinétique de grossissement granulaire en conditions isothermes. L'évolution de la taille de grains en fonction du temps sur un plateau isotherme à la température T peut être modélisée par une loi de type (eq.IV.18), où G_0 défini le rayon moyen initial des grains et E_G correspond à l'énergie d'activation du grossissement granulaire.

(eq.IV.18) $$G^m - {G_0}^m = k_G(T)t \text{ avec } k_G(T) = \frac{k_0}{T} e^{-\frac{E_G}{RT}}$$

L'exposant m dépend du mécanisme de diffusion responsable du grossissement granulaire (Tableau IV-9). Ce modèle cinétique ne s'applique que sur des matériaux à porosité fermée [252]. Par ailleurs, dans le cas de distribution granulaire auto-similaire, la cinétique de grossissement granulaire peut être caractérisée à partir de la taille moyenne de grains uniquement [253].

	Mécanisme	**m**
Croissance contrôlée par les pores	Diffusion superficielle	4
	Diffusion en volume	3
	Diffusion gazeuse (vapeur saturante)	3
	Diffusion gazeuse (gaz neutre)	2
	Evaporation – condensation dans le pore	2
Croissance contrôlée par les joints de grains	Matériau sans impureté	2
	Matériau contenant des impuretés - Diffusion à travers la seconde phase	3
	- Freinage par dissolution préférentielle Solubilité forte	3
	Solubilité faible	2

Tableau IV-9 : Valeurs de l'exposant m de la relation $G^m - {G_0}^m = k_G t$ en fonction du mécanisme de grossissement granulaire (source : [252])

Des pastilles Ø13 ont donc été frittées dans le four RS80 en conditions isothermes pendant 0,5 h, 2 h et 10 h respectivement sous chaque atmosphère d'étude. Les températures de frittage sont adaptées pour chaque atmosphère : 1120 °C, 1150 °C et 1200 °C sous He sec, CO_2 humide et CO_2 sec respectivement. Les microstructures en surface de ces pastilles ont été imagées par MEB Jeol. Les lois cinétiques de grossissement granulaire identifiées sont présentées sur la Figure IV-18.

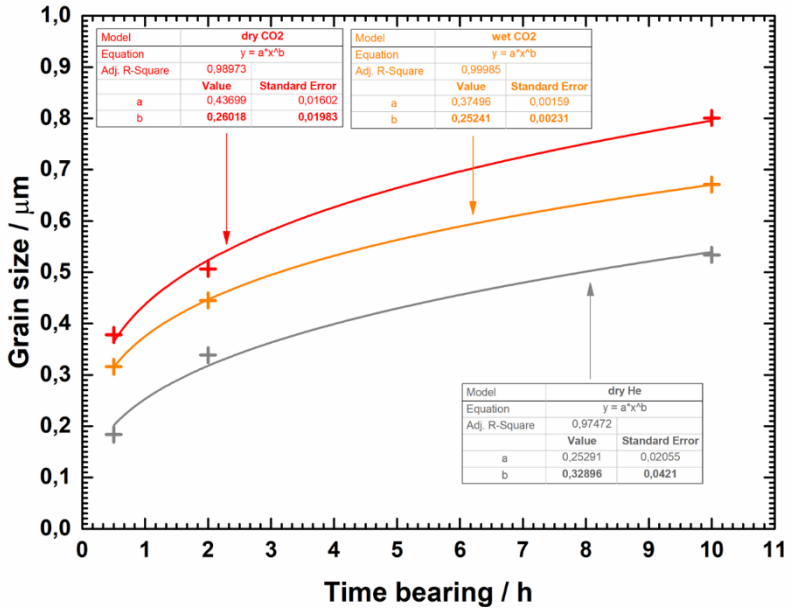


Figure IV-18 : Etude fondamentale du grossissement granulaire de l'HA stœchiométrique sous atmosphères contrôlées par suivi de la cinétique de grossissement granulaire. Evolution de la taille moyenne des grains en surface de pastilles Ø13 de HA_f avec le temps de palier à 1120 °C sous He sec (**gris**), à 1200 °C sous CO_2 sec (**rouge**) et à 1150 °C sous CO_2 humide (**orange**). Une régression de type $y = ax^b$ est calculée sur chaque jeu de données.

La taille moyenne des grains obtenue pour chaque échantillon est utilisée pour obtenir la loi cinétique sous chaque atmosphère. La croissance granulaire suit une loi de type (eq.IV.19) sous He sec et une loi de type (eq.IV.20) sous atmosphère riche en CO_2.

(eq.IV.19) $$G^3 - {G_0}^3 = k_G t$$

(eq.IV.20) $$G^4 - {G_0}^4 = k_G t$$

Nos échantillons étant monophasiques (section IV.2.1.2), le coefficient 3 obtenu sous He sec traduit une croissance granulaire contrôlée par la porosité. Sur la base de ce résultat, il est impossible de déterminer si la matière se déplace autour du pore par diffusion en volume ou à travers le pore par diffusion gazeuse, mais un mécanisme de diffusion de matière sous forme gazeuse à travers le pore est plus probable [227]. Le coefficient 4 obtenu sous CO_2 sec et CO_2 humide traduit une croissance granulaire contrôlée par la porosité également, mais avec un déplacement de matière par diffusion superficielle autour des pores. Il s'agit du mécanisme à l'origine de la croissance granulaire de l'HA sous air identifié par Ababou [231] (pour rappel, l'air utilisé par Ababou semble contenir des traces de CO_2).

Sous atmosphère riche en CO_2, un phénomène vient donc modifier et limiter le grossissement granulaire. Par exemple, l'enfermement de molécules gazeuses de CO_2 de grande dimension, provenant de l'atmosphère de frittage ou issues de la décarbonatation des sites A) dans les pores fermés pourrait empêcher le déplacement de matière à travers les pores et forcerait leur déplacement par la surface. Ajouter de la vapeur d'eau dans une atmosphère riche en CO_2 ne prévient pas de ce phénomène.

De façon surprenante, la taille moyenne de grains d'une pastille frittée pendant 2 h à 1200 °C sous He sec (0,42 ± 0,17 µm) et sous CO_2 sec (0,42 ± 0,18 µm) est équivalente (cf. section IV.2.2.4, Tableau

IV-6), malgré une cinétique de grossissement granulaire plus rapide sous He sec. Ce résultat peut s'expliquer par un changement de mécanisme de grossissement granulaire à 1200 °C sous He sec pour un mécanisme plus lent (pour rappel, la loi cinétique de grossissement granulaire sous He sec (eq.IV.19) est identifiée à partir de microstructures de pastilles frittées à 1120 °C et non à 1200 °C). Plus vraisemblablement, la croissance granulaire étant fonction à la fois du temps et de la température (cf. (eq.IV.18)), une plus grande influence de la température sous CO_2 sec peut expliquer une taille de grains égale tout en suivant un mécanisme plus lent que sous He sec après frittage à 1200 °C pendant 2 h. Autrement dit, l'énergie d'activation du grossissement granulaire sous CO_2 sec serait plus importante que sous He sec. L'énergie d'activation étant fonction à la fois de l'élément dont la diffusion est limitante et du chemin suivi, il est impossible de déterminer si l'élément limitant du grossissement granulaire est différent sous ces deux atmosphères.

Au contraire, la taille moyenne de grains obtenue après frittage à 1200 °C pendant 2 h sous CO_2 humide (0,35 ± 0,14 µm) est significativement plus faible que celle obtenue sous CO_2 sec (0,42 ± 0,18 µm), malgré une loi cinétique de grossissement granulaire identique. Le phénomène qui vient ralentir le grossissement granulaire sous CO_2 humide peut n'intervenir qu'à partir de 1200 °C (pour rappel, la loi cinétique (eq.IV.20) de grossissement granulaire sous CO_2 humide est identifiée à partir de microstructures de pastilles frittées à 1150 °C et non à 1200 °C). Il est également possible que l'augmentation de la température sous CO_2 humide influence peu la croissance granulaire, *i.e.* que l'énergie d'activation du grossissement granulaire sous CO_2 humide soit plus faible que celui sous CO_2 sec. Dans ce cas, une énergie d'activation plus faible suggère un changement d'espèce limitante du grossissement granulaire.

Supposons que l'ion carbonate en sites A soit l'espèce limitante du grossissement granulaire sous CO_2 sec. Sous CO_2 humide contenant 2 kPa de H_2O, après fermeture de porosité, la composition de l'atmosphère régnant dans les pores et la température appliquée imposent théoriquement la présence d'ions carbonate en sites A (cf. section III.1.1.2c, Figure III-5). Cependant, le modèle dont découle cette affirmation ne retranscrit pas fidèlement l'influence de la vapeur d'eau sur les échanges ioniques. Nous avions alors envisagé la formation d'une couche hydratée à la surface des grains d'apatite, modifiant les pressions partielles locales perçues par la matière et empêchant la carbonatation des sites A, ceci afin d'expliquer l'écart entre le modèle de stabilité thermique et la réalité expérimentale (cf. section III.1.1.2c, Figure III-6). De la même façon, une couche hydratée pourrait venir se déposer en extrême surface des pores en présence de vapeur d'eau dans la porosité fermée, déstabilisant ainsi les ions carbonate en sites A. Ceux-ci ne pouvant plus rester dans la structure apatitique, les ions hydroxydes deviendraient les éléments limitants du grossissement granulaire sous CO_2 humide.

Le gaz porteur conditionnerait alors la façon dont la matière migre au cours du grossissement granulaire (sous He : transport par voie gazeuse ; sous CO_2 : diffusion superficielle) et l'ajout de vapeur d'eau modifierait l'espèce limitante de la diffusion (Figure IV-19). En revanche, l'espèce limitante de la diffusion dans le volume ne serait pas modifiée par l'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère. La granulométrie fine et homogène observée sur les pastilles d'HA frittées sous CO_2 humide à 1300 °C (cf. section IV.2.2.4) peut alors s'expliquer par une cinétique de diffusion superficielle très lente des ions hydroxyde (comparée à celle du transport par voie gazeuse) et/ou par le comblement des lacunes en sites A par réaction chimique entre l'apatite et cette couche hydratée, et donc la présence favorise les mouvements de matière superficiels.

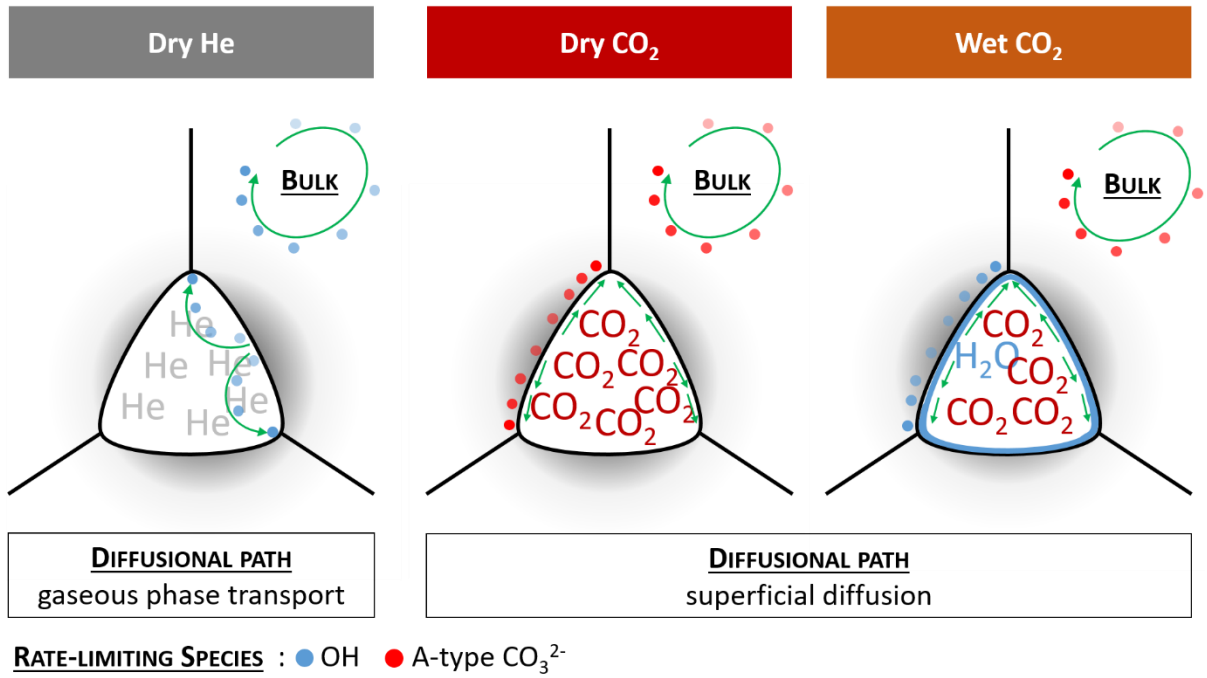
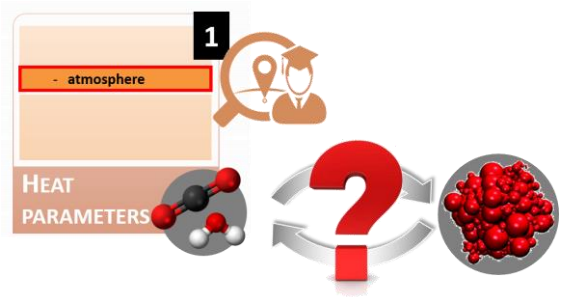


Figure IV-19 : Représentation schématique de l'influence de l'atmosphère (de gauche à droite : He sec, CO_2 sec et CO_2 humide) sur le mécanisme de grossissement granulaire de l'HA stœchiométrique au cours du stade final du frittage.

IV.2.4 Résumé



L'influence de l'atmosphère sur le comportement en frittage de l'HA stœchiométrique a été mise en évidence dans cette première partie. La réduction de surface aux basses températures (< 800 °C) est plus importante sous atmosphère riche en CO_2 par rapport à une atmosphère qui en est dépourvue. Ce phénomène est attribué à la formation de lacunes et/ou à une libération de vapeur d'eau en extrême surface des grains suite aux échanges ioniques avec l'atmosphère. En revanche, la composition de l'atmosphère n'influence pas la réduction de surface pour des températures supérieures à 900 °C.

Une atmosphère riche en CO_2 décale à plus haute température l'activation du retrait. Ce phénomène s'explique par les réactions solide/gaz qui s'opèrent entre les sites A de la structure apatitique et l'atmosphère, conduisant d'une part, à une perte partielle de l'énergie thermique apportée par le four, et d'autre part, à la carbonatation des sites A dont la diffusion devient cinétiquement limitante et requiert un apport plus important d'énergie.

Le retard de densification par rapport à une atmosphère dépourvue de CO_2 est maintenu pendant le stade intermédiaire de frittage. En revanche, le retrait en fin de frittage est équivalent sous les deux atmosphères du fait d'une vitesse de retrait accélérée sous atmosphère riche en CO_2 dès 1050 °C. Cet entrainement cinétique est attribué à la présence d'une phase C_bHA très lacunaire aux joints de grains, jouant le rôle d'ajout de frittage. Dans une moindre mesure, la décarbonatation des sites A contribue également à l'accélération du retrait, en forçant la diffusion des espèces ioniques constituants l'HA.

En fin de frittage sous atmosphère riche en CO_2, des molécules gazeuses de CO_2 se retrouvent emprisonnées dans la porosité fermée, soit par enfermement des molécules atmosphériques, soit par décarbonatation des sites A. La présence de ces molécules modifie le mécanisme de grossissement granulaire en bloquant les mouvements de matière sous forme gazeuse à travers les pores et en imposant des mouvements de matière superficiels plus lents. L'augmentation de la température catalyse le grossissement granulaire de manière plus importante sous atmosphère riche en CO_2, de sorte que la microstructure en fin de frittage est comparable à celle obtenue sous atmosphère dépourvue de CO_2.

Ajouter de la vapeur d'eau dans une atmosphère riche en CO_2 abaisse la température d'activation du retrait et réduit la vitesse de retrait au cours du frittage. Ces phénomènes sont liés à une forte réduction de la carbonatation des sites A. Ajouter de la vapeur d'eau permet également d'obtenir des microstructures finales plus denses, à la granulométrie fine et homogène, grâce à un enrichissement des joints de grains et de la surface des pores en ions hydroxyde (favorise à la fois la densification et réduit l'influence de la température sur le grossissement granulaire).

IV.3 Influence de la composition initiale des sites A sur le frittage de l'HA

Cette seconde partie se focalise sur le frittage d'apatites phosphocalciques de composition de sites A variable sous atmosphères contrôlées (Figure IV-3, ❷). Les composés étudiés dans la suite sont donc de même phase mais de composition chimique différente (il s'agit de C_aO_xHA avec a et x variables). Cette étude cherche à confirmer l'influence des échanges ioniques sur le processus de densification de l'HA, en suivant la méthodologique employée sur la première partie de ce chapitre.

IV.3.1 Préparation et caractérisation des poudres de départ

Les composés utilisés pour cette étude ont été élaborés par traitement thermique de la poudre d'HA brute dans le four RS80 à 800°C pendant 5 h sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide respectivement. Les échantillons sont désignés par OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f respectivement. Malgré l'influence de l'atmosphère sur la réduction de surface à basse température (cf. section IV.2.2.1, Figure IV-6), la température de calcination a été choisie à 800 °C de sorte à pouvoir comparer les résultats de cette étude avec ceux obtenus sur HA_f. A l'issue de la calcination, les poudres ont été broyées et tamisées à 25 µm.

IV.3.1.1 Détermination des compositions initiales

Les trois poudres sont caractérisées par DRX, IR, ATG et analyse élémentaire de leur teneur en carbone. Les résultats de leur caractérisation physico-chimique sont présentés sur la Figure IV-20. La caractérisation de la poudre HA_f est ajoutée pour comparaison.

Les poudres sont monophasiques et leur structure cristalline coïncide avec la fiche ICDD-PDF 09-432 de l'HA (Figure IV-20-A). En revanche, leurs paramètres de maille diffèrent : le paramètre a est plus important pour C_aHA2_f que pour C_aHA1_f et que pour OHA_f ; le paramètre c est plus faible pour C_aHA2_f que pour les autres poudres (Tableau IV-10). Leur spectre IR est également caractéristique d'une phase apatitique (Figure IV-20-B). Aucune bande spécifique à la vibration N-O n'est observée, ce qui atteste de l'élimination totale des résidus de synthèse. Les bandes IR spécifiques aux ions hydroxyde à 3570 cm^{-1} (ν_S) et à 630 cm^{-1} (ν_L) sont visibles sur le spectre IR de chaque poudre. Ces bandes sont plus intenses pour OHA_f que pour C_aHA1_f et C_aHA2_f. Des bandes spécifiques aux ions carbonate de type A à 1546 cm^{-1} (ν_3) et 1458 cm^{-1} (ν_3) et de type B à 1408 cm^{-1} (ν_3) sont visibles sur les spectres IR des poudres C_aHA1_f et C_aHA2_f uniquement. Ces bandes sont plus intenses pour C_aHA2_f que pour C_aHA1_f.

Ces différences de paramètres de maille et d'intensité de bandes IR suggèrent que C_aHA1_f et C_aHA2_f sont des C_aO_xHA et OHA_f est une O_xHA. Pour s'en assurer, la composition exacte de leurs sites A est déterminée à partir d'une ATG réalisée sous He sec jusqu'à décomposition totale (Figure IV-20-C), couplée, pour C_aHA1_f et C_aHA2_f, de l'analyse élémentaire de leur teneur en carbone en s'inspirant de la méthode développée dans la section II.1.2. Les poudres sont complètement décomposées à 1400 °C, comme le prouve la perte de masse quasi-instantanée d'environ 0,18% entre 1260 °C et 1290 °C pour HA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f et entre 1215 °C et 1270 °C pour OHA_f[13]. Les pertes de masse relatives

[13] L'ATG de la poudre OHA_f a été répétée deux fois et une décomposition prématurée a été observée sur chacun de ces réplicas. La température de décomposition de l'HA est théoriquement indépendante de sa composition initiale (cf. section III.1, hypothèse confirmée par la décomposition simultanée de HA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f). Une variation importante de pression partielle en H_2O dans le four SETSYS au moment de l'ATG peut être à l'origine de ces résultats.

enregistrées entre 600 °C et 1400 °C (1,63%, 2,09% et 3,18% respectivement pour OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f) correspondent donc à une déshydratation et une décarbonatation totale de leurs sites A.

Le pourcentage massique d'ions carbonate dans les poudres C_aHA1_f et C_aHA2_f est 0,552% et 3,282% respectivement (Tableau IV-10). D'après les bandes IR identifiées sur les spectres des poudres C_aHA1_f et C_aHA2_f, ces ions carbonate sont substitués en sites A et en sites B. Comme évoqué précédemment (cf. section II.1.2), la phase C_bHA est probablement précipitée en quantité infime au niveau des joints de grain. Sa présence est négligée pour pouvoir déterminer la composition de C_aHA1_f et C_aHA2_f.

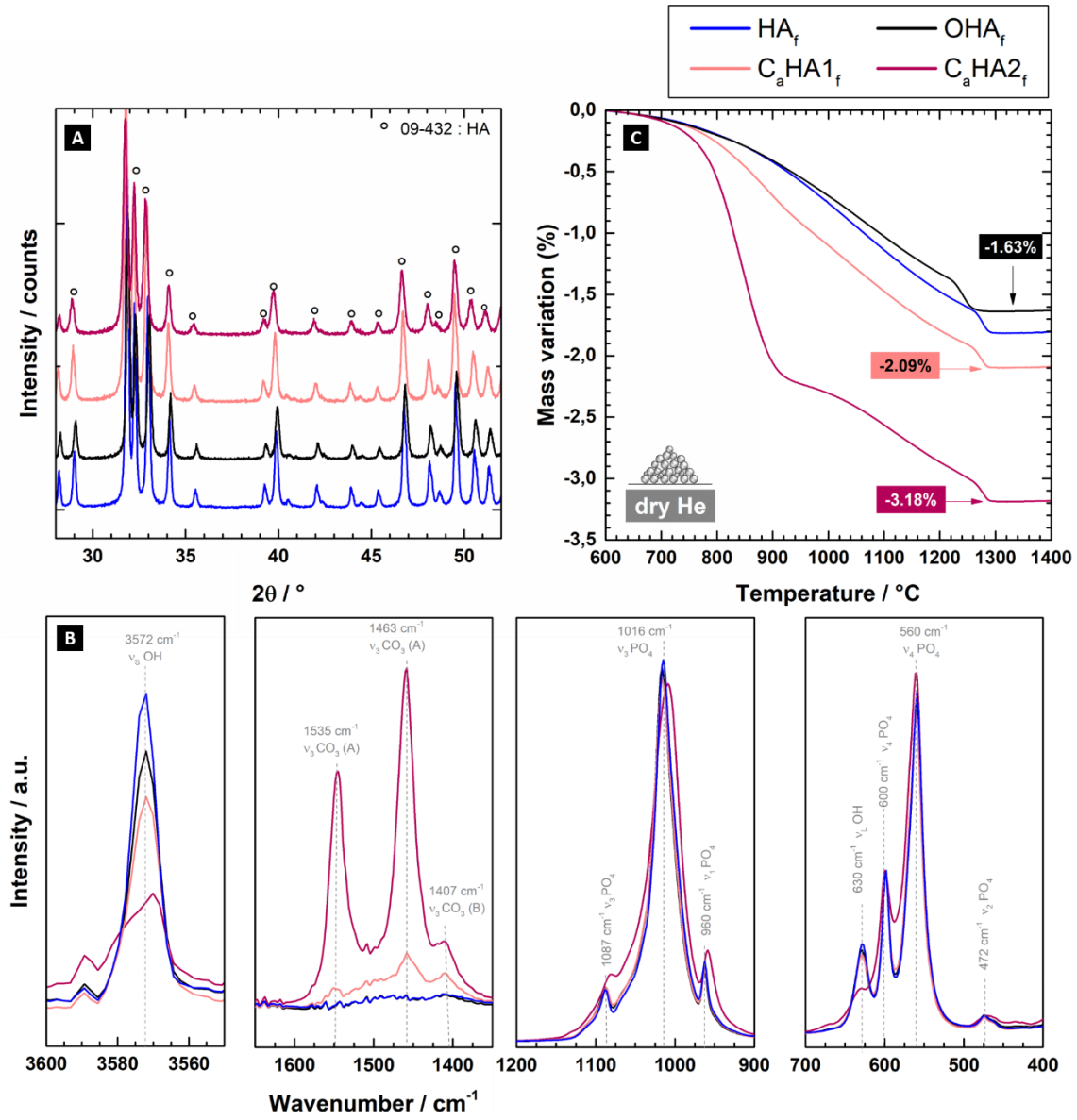


Figure IV-20 : Caractérisation physico-chimique des poudres OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f. (A) Diffractogrammes. (B) Spectres IR dans le domaine 3600 – 3550 cm^{-1}, 1650 – 1350 cm^{-1}, 1200 – 900 cm^{-1} et 700 – 400 cm^{-1}. (C) ATG sous He sec de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Les signaux TG sont tarés à 600 °C et ont été corrigés de sorte à s'affranchir de la contribution du départ des pollutions de la poudre à la perte de masse enregistrée.

Les compositions chimiques de OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f obtenues grâce à ces deux données numériques sont répertoriées dans le Tableau IV-10. Celles-ci sont cohérentes avec les évolutions de paramètre de maille et d'intensité de bandes IR observées.

	HA_f	OHA_f	C_aHA1_f	C_aHA2_f
Pourcentage massique en ions carbonate	N.A.	N.A.	0,552%	3,282%
Composition des sites A	$(OH)_2$	$(OH)_{1,84}O_{0,09}V_{0,09}$	$(OH)_{1,80}(CO_3)_{0,10}V_{0,10}$	$(OH)_{0,90}(CO_3)_{0,55}V_{0,55}$
a	9,421 Å	9,421 Å	9,424 Å	9,462 Å
c	6,883 Å	6,883 Å	6,883 Å	6,881 Å
Densité théorique	3,154	3,154	3,163	3,170
Surface spécifique	14,7 m²/g	16,4 m²/g	12,5 m²/g	14,9 m²/g

Tableau IV-10 : Données numériques issues de la caractérisation physico-chimique des poudres HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f : pourcentage massique en carbone, composition des sites A, paramètres de maille, densité théorique, et surface spécifique. N.A. : non applicable.

La densité théorique des différents composés, calculée à partir de leur formule élémentaire et de leurs paramètres de maille, est répertoriée dans le Tableau IV-10, ainsi que leur surface spécifique. Par ailleurs, leur surface spécifique est du même ordre de grandeur (environ 15 m²/g). Les écarts observés entre les surfaces spécifiques sont cohérents avec les résultats de la section IV.2.2.1 (Figure IV-6) : la calcination sous atmosphère riche en CO_2 conduit à une surface spécifique plus faible qu'une calcination réalisée sous He sec ; et, quel que soit le gaz porteur, ajouter de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de calcination contribue à des surface spécifique plus faibles encore.

IV.3.1.2 Stabilité thermique

La stabilité thermique de ces trois composés a été suivie par ATG sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Les équilibres susceptibles de se produire pendant ces traitements thermiques sont une déshydratation / hydratation de leurs sites A suivant (eq.IV.21) et une carbonatation / décarbonatation de leurs sites A suivant (eq.IV.22)

(eq.IV.21) $$2\ OH_{OH}^{\times} = O'_{OH} + V_{OH}^{\circ} + H_2O^{(g)}$$

(eq.IV.22) $$CO_2{}^{(g)} + O'_{OH} = CO_{3\,OH}{}'$$

L'objectif de ce travail est d'identifier les domaines thermiques pour lesquels les échanges ioniques sont de même nature pour chaque poudre et ceux pour lesquels ils diffèrent. L'étude est réalisée dans un premier temps sur poudre pour une meilleure sensibilité du signal TG. Les variations de masse observées sous He sec sont représentées sur la Figure IV-20-C ; celles observées sous CO_2 sec et CO_2 humide sur la Figure IV-22. Pour comparaison, les variations de masse observées pour HA_f sous ces atmosphères sont ajoutées sur les différentes figures.

a. Stabilité thermique des composés sous atmosphère dépourvue de CO_2

Compte tenu des compositions chimiques identifiées, une déshydratation des sites A de OHA_f et une déshydratation et une décarbonatation simultanée des sites A de C_aHA1_f et C_aHA2_f sont attendues dès 600 °C sous He sec. L'ATG met effectivement en évidence une perte de masse pour les trois poudres de 600 °C à 1300 °C (Figure IV-20-C). Le signal TG prend une valeur fixe de -1,63%, -2,09% et -3,18% respectivement pour OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f au-delà de 1300 °C.

Deux cinétiques de perte de masse sont observées pour OHA_f : (i) de 600 °C à 1215 °C, perte de 1,34% massique (phénomène lent) ; (ii) de 1215 °C à 1285 °C, perte de 0,29% massique (phénomène quasi-instantané). Ces deux pertes de masse sont attribuées respectivement à une déshydratation de ses sites A et à sa décomposition.

La perte de masse de C_aHA1_f s'effectue suivant trois cinétiques : (i) de 600 °C à 960 °C, perte de 0,91% massique (phénomène rapide), (ii) de 960 °C à 1260 °C, perte de 1,02% massique (similaire à la première cinétique observée pour OHA_f), et enfin (iii) de 1260 °C à 1300 °C, perte de 0,16% massique (quasi-instantanée, similaire à la seconde cinétique observée pour OHA_f). Quatre cinétiques de perte de masse sont observées sur la courbe TG de C_aHA2_f : (i) de 600 °C à 920 °C, perte de 2,17% massique (phénomène rapide), (ii) de 920 °C à 960 °C, perte de 0,09% massique (phénomène très lent), (iii) de 960 °C à 1260 °C, perte de 0,77% massique (similaire à la première cinétique observée pour OHA_f) et enfin (iv) de 1260 °C à 1300 °C, perte de 0,15% massique (quasi-instantanée, similaire à la seconde cinétique observée pour OHA_f).

Compte tenu des similitudes observées, les deux dernières cinétiques de perte de masse de C_aHA1_f et C_aHA2_f sont également attribuées à une déshydratation de leurs sites A et à leurs décompositions. Ainsi, la décarbonatation des sites A de C_aHA1_f et C_aHA2_f s'effectue entre 600 °C et 960 °C et est totale à 960 °C. Dans le cas de C_aHA1_f, la décarbonatation totale de ses sites A suivant (eq.IV.22) conduirait à la formation d'une $O_{0,1}HA$ (eq.IV.23).

(eq.IV.23) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,80}(CO_3)_{0,10}{}^{(s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,80}O_{0,10}{}^{(s)} + 0{,}10\ CO_2{}^{(g)}$$

Or d'une part, la transformation décrite par (eq.IV.23) entraîne une perte de masse inférieure à celle observée expérimentalement entre 600 °C et 960 °C (0,44% contre 0,91%). D'autre part, nous avons démontré que l'O_xHA à l'équilibre thermodynamique à 950 °C sous He sec était une $O_{0,4}HA$ (cf. section II.1.2). La décarbonatation des sites A de C_aHA1_f s'accompagne nécessairement d'une déshydratation de ses sites A. La première cinétique de perte de masse de cette poudre est donc attribuée à ces deux phénomènes simultanés.

Dans le cas de C_aHA2_f, la décarbonatation totale de ses sites A suivant (eq.IV.22) conduirait à la formation d'une $O_{0,55}HA$ (eq.IV.24).

(eq.IV.24) $$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,90}(CO_3)_{0,55}{}^{(s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0,90}O_{0,55}{}^{(s)} + 0{,}90\ CO_2{}^{(g)}$$

La transformation décrite par (eq.IV.24) induit une perte de masse supérieure à celle observée expérimentalement entre 600 °C et 960 °C (2,38% contre 2,26%). Compte tenu de la sous-stœchiométrie de l'O_xHA obtenue par rapport à celle définie par l'équilibre thermodynamique, une réhydratation en sites A accompagne nécessairement la décarbonatation des sites A de C_aHA2_f. Cette réhydratation explique le net ralentissement de la perte de masse observée entre 920 °C et 960 °C. Ainsi, la première cinétique de perte de masse observée pour C_aHA2_f est attribuée à une décarbonatation en sites A seule et la seconde cinétique à une décarbonatation et une réhydratation des sites A simultanées.

Ces différentes transformations sont résumées sur la Figure IV-21.

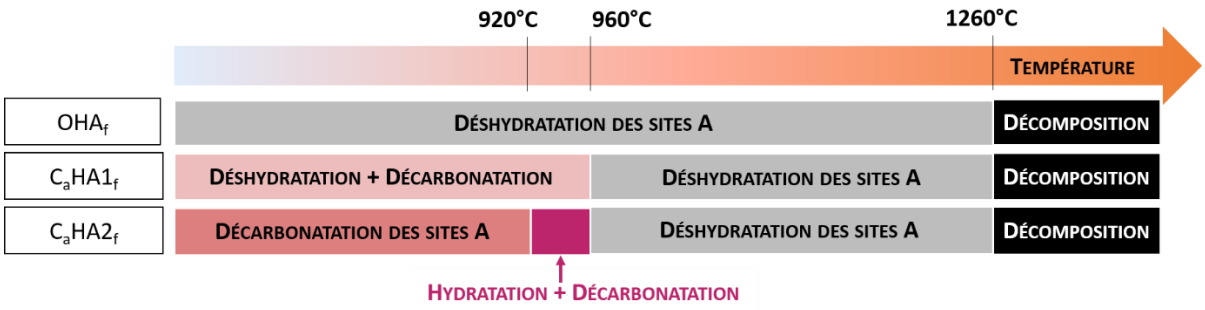


Figure IV-21 : Evolutions physico-chimiques des poudres OHA_f, C_AHA1_f et C_aHA2_f sous He sec. Représentation schématique des échanges ioniques en jeu en fonction de la température appliquée.

b. Stabilité thermique des composés sous atmosphère riche en CO_2

Compte tenu des compositions chimiques identifiées, une carbonatation des sites A dès 600 °C puis, à partir d'une certaine température, une décarbonatation et une déshydratation des sites A, sont attendues pour OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous CO_2 sec et CO_2 humide.

Sous CO_2 sec, les trois poudres prennent en masse de 600 °C à 1030 °C puis perdent en masse jusqu'à 1400 °C (Figure IV-22-A). La valeur finale du signal TG pour chaque composé est identique à celle obtenue sous He sec. Par analogie avec la section IV.2.1.2, la prise de masse est attribuée à une carbonatation des sites A. Celle-ci commence à 600°C, 730 °C et 800 °C respectivement pour OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f. La température de début de carbonatation des sites A augmente avec la teneur initiale en ions carbonate en sites A. Quelle que soit la composition initiale, la perte de masse s'effectue en suivant trois cinétiques (1030 °C - 1135 °C, 1135 °C - 1330 °C et 1330 °C - 1385 °C) et est attribuée à une décarbonatation et une déshydratation simultanées des sites A. A cela s'ajoute une décomposition thermique en TCP et TTCP pour la troisième étape (1330 °C - 1385 °C). Comme attendu, la composition initiale n'impacte pas la température de décomposition. Ces nouvelles données expérimentales ne nous permettent toujours pas d'identifier les phénomènes en jeu lors de la première et de la seconde cinétique de perte de masse.

Sous CO_2 humide (Figure IV-22-B), OHA_f se comporte de la même façon que HA_f: prise de masse de 0,06% de 600 °C à 945 °C, attribuée à la carbonatation des sites A, puis perte de masse de 1,10% de 945 °C jusqu'à 1300 °C, attribuée à une décarbonatation et une déshydratation simultanées de ses sites A. La perte de masse de la poudre au cours du traitement thermique est de 1,05%. La masse de C_aHA1_f est stable jusqu'à 945 °C et diminue au-delà de 945 °C selon la même cinétique que celle observée pour OHA_f. Par analogie, cette perte de masse est attribuée à une décarbonatation et une déshydratation simultanées des sites A. Enfin, la masse de C_aHA2_f diminue de 600 °C à 1400 °C. La perte de masse s'effectue suivant deux cinétiques distinctes (600 °C - 945 °C : perte de 0,90% massique, et 945 °C - 1400 °C : perte de 1,33% massique en suivant une cinétique similaire à celle de la perte de masse de OHA_f). La première cinétique est attribuée à une décarbonatation rapide en sites A, accompagnée d'une réhydratation des sites A. Au contraire, la seconde cinétique marque une décarbonatation accompagnée d'une déshydratation des sites A. Aucune perte de masse pouvant être attribuée à la décomposition des poudres n'est identifiée sur les courbes TG. Leur décomposition intervient donc probablement à une température supérieure à 1400 °C sous CO_2 humide, comme prédit par le modèle développé dans la section III.1 (Figure III-8).

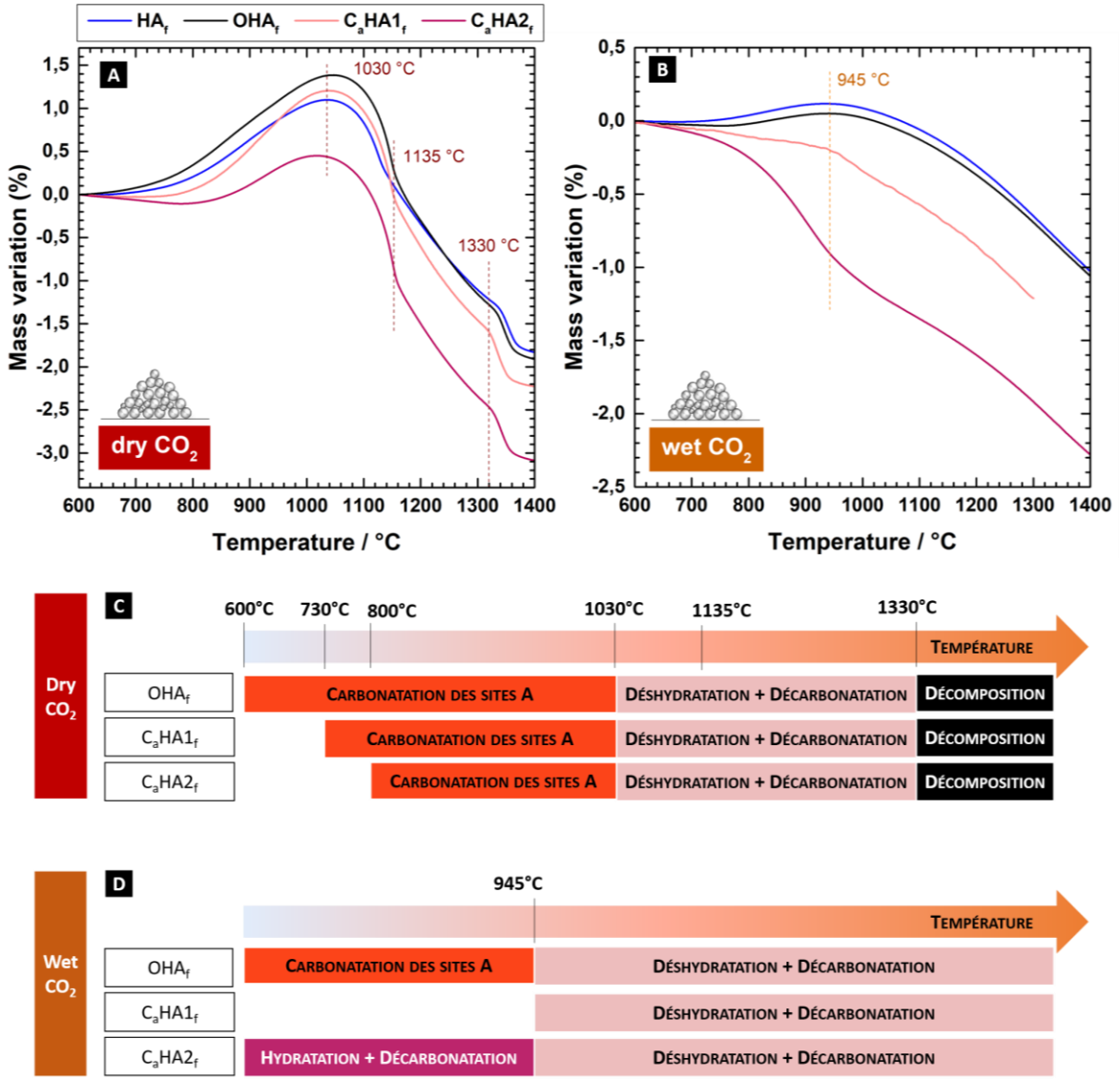


Figure IV-22 : Evolutions physico-chimiques des poudres HA_f, OHA_f, C_AHA1_f et C_aHA2_f sous CO_2 sec et CO_2 humide. ATG de OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f au cours d'une rampe de montée en température de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min sous (A) CO_2 sec et (B) CO_2 humide. Les signaux TG sont tarés à 600 °C. Représentations schématiques des échanges ioniques en jeu en fonction de la température appliquée et de la composition de l'atmosphère : (C) CO_2 sec et (D) CO_2 humide.

Quelle que soit l'atmosphère d'étude, un basculement du comportement est observé en ATG à partir d'une température critique, identifiée à 960 °C, 1030 °C et 945 °C respectivement sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Avant cette température, les composés sont soumis à des échanges ioniques de nature ou d'ampleur différente. Ces échanges ioniques conduisent à des modifications de la composition de leurs sites A, probablement pour atteindre la composition d'équilibre thermodynamique définie par la température et l'atmosphère. Au-delà de cette température critique, la composition des sites A des différents composés se rejoignent : les échanges ioniques se poursuivent, mais sont désormais de même nature. Les composés élaborés pour cette étude permettent bien de moduler les échanges ioniques, mais exclusivement en début de frittage. La composition initiale des sites A impacterait alors préférentiellement les mouvements de matière aux basses températures (début de densification), l'homogénéisation des compositions à partir d'une certaine température contribuant à lisser les phénomènes différentiels pour des stades plus avancés de frittage.

IV.3.2 Etude du frittage en conditions non isothermes

L'influence de la composition initiale des sites A sur les différents phénomènes de frittage est mise en évidence à travers le suivi de la densification instantanée de ces trois composés (OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f) sous chaque atmosphère d'étude.

IV.3.2.1 Caractérisation des pastilles crues

La densité des pastilles crues élaborées en OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f a été mesurée afin de s'assurer d'un point de départ similaire pour leur trajectoire de frittage [254]. Elle est équivalente (autour de 55%) quels que soient le composé et la dimension de la pastille élaborée (Tableau IV-11). Les pastilles crues en C_aHA1_f et C_aHA2_f ont un taux de densification plus faible de 2% en moyenne par rapport aux pastilles crues en HA_f et en OHA_f. Cet écart est dû à la densité théorique plus importante pour C_aHA1_f et C_aHA2_f que pour HA_f et OHA_f.

		HA_f	OHA_f	C_aHA1_f	C_aHA2_f
$D_{\%}$	Ø6	55,6 ± 1,7 %	55,0 ± 2,7 %	52,7 ± 3,0 %	53,0 ± 1,4 %
	Ø13	56,5 ± 0,7 %	56,0 ± 0,9 %	54,8 ± 1,1 %	54,7 ± 1,0 %

Tableau IV-11 : Taux de densification (en %) des pastilles Ø6 et Ø13 en HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f crues (moyenne ± écart-type sur 12 pastilles Ø6 et 42 pastilles Ø13).

IV.3.2.2 Densification sous atmosphères contrôlées

De la même façon que pour HA_f (section IV.2.2.3), la densification de OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f est suivie à la fois par ATG sur pastilles et par dilatométrie. La compilation de ces deux jeux de données permet de tracer les courbes de leurs densifications instantanées.

a. Suivi des variations de masse

Les pastilles Ø6 élaborées en OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f ont été analysées par ATG sous chaque atmosphère d'étude (Figure IV-23).

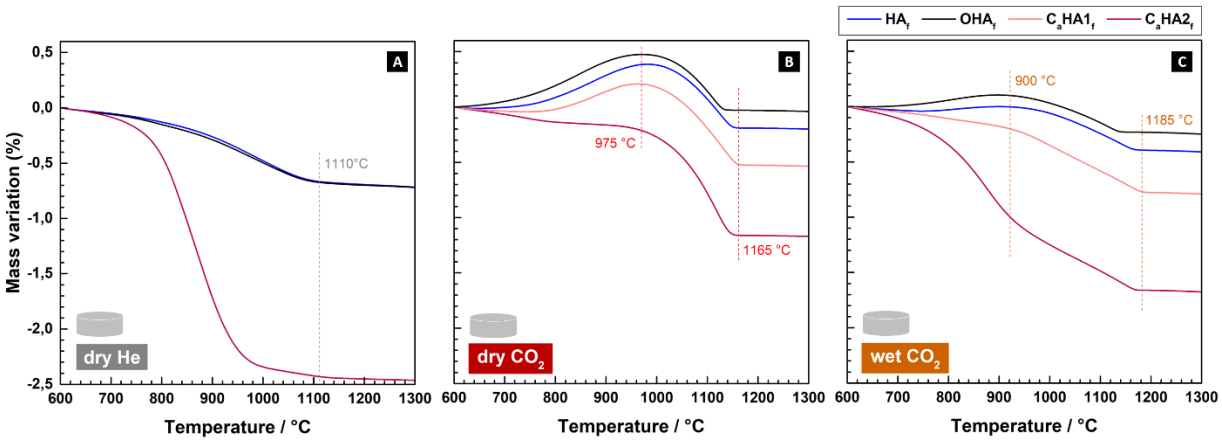


Figure IV-23 : Comportement thermique de pastilles Ø6 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous (A) He sec, (B) CO_2 sec et (C) CO_2 humide. ATG de l'ambiante à 1400 °C à 5 °C/min. Les signaux TG sont tarés à 600 °C.

L'allure générale des courbes TG acquises sur poudres est inchangée jusqu'à environ 1150 °C après mise en forme. Deux domaines de température se distinguent donc : (i) en dessous d'environ 1000 °C, la nature ou l'ampleur des échanges ioniques entre l'atmosphère et les pastilles sont fonction de la composition initiale, (ii) au-dessus de 1000 °C, les échanges ioniques sont de mêmes natures. Les maxima de prise de masse observés sous CO_2 sec et CO_2 humide sont décalés à plus basse température et les amplitudes de variations de masse sont plus faibles après mise en forme de la poudre. Quelle que soit la composition initiale des sites A, la mise en forme crée une inertie qui ralentit les échanges ioniques. Au-delà d'environ 1150 °C (1110 °C, 1165 °C et 1185 °C sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide respectivement), le signal TG se stabilise autour d'une valeur fixe. Cette stabilisation est attribuée à la fermeture de la porosité. Pour une atmosphère donnée, la composition initiale des sites A n'impacte pas la température à partir de laquelle ce phénomène intervient.

b. Suivi du retrait

Les variations de volume des pastilles Ø6 en OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f au cours de leur frittage ont été suivies par dilatométrie sous chaque atmosphère d'étude (Figure IV-24). Pour comparaison, les courbes dilatométriques obtenues pour les pastilles Ø6 en HA_f dans les mêmes conditions expérimentales ont été ajoutées.

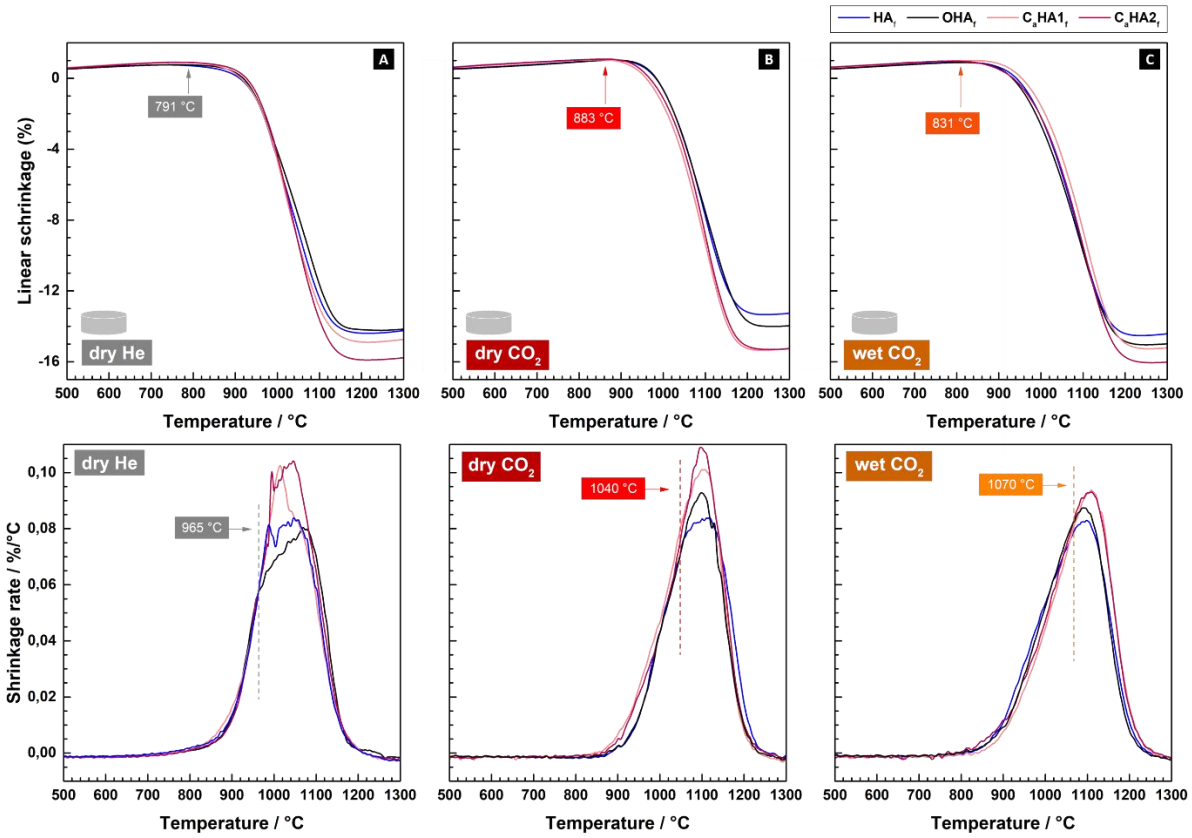


Figure IV-24 : Analyse dilatométrique de pastilles Ø6 en HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous atmosphères contrôlées. Evolution du retrait linéaire (en haut) et de la vitesse de retrait (en bas) avec la température de l'ambiante à 1400 °C à 5 °/min sous (A) He sec, (B) CO_2 sec et (C) CO_2 humide. En début de frittage, les poudres ont une surface spécifique équivalente de 15 m²/g et les pastilles un taux de densification de 55%.

Les tendances observées dans la section IV.2.2.3b concernant l'influence de l'atmosphère sur le retrait se vérifient pour OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f. L'activation du retrait s'effectue à plus haute température

sous CO_2 sec que sous He sec (883 °C contre 791 °C en moyenne sur les différents composés). L'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère riche en CO_2 permet d'activer le retrait à plus basse température (831 °C contre 883 °C en moyenne sur les différents composés). La vitesse maximale de retrait reste plus importante sous CO_2 sec et humide que sous He sec (écart de 0,01 %/min en moyenne). Le retrait en fin d'analyse dilatométrique est équivalent sous CO_2 humide et sous He sec, et légèrement plus important sous ces deux atmosphères que sous CO_2 sec (Tableau IV-12). Enfin, le retrait s'arrête à plus basse température sous He sec que sous atmosphère riche en CO_2 (1180 °C contre 1220 °C sous CO_2 sec et humide).

	Echantillon	He sec	CO_2 sec	CO_2 humide
LS	HA_f	14,3%	13,3%	14,4%
	OHA_f	14,2%	14,0%	15,0%
	C_aHA1_f	14,7%	15,2%	15,2%
	C_aHA2_f	15,8%	15,3%	16,0%

Tableau IV-12 : Retraits linéaires (LS) enregistrés en fin de dilatométrie pour des pastilles Ø6 en HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide.

Pour une atmosphère donnée, la température de début de retrait et la vitesse de retrait en début de frittage est similaire pour les différentes compositions. Or la nature des échanges ioniques et leur amplitude varient sur ce domaine de température en fonction de la composition initiale des sites A. Ces subtilités, observées en ATG sur poudre, ne semblent pas suffisantes pour engendrer des différences de comportement de frittage des pastilles.

En revanche, à partir d'une température critique, identifiée à 965 °C, 1040 °C et 1070 °C respectivement sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide, une nette accélération du retrait est observée pour les échantillons possédant initialement des ions carbonate en sites A (C_aHA1_f et C_aHA2_f). Cette accélération conduit à un retrait en fin de frittage plus important pour C_aHA1_f et C_aHA2_f que pour HA_f et OHA_f (écart de 1,2% en moyenne, toutes atmosphères confondues). Le phénomène est moins marqué sous CO_2 humide que sous He sec et CO_2 sec. Cette accélération intervient après homogénéisation des compositions chimiques et ne peut donc pas être directement attribuée aux échanges ioniques avec l'atmosphère.

En revanche, elle peut être corrélée à la présence de la phase C_bHA détectée en IR (Figure IV-20-B) et supposée précipitée aux joints de grains. Cette phase est présente dès le début du frittage pour C_aHA1_f et C_aHA2_f quelle que soit l'atmosphère d'étude. Elle croît au cours du frittage lorsque celui-ci est mené sous atmosphère riche en CO_2 (les mouvements de matière non-densifiants conduisent à la précipitation de C_bHA aux joints de grains, cf. section II.1.2). Pour HA_f et OHA_f, cette phase est créée uniquement au cours d'un frittage sous atmosphère riche en CO_2 et est donc moins importante que pour C_aHA1_f et C_aHA2_f. L'accélération du retrait pour C_aHA1_f et C_aHA2_f sous He sec à si haute température reste surprenante compte tenu de la stabilité thermique des C_bHA sous cette atmosphère (cf. section III.2.2.2a). Il est émis l'hypothèse que cette phase C_bHA est plus stable lorsqu'elle est précipitée au niveau des joints de grain que lorsqu'elle est répartie dans le volume.

Cette accélération du retrait ne conduit pas à des phénomènes anisotropiques comme l'attestent les coefficient d'anisotropie calculés et présentés dans le Tableau IV-13.

	Echantillon	He sec	He humide	CO_2 sec	CO_2 humide
α	HA_f	1,11	1,03	1,12	1,06
	OHA_f	1,09	1,01	1,14	0,99
	C_aHA1_f	1,10	1,08	1,03	1,06
	C_aHA2_f	1,11	1,08	1,11	1,09

Tableau IV-13 : Coefficient d'anisotropie α de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f en fonction de l'atmosphère de frittage.

Par ailleurs, le retrait en fin de dilatométrie sous atmosphère riche en CO_2 est légèrement plus important pour la pastille en OHA_f que pour la pastille en HA_f. Au contraire, aucune différence n'est observée entre ces deux pastilles sous He sec. La carbonatation des sites A s'effectuant préférentiellement par réaction avec les ions oxygène en sites A (cf. section II.1.2), une déshydratation en amont du frittage peut favoriser la réaction de surface avec le CO_2 atmosphérique et par suite donner naissance à une phase C_bHA plus importante au niveau des joints de grains, accélérant ainsi le retrait.

c. Suivi de la densification instantanée

Les trajectoires de densification de OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f au cours de leur chauffage à 5 °C/min sous chaque atmosphère d'étude sont présentées sur la Figure IV-25. La méthodologie suivie pour la construction de ces courbes est identique à celle détaillée dans la section IV.2.2.3c.

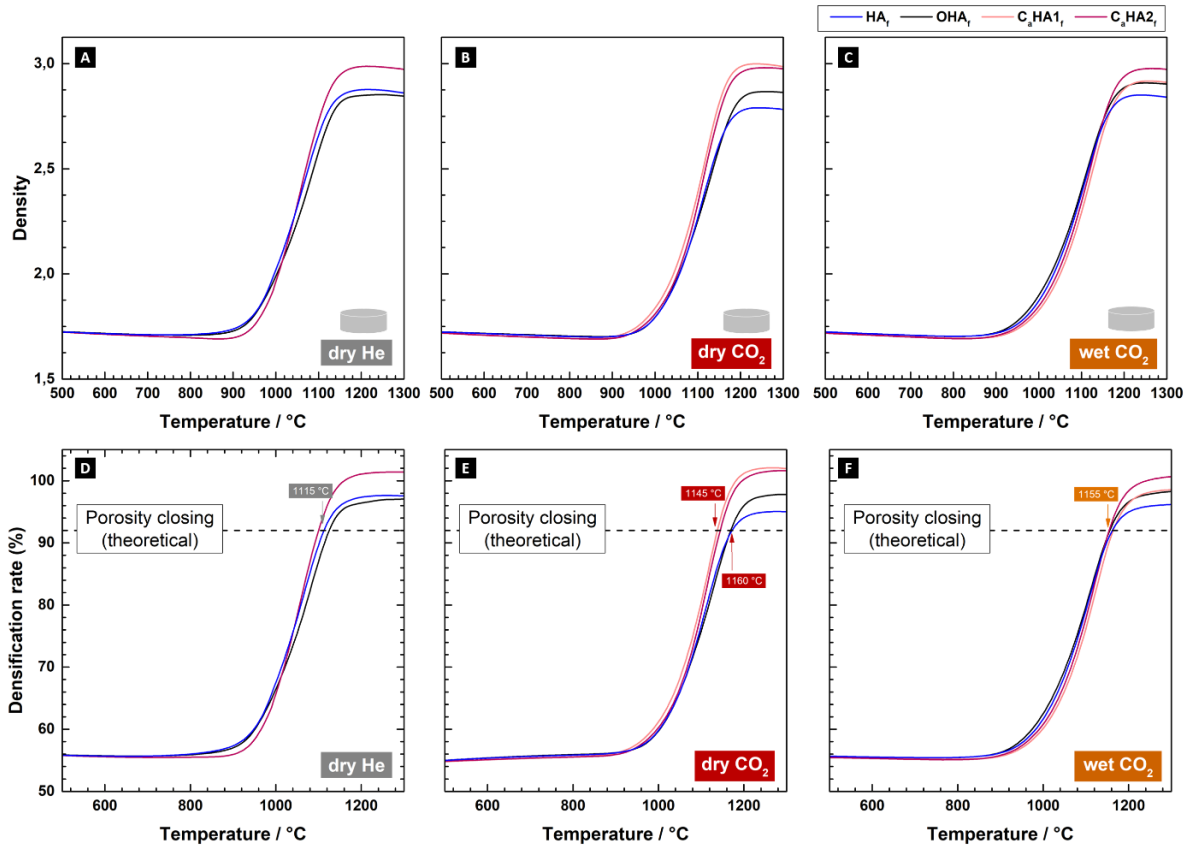


Figure IV-25 : Evolution de la densité (d) et du taux de densification (D%) de pastilles Ø6 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f au cours d'une rampe de montée en température de l'ambiante à 1300 °C à 5 °C/min sous (A)-(D) He sec, (B)-(E) CO_2 sec et (C)-(F)CO_2 humide. La limite de 92 % de densification, matérialisant théoriquement la fermeture de porosité, est également tracée.

La prise en compte des variations de masse au cours du frittage ne modifie pas les conclusions tirées des courbes dilatométriques. Les pastilles élaborées à partir de poudre dont la composition est initialement riche en ions carbonate en sites A atteignent des taux de densification à 1300 °C plus importants que les autres. La présence d'ions carbonate en site A en début de frittage est donc bénéfique à la densification quelle que soit l'atmosphère d'étude. La déshydratation des sites A en amont du frittage semble également favoriser la densification sous CO_2 sec et CO_2 humide, mais pas sous He sec.

Il est toutefois important de noter que sous atmosphère sèche, les taux de densification atteints pour ces pastilles à 1300 °C sont supérieurs à 100%, ce qui pourrait remettre en cause les résultats obtenus. De même, les températures de fermeture de porosité identifiées lorsque la pastille dépasse 92% de densification (limite théorique) sont proches des températures identifiées par ATG (cf. section IV.3.2.2a) sous He sec, mais sont légèrement plus éloignées sous CO_2 sec et CO_2 humide. Sous CO_2 sec, C_aHA1_f et C_aHA2_f atteignent 92% de densification dès 1145 °C, tandis que HA_f et OHA_f n'atteignent ce taux de densification qu'à 1160 °C. Une température de fermeture de porosité commune à toutes les compositions était identifiée par ATG sous cette atmosphère (1165 °C). Sous CO_2 humide, les pastilles de chaque composition atteignent 92% de densification à 1155 °C quand la température de fermeture de porosité identifié par ATG est de 1185 °C.

I.1.1.1 Evolutions microstructurales

L'influence de la composition initiale des sites A sur les évolutions microstructurales est évaluée par imagerie MEB. Deux températures d'intérêt ont été sélectionnées : 1000 °C (stade intermédiaire de frittage, température inférieure à celle d'homogénéisation des compositions chimiques des différents composés, identifiée dans la section IV.3.1.2) et 1300 °C (stade final du frittage).

Trois pastilles Ø13 de OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f ont donc été frittées dans le four RS80 pendant 2 h à 1000 °C sous chaque atmosphère d'étude. Leur état de densification a été évalué par mesures de densité hydrostatique. Pour une atmosphère donnée, aucune influence de la composition initiale sur le taux de densification n'est observée (Figure IV-26). L'accélération de la densification par la phase C_bHA présente aux joints de grains n'est pas encore active à 1000 °C pour C_aHA1_f et C_aHA2_f (Figure IV-24) Pour un composé donné, les pastilles frittées sous atmosphère riche en CO_2 restent moins denses que celles frittées sous He sec, ce qui est cohérent avec les analyses dilatométriques.

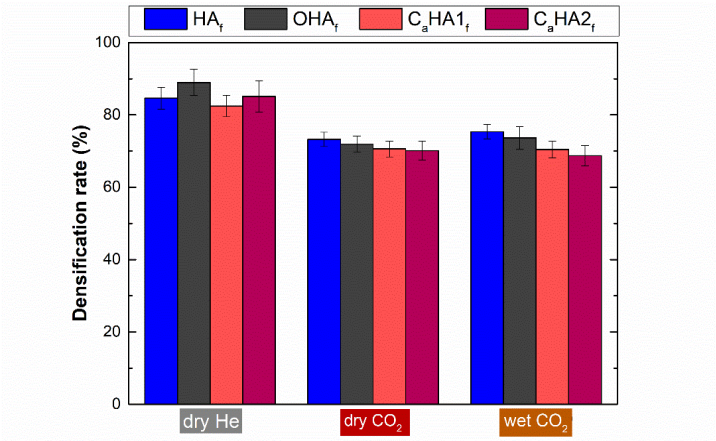


Figure IV-26 : Taux de densification (en %) de pastilles Ø13 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f après frittage de 2 h à 1000 °C sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide (moyenne ± intervalle de confiance à 95% sur 3 pastilles Ø13).

Les microstructures en surface de ces pastilles ont été imagées par MEB Zeiss et sont présentées sur la Figure IV-27-A. Ces images sont complétées par des faciès de rupture des pastilles en HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f après analyses dilatométriques jusqu'à 1300 °C sous He sec et CO_2 sec (Figure IV-27-B).

Après frittage à 1000 °C, sous une atmosphère donnée, les surfaces des pastilles apparaissent similaires quel que soit le composé, à l'exception de la surface de la pastille en OHA_f frittée sous CO_2 sec et celle en C_aHA2_f frittée sous He sec. Ces deux surfaces se distinguent par une porosité significativement plus dense et plus grande que celle observée sur les pastilles des autres composés. Cette porosité n'est pas cohérente avec les mesures de densité hydrostatique présentées sur la Figure IV-26. La porosité de surface sur ces deux pastilles n'est donc pas représentative de l'état de la matière au cœur des pièces. Elle est attribuée à de l'arrachement de matière par polissage.

Pour une atmosphère donnée, après un frittage à 1000 °C pendant 2 h, aucune influence de la composition initiale des sites A sur la taille de grains (Tableau IV-14) ou sur la distribution de taille de grains (Figure IV-28) en surface des pastilles n'est observée. Ce résultat conforte l'hypothèse que l'accélération du retrait observée à partir d'environ 1000 °C sous les trois atmosphères d'étude pour les pastilles en C_aHA1_f et C_aHA2_f (cf. section IV.3.2.2b) est liée à des phénomènes chimiques et non à une microstructure particulière.

	HA_f	**OHA_f**	**C_aHA1_f**	**C_aHA2_f**
He sec	83 ± 37 nm (2098 grains analysés)	77 ± 37 nm (2410 grains analysés)	85 ± 43 nm (1883 grains analysés)	83 ± 40 nm (2085 grains analysés)
CO_2 sec	74 ± 34 nm (2443 grains analysés)	76 ± 39 nm (2486 grains analysés)	76 ± 37 nm (2468 grains analysés)	70 ± 33 nm (2997 grains analysés)
CO_2 humide	73 ± 33 nm (2701 grains analysés)	69 ± 34 nm (3036 grains analysés)	71 ± 34 nm (2925 grains analysés)	73 ± 33 nm (2887 grains analysés)

Tableau IV-14 : Analyse de la microstructure en surface de pastilles Ø13 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f frittées à 1000 °C pendant 2 h sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Taille de grains en surface (moyenne ± écart-type, le nombre de particules analysées étant précisé directement dans le tableau).

De même, après frittage à 1300 °C, l'influence de la composition initiale sur la microstructure est faible, quelle que soit l'atmosphère d'étude (Figure IV-27-B). Contrairement à ce qu'indique les courbes de densification instantanée (Figure IV-25), les pastilles en C_aHA1_f et C_aHA2_f ne sont pas totalement denses après frittage à 1300 °C sous He sec et CO_2 sec. Quelles que soient l'atmosphère d'étude et la composition initiale des sites A, une porosité résiduelle est présente dans le cœur des pastilles. Sous He sec, cette porosité résiduelle apparaît *a priori* plus importante pour les pastilles en HA_f et en OHA_f, ce qui est cohérent avec les courbes de densification instantanée (Figure IV-25). Un travail complémentaire reste nécessaire pour quantifier cette porosité et confirmer l'appréciation des images.

La microstructure au cœur de la pastille en OHA_f frittée sous He sec, ainsi qu'au cœur de la pastille en C_aHA2_f frittée sous CO_2 sec à 1300 °C, apparaît inhomogène, contrairement aux autres conditions expérimentales testées. Ces microstructures présentent des zones très poreuses, sous forme de bouquet de petits pores (indiquées par 1 sur la Figure IV-27-B) et des zones de très faible porosité (indiquées 2 sur la Figure IV-27-B). Ces microstructures originales ne sont pas encore expliquées.

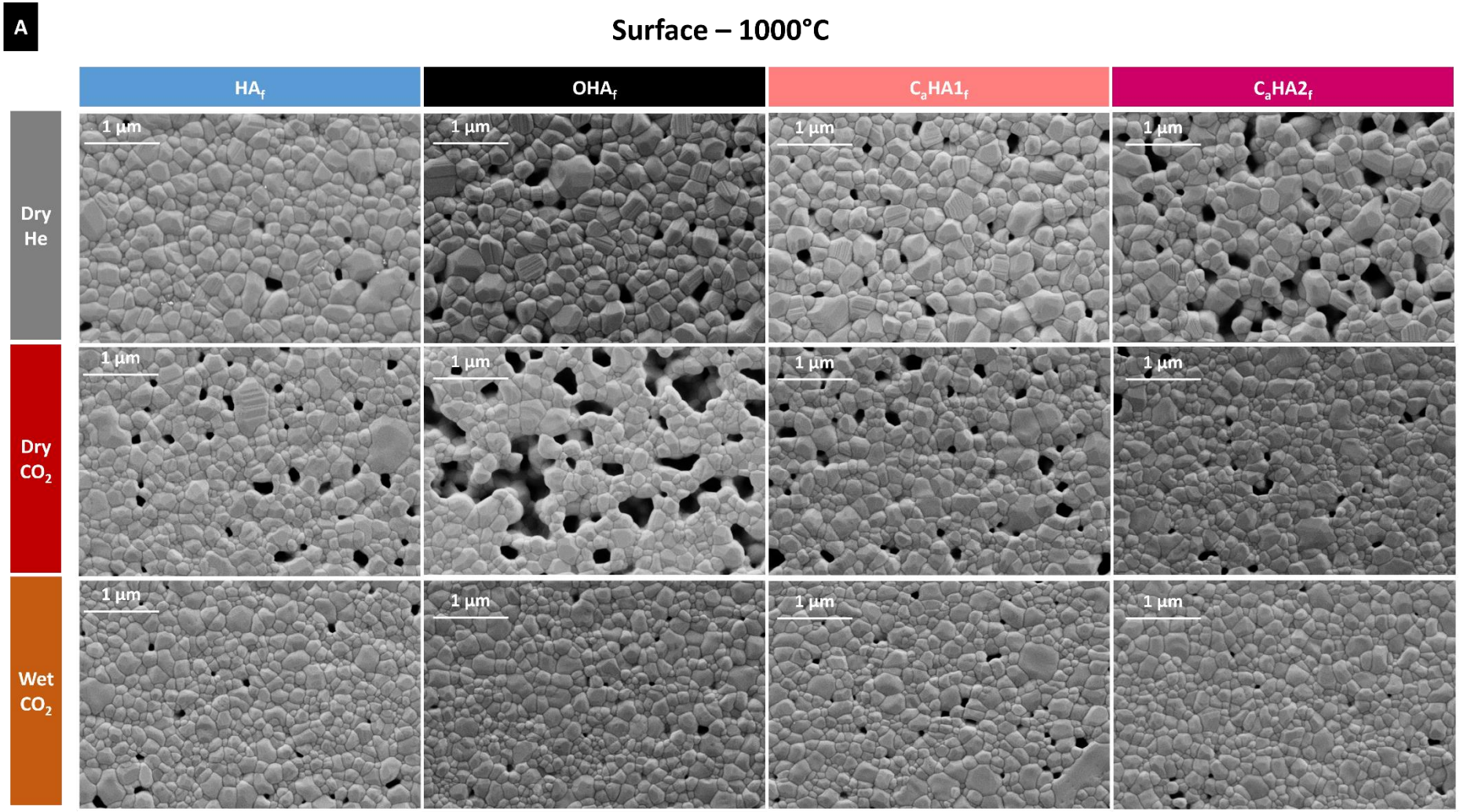
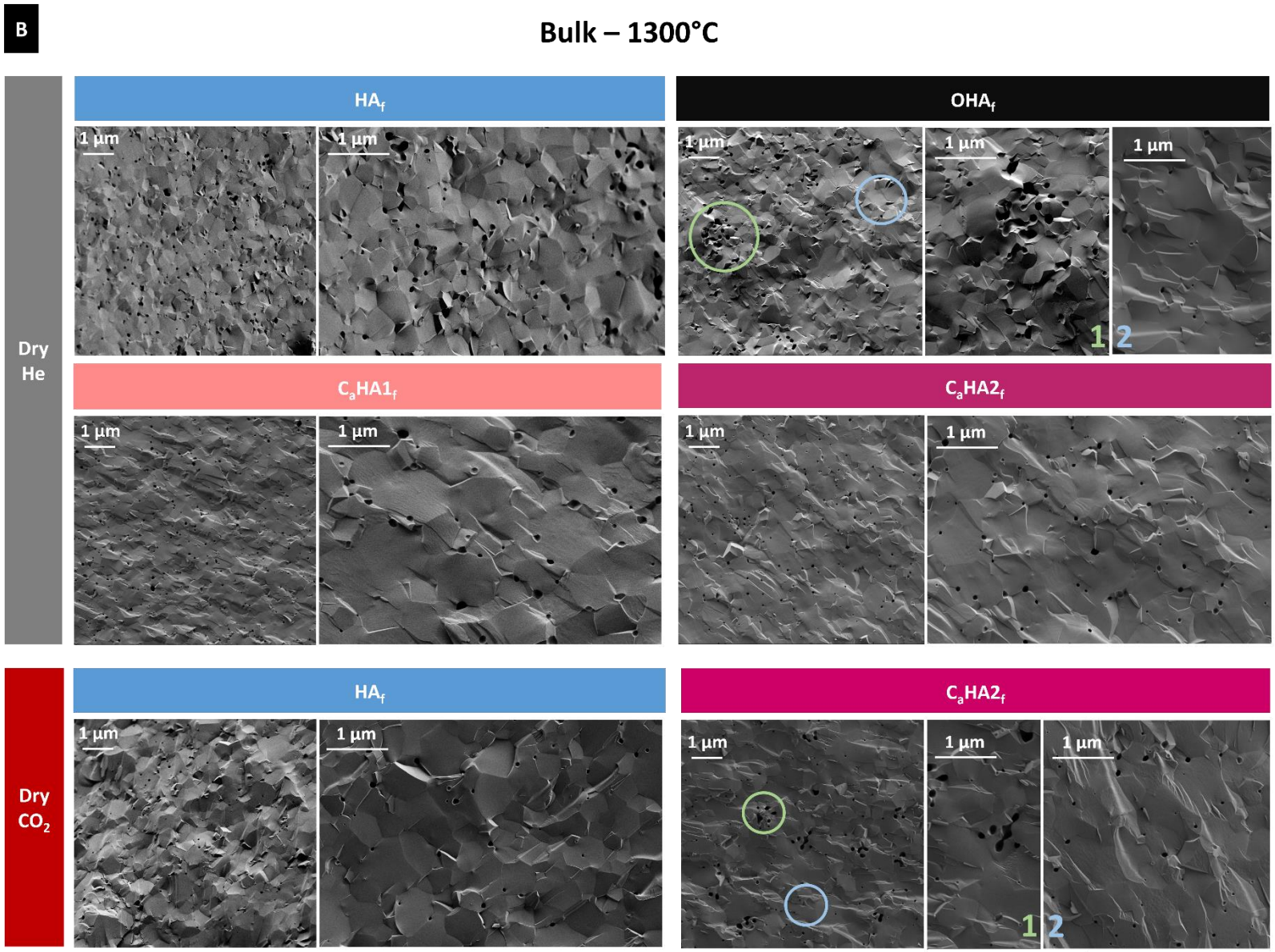


Figure IV-27 : Evolution de la microstructure de surface de pastilles en fonction de la composition initiale des sites A après frittage sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. (A) Micrographies de surface de pastilles Ø13 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f après frittage à 1000 °C pendant 2 h. (B) Micrographies de faciès de rupture de pastilles Ø6 après frittage à 1300 °C.


B
Bulk – 1300°C
Dry He
HAf
OHAf
CaHA1f
CaHA2f
Dry CO2
HAf
CaHA2f
1 µm
1
2

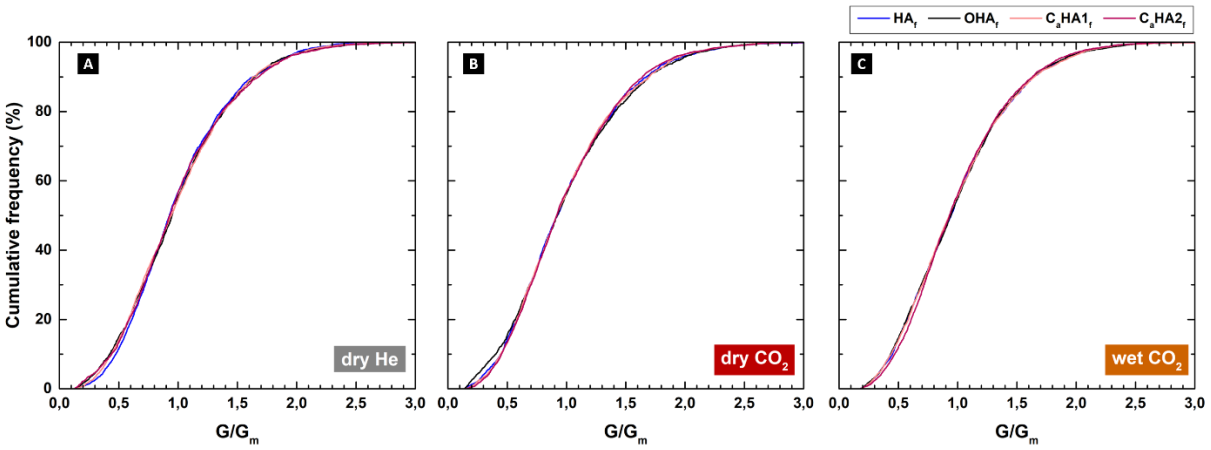


Figure IV-28 : Distributions granulaires cumulées en coordonnées réduites en surfaces de pastilles Ø13 de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f frittées à 1000 °C pendant 2 h sous (A) He sec, (B) CO_2 sec et (C) CO_2 humide (G: taille de grain ; G_m : taille de grain moyenne). Les distributions sont auto-similaires.

IV.3.3 Etude fondamentale complémentaire des mécanismes de densification

Une étude fondamentale de la densification de OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f a été mise en place pour mettre en évidence l'influence de la composition initiale des sites A sur le mécanisme de densification et pour conforter les résultats obtenus au cours de l'étude fondamentale de la densification de HA_f (cf. section IV.2.3.1). La détermination du mécanisme prépondérant et de l'énergie d'activation de la densification de OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f s'effectue à nouveau par la méthode de Dorn. Une analyse dilatométrique par incréments de température est donc conduite sur des pastilles Ø6 de chaque composé, sous chaque atmosphère d'étude. Les paramètres de traitement thermique appliqués sont les mêmes que ceux utilisés pour analyser les pastilles Ø6 de HA_f. Pour rappel, le cycle thermique correspond à une rampe à 30 °C/min de l'ambiante jusqu'à 700 °C sous He sec et jusqu'à 900 °C sous CO_2 sec et CO_2 humide, suivie d'une succession de plateaux isothermes de 30 min à 25 °C d'intervalle jusqu'à 1125 °C.

Les valeurs du coefficient n de la loi décrite par (eq.I.1) identifiées à partir de ces courbes dilatométriques sont répertoriées dans le Tableau IV-15.

(eq.I.1) $$\frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = nf(T)^n t^{n-1}$$

		He sec	CO_2 sec	CO_2 humide
n	HA_f	0,49 ± 0,06 (5 plateaux utilisés)	0,53 ± 0,08 (4 plateaux utilisés)	0,53 ± 0,06 (6 plateaux valables)
	OHA_f	0,53 ± 0,07 (4 plateaux valables)	0,44 ± 0,10 (*) (4 plateaux valables)	0,54 ± 0,03 (3 plateaux valables)
	C_aHA1_f	0,51 ± 0,06 (8 plateaux valables)	0,50 ± 0,03 (8 plateaux valables)	0,52 ± 0,05 (7 plateaux valables)
	C_aHA2_f	0,52 ± 0,03 (8 plateaux valables)	0,53 ± 0,06 (6 plateaux valables)	0,55 ± 0,07 (7 plateaux valables)

Tableau IV-15 : Identification du mécanisme prépondérant de la densification de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide. Valeur du coefficient n caractéristique du mécanisme, évaluée par méthode de Dorn appliquée sur pastilles Ø6 (moyenne ± écart-type, le nombre de données utilisées est précisé directement dans le tableau). (*) données non conclusives

Le coefficient n prend la valeur ½ quelle que soit la composition initiale des sites A et quelle que soit l'atmosphère d'étude, ce qui traduit **une densification par un mécanisme de diffusion de matière** par le volume du grain pour toutes les conditions expérimentales testées. L'incertitude sur le mécanisme identifié reste tout aussi importante que pour HA_f. Ces résultats doivent donc être considérés avec précaution.

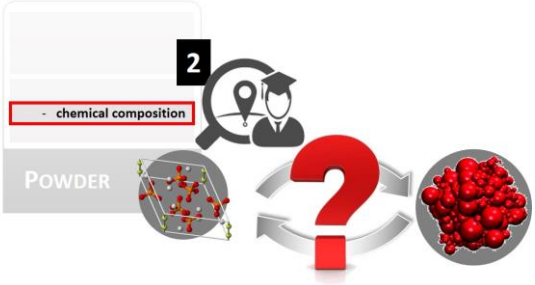
L'énergie d'activation mesurée sous chaque atmosphère d'étude est répertoriée dans le Tableau IV-16. Quelle que soit la composition initiale des sites A, l'énergie d'activation mesurée sous CO_2 sec et sous CO_2 humide est plus élevée que celle mesurée sous He sec, ce qui conforte l'idée que les ions carbonate en sites A sont les éléments limitants de la densification. Les résultats obtenus mettent également en évidence une énergie d'activation plus élevée sous CO_2 sec que sous CO_2 humide, quelle que soit la composition initiale des sites A. Cette tendance était déjà observée avec HA_f, mais jugée alors non significative. La diminution de l'énergie d'activation de la densification après ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère riche en CO_2 semble pourtant réelle. L'énergie d'activation mesurée par la méthode de Dorn correspond alors probablement à une **énergie d'activation <u>apparente</u>**, englobant d'autres phénomènes contribuant à la densification que la diffusion de l'espèce limitante (*e.g.*, énergie supplémentaire apportée par les échanges ioniques avec l'atmosphère). La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement thermique permettrait de diminuer l'énergie nécessaire à ces phénomènes.

		He sec	CO_2 sec	CO_2 humide
E_a	HA_f	483 ± 31 kJ/mol (8 plateaux utilisés)	711 ± 56 kJ/mol (7 plateaux utilisés)	656 ± 20 kJ/mol (7 plateaux utilisés)
	OHA_f	543 ± 18 kJ/mol (8 plateaux utilisés)	661 ± 30 kJ/mol (8 plateaux utilisés)	577 ± 31 kJ/mol (6 plateaux utilisés)
	C_aHA1_f	592 ± 29 kJ/mol (9 plateaux utilisés)	704 ± 15 kJ/mol (8 plateaux utilisés)	669 ± 43 kJ/mol (7 plateaux utilisés)
	C_aHA2_f	556 ± 33 kJ/mol (9 plateaux utilisés)	708 ± 57 kJ/mol (7 plateaux utilisés)	585 ± 61 kJ/mol (9 plateaux utilisés)

Tableau IV-16 : Détermination de l'énergie d'activation (E_a) de la densification de HA_f, OHA_f, C_aHA1_f et C_aHA2_f sous He sec, CO_2 sec et CO_2 humide par méthode de Dorn appliquée sur pastilles Ø6. Valeur de E_a identifiée (moyenne ± écart-type, le nombre de données utilisées est précisé directement dans le tableau).

Quelle que soit la composition initiale des sites A, une seule valeur d'énergie d'activation est relevée sur l'ensemble des plateaux isothermes par atmosphère d'étude. Pourtant, sous He sec, deux valeurs différentes sont attendues pour C_aHA1_f et C_aHA2_f. Sur les premiers plateaux, des ions carbonate sont susceptibles d'être présents dans leurs sites A : ils imposeraient alors une énergie d'activation de l'ordre de 684 kJ/mol (cf. section IV.2.3.1b, Tableau IV-8). Au-delà d'un certain plateau, les échanges ioniques devraient permettre l'élimination totale de ces ions carbonate des sites A. Les ions hydroxyde deviendraient alors l'élément limitant de la densification, abaissant l'énergie d'activation de la densification à 483 kJ/mol (cf. section IV.2.3.1b, Tableau IV-8). L'identification d'une unique valeur d'énergie d'activation pour C_aHA1_f et C_aHA2_f sous He sec suggère que les ions carbonate de type A sont totalement éliminés dès le premier plateau isotherme à 700 °C. L'application d'un plateau isotherme de 30 min suffit donc pour homogénéiser la composition des sites A dès 700 °C (une étude cinétique en ATG reste nécessaire pour confirmer cette hypothèse). Sur la base de ce résultat, la méthode de Dorn apparaît inadaptée à la mise en évidence de l'influence de la composition initiale des sites A sur le mécanisme de la densification de l'HA.

IV.3.4 Résumé



La composition initiale des sites A de l'apatite phosphocalcique peut être modulée par calcination d'une poudre d'HA brute sous atmosphère contrôlée. Lorsque cette calcination s'effectue sous atmosphère dépourvue de CO_2, le composé obtenu correspond à une O_xHA. Lorsque cette calcination s'effectue sous atmosphère riche en CO_2, le composé obtenu correspond à une C_aO_xHA. Si la calcination est menée à suffisamment haute température pour initier des mouvements de matière, et si elle est réalisée sous atmosphère riche en CO_2, elle peut conduire à la précipitation d'une phase C_bHA aux joints de grains par des phénomènes d'évaporation/précipitation.

Moduler la composition initiale des sites A impacte la nature et l'ampleur des échanges ioniques qui interviennent au cours du frittage, notamment en début de frittage. Ces modifications ne sont pas suffisantes pour se répercuter sur les mouvements de matière densifiants ou non-densifiants. L'influence de l'atmosphère sur le frittage de l'HA, établie dans la section IV.2, reste donc valable quelle que soit la composition initiale des sites A.

En revanche, la présence de la phase C_bHA en amont du frittage induit une accélération du retrait à partir d'environ 1050 °C et conduit à une augmentation du taux de densification final de la céramique.

IV.4 Conclusion

Les réactions solide/gaz s'opérant entre les sites A de la structure apatitique et l'atmosphère au cours d'un traitement thermique ont été modulées afin d'identifier leur influence sur les mouvements de matière induits lors du frittage. À cet effet, deux stratégies différentes ont été appliquées : modifier la composition de l'atmosphère de frittage et modifier la composition initiale des sites A.

La composition de l'atmosphère conditionne le domaine de température dans lequel la densification s'opère. Deux cas se distinguent. Si le frittage est conduit à une température inférieure à 1050 °C, une atmosphère riche en CO_2 nuit à la densification. Deux raisons majeurs ont été identifiées : (i) l'absorption d'une partie de la chaleur apportée par le four par les réactions solide/gaz retarde la densification et (ii) ces réactions solide/gaz enrichissent l'apatite en ions carbonate en sites A, éléments dont la diffusion devient cinétiquement limitant. Si le frittage est conduit à une température supérieure à 1050 °C, une accélération de mouvements de matière densifiants se met en place de sorte à atteindre des taux de densification en fin de frittage équivalents à ceux qui seraient obtenus sous atmosphère dépourvue de CO_2. Ce phénomène s'explique, d'une part, par la précipitation d'une phase C_bHA très lacunaire au niveau des joints de grains suite aux mouvements de matière non-densifiants activés en début de frittage, et qui joue le rôle d'ajout de frittage. D'autre part, au-delà de 1050 °C, les réactions solide/gaz éliminent progressivement les ions carbonate en sites A (décarbonatation) par diffusion forcée, entraînant à la suite l'ensemble des espèces ioniques constituant l'HA. Cette accélération des mouvements de matière permet d'obtenir des taux de densification et des microstructures équivalentes sous atmosphère riche ou dépourvue de CO_2 après frittage à 1200 °C, à condition que les atmosphères soient exemptes de vapeur d'eau.

Ajouter de la vapeur d'eau dans une atmosphère riche en CO_2 ne modifie pas l'influence du CO_2 gazeux sur la densification. En revanche, si l'atmosphère riche en CO_2 est humide au moment de la fermeture de porosité, elle assure une granulométrie fine et homogène en fin de frittage. L'hypothèse avancée est que l'enferment de molécules gazeuses de H_2O dans la porosité fermée conduit à la formation d'une couche hydratée à la surface des pores. Cette couche hydratée réagit avec la matière et entraîne une décarbonatation et une réhydratation des sites A en surface, modifiant ainsi localement l'espèce cinétiquement limitante du grossissement granulaire, les ions carbonate en sites A sous CO_2 sec, au profit des ions hydroxyde et comblant les lacunes en sites A. Les mouvements de matière superficiels à l'origine du grossissement granulaire, sont alors considérablement réduits.

Contrairement à l'atmosphère de frittage, la composition initiale des sites A n'influence pas les mouvements de matière au cours du frittage. Cependant, l'atmosphère de calcination, utilisée pour préparer les poudres et moduler la composition de leurs sites A, a une influence notable. Une calcination réalisée sous atmosphère riche en CO_2 à suffisamment haute température initie des mouvements de matière qui conduisent à la précipitation de la phase C_bHA aux joints de grains. Cette phase C_bHA accélère par la suite les mouvements de matière densifiants dès 1050 °C, que l'atmosphère soit riche ou dépourvue de CO_2. Ce résultat rejoint ceux du Chapitre II, en démontrant que l'étape de calcination des poudres en amont du frittage n'est pas anodine. Il est essentiel d'englober ces deux étapes, calcination et frittage, dans la stratégie d'élaboration d'implants. Ces résultats mettent en évidence une grande importance de la composition des joints de grain dans le frittage-réactif de l'apatite phosphocalcique. Une analyse fine en microscopie électronique à transmission reste nécessaire pour confirmer et affiner les conclusions proposées dans ce chapitre.

CONCLUSION GENERALE

Les traitements thermiques nécessaires à la consolidation d'implants en CHA mettent en jeu des réactions solide/gaz non triviales entre les sites A de la structure apatitique et l'atmosphère, qui impactent à la fois la pureté, la composition et l'architecture de la pièce finale. L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier finement ces réactions solide/gaz, d'identifier les paramètres clés permettant de les moduler et d'évaluer leur impact sur les mouvements de matière intervenant en parallèle au cours du frittage.

La difficulté du travail reposait, d'une part, sur l'absence de méthodes rigoureuses de caractérisation de la composition des sites A, et d'autre part, sur le besoin de contrôler précisément l'atmosphère des fours. Des solutions techniques, basées principalement sur des analyses thermogravimétriques, ont été apportées pour répondre à ces deux problèmes. Par la suite, une étude fine des transformations physico-chimiques de l'HA sous atmosphères contrôlées a pu être mise en place.

Sous atmosphère riche en CO_2, à 950 °C, les échanges ioniques identifiés correspondent à un équilibre mixte, entre une réaction entre une molécule gazeuse de CO_2 et un ion oxygène en sites A selon :

$$\mathrm{CO_2}^{(g)} + \mathrm{O'_{OH}} = \mathrm{CO_3'}_{\mathrm{OH}}$$

Et une hydratation ou une déshydratation des sites A selon :

$$2\mathrm{OH^x_{OH}} = \mathrm{H_2O^{(g)}} + \mathrm{O'_{OH}} + \mathrm{V^{\circ}_{OH}}$$

Le sens des équilibres dépend directement de la composition initiale de la poudre : une composition de départ très déshydratée tend à se réhydrater sous atmosphère riche en CO_2 (même en conditions dites « sèches »), consommant ainsi les sites réactifs préférentiels du CO_2 gazeux ; au contraire, une composition de départ hydratée se déshydratera sous atmosphère riche en CO_2 pour produire les sites réactifs préférentiels du CO_2 gazeux. La cinétique des échanges est, quant à elle, modulable grâce à la surface spécifique initiale de la poudre ou encore grâce aux paramètres de traitement thermique (température, pression partielle en CO_2, pression partielle en H_2O).

Les paramètres de traitement thermique impactent également la composition d'équilibre thermodynamique de l'apatite, *i.e.* la composition atteinte en conditions isothermes sous une atmosphère donnée pour un temps de traitement thermique infini, et conditionnent la pureté de la pièce finale. Afin d'éviter la multiplication inutile de traitements thermiques chronophages et énergivores pour la détermination de la limite de stabilité thermique des apatites, ces réactions solide/gaz ont été modélisées par une approche thermodynamique pour deux types de chimie initiale :

l'HA et les C_bHA. Les modèles qui en découlent permettent de prédire la température de décomposition d'un produit et sa composition chimique après traitement thermique. Ils démontrent que les pressions partielles en CO_2 et en H_2O contribuent à stabiliser l'HA à plus haute température. Il est donc possible de moduler la composition des sites A de l'HA en jouant indifféremment sur la température et/ou la composition de l'atmosphère. En revanche, pour moduler la composition des sites A d'une C_bHA, seule une très faible quantité de vapeur d'eau peut être envisagée. Au-delà d'une certaine teneur, et malgré une importante pression partielle en CO_2, la phase C_bHA se décompose dès 600 °C. L'adéquation entre ces modèles et la réalité expérimentale a été vérifiée sous atmosphère sèche mais fait encore défaut sous atmosphère humide.

Ces échanges désormais maîtrisés, il a été possible de les moduler en conditions de frittage pour observer leur impact sur les mouvements de matière. Les réactions solide/gaz, lorsqu'elles interviennent sous atmosphère riche en CO_2, enrichissent la phase en ions carbonate en sites A, dont la diffusion est cinétiquement limitante pour les mouvements de matière densifiants. En contrepartie, ces échanges solide/gaz, couplés à des mécanismes de mouvements de matière non-densifiants conduisent à la formation d'une phase C_bHA aux joints de grain, qui joue dès 1050 °C le rôle d'ajout de frittage et accélère la densification. Ces deux phénomènes permettent d'obtenir en fin de frittage des microstructures équivalentes sous atmosphère dépourvue ou riche en CO_2, à condition que ces atmosphères soient exemptes de vapeur d'eau. L'ajout de vapeur d'eau dans une atmosphère riche en CO_2 permet, par un mécanisme encore mal déterminé, d'obtenir des microstructures plus fines et homogènes.

Ce travail constitue ainsi une contribution majeure à la mise en place de nouvelles stratégies pour l'élaboration d'implants de composition et de microstructure contrôlée. D'une part, il est possible de prédire la composition chimique de la pièce finale en fonction des conditions expérimentales utilisées en couplant les informations cinétiques et thermodynamiques présentées dans ce manuscrit. D'autre part, la microstructure de la pièce finale peut désormais être adaptée aux besoins cliniques par recours à des atmosphères appropriées au cours du frittage. Par exemple, l'élaboration d'une céramique en hydroxyapatite fortement carbonatée en sites A, microporeuse et de microstructure fine pour assurer une bonne réactivité biologique, est possible en partant d'un compact de poudre déshydratée, i.e. préalablement calcinée sous atmosphère dépourvue de CO_2, et en frittant ce compact sous CO_2 sec. Une injection différée de vapeur d'eau, afin d'espérer maintenir un maximum d'ions carbonate en sites A, juste avant la fermeture de la porosité permettrait éventuellement d'obtenir une microstructure fine et homogène. Un travail complémentaire permettant d'assurer l'homogénéité chimique dans le cœur des pièces après frittage (*e.g.*, suivi de la cinétique de diffusion des ions carbonate et hydroxyde dans le volume d'une pastille) est toutefois requis avant d'envisager la production de pièces céramiques implantables sur-mesure.

Références bibliographiques

[1] G.H. Bourne, ed., The biochemistry and physiology of bone, Elsevier, 1956.

[2] J.B. Lian, C.M. Gundberg, Osteocalcin, biochemical consideration and clinical application, Clinical Orthopaedics and Related Research. (1988) 267–291.

[3] M.F. Young, J.M. Kerr, K. Ibaraki, A.M. Heegaard, P.G. Robey, Structure, expression, and regulation of the major noncollagenous matrix proteins of bone, Clinical Orthopaedics and Related Research. (1992) 275–294.

[4] G.R. Mundy, The effects of TGF-β on bone, in: G.R. Bock, J. Marsh (Eds.), Clinical Applications of TGF-β, Wiley, 2008: pp. 137–151.

[5] S. Weiner, W. Traub, Bone structure : from angstroms to microns, The FASEB Journal. 6 (1992) 879–885.

[6] R.Z. Legeros, J.P. Legeros, Phosphate minerals in human tissues., Phosphate Minerals. (1984) 351–385.

[7] W. Wang, K.W.K. Yeung, Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: a review, Bioactive Materials. (2017).

[8] J. Sela, B. Itai, Principles of bone regeneration, Springer Publishing, 2012.

[9] J. Kular, J. Tickner, S.M. Chim, J. Xu, An overview of the regulation of bone remodelling at the cellular level, Clinical Biochemistry. 45 (2012) 863–873.

[10] S.L. Teitelbaum, Bone resorption by osteoclasts, Science. 289 (2000) 1504–1509.

[11] P. Saftig, E. Hunziker, V. Everts, S. Jones, A. Boyde, O. Wehmeyer, A. Suter, K. von Figura, Functions of Cathepsin K in Bone Resorption, in: J. Langner, S. Ansorge (Eds.), Cellular Peptidases in Immune Functions and Diseases 2, Springer, 2002: pp. 293–303.

[12] H.C. Blair, Q.C. Larrouture, Y. Li, H. Lin, D. Beer-Stoltz, L. Liu, R.S. Tuan, L.J. Robinson, P.H. Schlesinger, D.J. Nelson, Osteoblast differentiation and bone matrix formation in vivo and in vitro, Tissue Engineering Part B: Reviews. 23 (2017) 268–280.

[13] T. Bellido, Osteocyte-driven bone remodeling, Calcified Tissue International. 94 (2014) 25–34.

[14] N. Rosa, R. Simoes, F.D. Magalhães, A.T. Marques, From mechanical stimulus to bone formation: A review, Medical Engineering and Physics. 37 (2015) 719–728.

[15] C.A. Simmons, S. Matlis, A.J. Thornton, S. Chen, C.Y. Wang, D.J. Mooney, Cyclic strain enhances matrix mineralization by adult human mesenchymal stem cells via the extracellular signal-regulated kinase (ERK1/2) signaling pathway, Journal of Biomechanics. 36 (2003) 1087–1096.

[16] R. Bartl, C. Bartl, Modelling and remodelling of bone, in: Bone Disorders: Biology, Diagnosis, Prevention, Therapy, 2017: pp. 21–30.

[17] I. Cacciotti, Cationic and anionic substitutions in hydroxyapatite, in: I.V. Antoniac (Ed.), Handbook of Bioceramics and Biocomposites, Springer, 2016: pp. 145–211.

[18] E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi, Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature, Acta Biomaterialia. 6 (2010) 1882–1894.

[19] J.C.Elliott, Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, 1994.

[20] D. McConnell, Apatite: its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and geologic and biologic occurences, Springer, 1973.

[21] S. Cazalbou, D. Eichert, C. Rey, Adaptative physico-chemistry of bio-related calcium phosphates, Journal of Materials Chemistry. 14 (2004) 2148–2153.

[22] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, M.J. Glimcher, Bone mineral: update on chemical composition and structure, Osteoporosis International. 20 (2009) 1013–1021.

[23] F.C.M. Driessens, The mineral in bone, dentin and tooth enamel, Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges. 89 (1980) 663–689.

[24] G. Karsenty, M. Ferron, The contribution of bone to whole-organism physiology, Nature. 481 (2012) 314–320.

[25] V. Schwetz, T. Pieber, B. Obermayer-Pietsch, The endocrine role of the skeleton: background and clinical evidence, European Journal of Endocrinology. 166 (2012) 959–967.

[26] T.A. Einhorn, L.C. Gerstenfeld, Fracture healing: mechanisms and interventions, Nature Reviews Rheumatology. 11 (2015) 45–54.

[27] R. Das, H. Jahr, G.J.V.M. Van Osch, E. Farrell, The Role of hypoxia in bone marrow – derived mesenchymal stem cells : considerations for regenerative medicine approaches, Tissue Engineering. Part B, Reviews. 16 (2010) 159–68.

[28] M. Ejtehadifar, K. Shamsasenjan, A. Movassaghpour, P. Akbarzadehlaleh, N. Dehdilani, P. Abbasi, Z. Molaeipour, M. Saleh, The effect of hypoxia on mesenchymal stem cell biology, Advanced Pharmaceutical Bulletin. 5 (2015) 141–149.

[29] J.C. Reichert, A. Cipitria, D.R. Epari, S. Saifzadeh, P. Krishnakanth, A. Berner, M.A. Woodruff, H. Schell, M. Mehta, M.A. Schuetz, G.N. Duda, D.W. Hutmacher, A tissue engineering solution for segmental defect regeneration in load-bearing long bones, Science Translational Medicine. 4 (2012).

[30] P.P. Spicer, J.D. Kretlow, S. Young, J.A. Jansen, F.K. Kasper, A.G. Mikos, Evaluation of bone regeneration using the rat critical size calvarial defect, Nature Protocols. 7 (2012) 1918–1929.

[31] S. Stegen, N. van Gastel, G. Carmeliet, Bringing new life to damaged bone: the importance of angiogenesis in bone repair and regeneration, Bone. 70 (2015) 19–27.

[32] D. Marchat, E. Champion, Ceramic devices for bone regeneration, in: Advances in Ceramic Biomaterials, 2017: pp. 279–311.

[33] V. Viateau, G. Guillemin, Y. Calando, D. Logeart, K. Oudina, L. Sedel, D. Hannouche, V. Bousson, H. Petite, Induction of a barrier membrane to facilitate reconstruction of massive segmental diaphyseal bone defects: an ovine model, Veterinary Surgery. 35 (2006) 445–452.

[34] P. Pelissier, A.C. Masquelet, R. Bareille, S. Mathoulin Pelissier, J. Amedee, Induced membranes secrete growth factors including vascular and osteoinductive factors and could stimulate bone regeneration, Journal of Orthopaedic Research. 22 (2004) 73–79.

[35] G.M. Calori, E. Mazza, M. Colombo, C. Ripamonti, The use of bone-graft substitutes in large bone defects: Any specific needs?, Injury. 42 (2011) S56–S63.

[36] N.G. Lasanianos, N.K. Kanakaris, P. V. Giannoudis, Current management of long bone large segmental defects, Orthopaedics and Trauma. 24 (2010) 149–163.

[37] V. Campana, G. Milano, E. Pagano, M. Barba, C. Cicione, G. Salonna, W. Lattanzi, G. Logroscino, Bone substitutes in orthopaedic surgery: from basic science to clinical practice, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 25 (2014) 2445–2461.

[38] T.T. Roberts, A.J. Rosenbaum, Bone grafts, bone substitutes and orthobiologics the bridge between basic science and clinical advancements in fracture healing, Organogenesis. 8 (2012) 114–124.

[39] C.L. Schnee, A. Freese, R.J. Weil, P.J. Marcotte, Analysis of harvest morbidity and radiographic outcome using autograft for anterior cervical fusion, Spine. 22 (1997) 2222–2227.

[40] J.D. Conway, Autograft and nonunions : morbidity with intramedullary bone graft versus iliac crest bone graft, Orthopedic Clinics of North America. 41 (2010) 75–84.

[41] T. Floyd, D. Ohnmeiss, A meta-analysis of autograft versus allograft in anterior cervical fusion, European Spine Journal. 9 (2000) 398–403.

[42] W.W. Tomford, Bone allografts: past, present and future, Cell and Tissue Banking. 1 (2000) 105–109.

[43] G. Benichou, Direct and indirect antigen recognition : the pathway to allograft immune rejection, Frontiers in BioScience. 4 (1999) 476–480.

[44] A. Oryan, S. Alidadi, A. Moshiri, N. Maffulli, Bone regenerative medicine: classic options, novel strategies, and future directions, Journal of Orthopaedic Surgery and Research. 9 (2014) 1–27.

[45] W. Habraken, P. Habibovic, M. Epple, M. Bohner, Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future?, Materials Today. 19 (2016) 69–87.

[46] S. Samavedi, A.R. Whittington, A.S. Goldstein, Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior, Acta Biomaterialia. 9 (2013) 8037–8045.

[47] M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay, R.H. Doremus, Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form, Journal of Materials Science. 11 (1976) 2027–2035.

[48] G. Spence, N. Patel, R. Brooks, N. Rushton, Carbonate substituted hydroxyapatite: resorption by osteoclasts modifies the osteoblastic response, Journal of Biomedical Materials Research - Part A. 90 (2009) 217–224.

[49] J. Barralet, M. Akao, H. Aoki, Dissolution of dense carbonate apatite subcutaneously implanted in Wistar rats, Journal of Biomedical Materials Research. 49 (2000) 176–182.

[50] T. Tanaka, Y. Kumagae, M. Saito, M. Chazono, H. Komaki, T. Kikuchi, S. Kitasato, K. Marumo, Bone formation and resorption in patients after implantation of β-tricalcium phosphate blocks with 60% and 75% porosity in opening-wedge high tibial osteotomy, Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials. 86 (2008) 453–459.

[51] M. Bohner, B.L.G. Santoni, N. Döbelin, β-tricalcium phosphate for bone substitution: synthesis and properties, Acta Biomaterialia. 113 (2020) 23–41.

[52] D. Guo, K. Xu, Y. Han, The in situ synthesis of biphasic calcium phosphate scaffolds with controllable compositions, structures, and adjustable properties, Journal of Biomedical Materials Research - Part A. 88 (2009) 43–52.

[53] G. Daculsi, Biphasic calcium phosphate concept applied to artificial bone, implant coating and injectable bone substitute, Biomaterials. 19 (1998) 1473–1478.

[54] R. Detsch, H. Mayr, G. Ziegler, Formation of osteoclast-like cells on HA and TCP ceramics, Acta Biomaterialia. 4 (2008) 139–148.

[55] H. Yuan, J.D. De Bruijn, Y. Li, J. Feng, Z. Yang, K. De Groot, X. Zhang, Bone formation induced by calcium phosphate ceramics in soft tissue of dogs: A comparative study between porous α-TCP and β-TCP, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 12 (2001) 7–13.

[56] K.A. Hing, L.F. Wilson, T. Buckland, Comparative performance of three ceramic bone graft substitutes, Spine Journal. 7 (2007) 475–490.

[57] J. Lu, M.C. Blary, S. Vavasseur, M. Descamps, K. Anselme, P. Hardouin, Relationship between

bioceramics sintering and micro-particles-induced cellular damages, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 15 (2004) 361–365.

[58] S. Raynaud, E. Champion, J.P. Lafon, D. Bernache-Assollant, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics, Biomaterials. 23 (2002) 1081–1089.

[59] K. Kurashina, H. Kurita, Q. Wu, A. Ohtsuka, H. Kobayashi, Ectopic osteogenesis with biphasic ceramics of hydroxyapatite and tricalcium phosphate in rabbits, Biomaterials. 23 (2002) 407–412.

[60] F. Velard, D. Laurent-Maquin, C. Guillaume, S. Bouthors, E. Jallot, J.M. Nedelec, A. Belaaouaj, P. Laquerriere, Polymorphonuclear neutrophil response to hydroxyapatite particles, implication in acute inflammatory reaction, Acta Biomaterialia. 5 (2009) 1708–1715.

[61] G. Spence, N. Patel, R. Brooks, W. Bonfield, N. Rushton, Osteoclastogenesis on hydroxyapatite ceramics: the effect of carbonate substitution, Journal of Biomedical Materials Research - Part A. 92 (2010) 1292–1300.

[62] A. Porter, N. Patel, R. Brooks, S. Best, N. Rushton, W. Bonfield, Effect of carbonate substitution on the ultrastructural characteristics of hydroxyapatite implants, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 16 (2005) 899–907.

[63] P. Weiss, P. Layrolle, L.P. Clergeau, B. Enckel, P. Pilet, Y. Amouriq, G. Daculsi, B. Giumelli, The safety and efficacy of an injectable bone substitute in dental sockets demonstrated in a human clinical trial, Biomaterials. 28 (2007) 3295–3305.

[64] R. Halouani, D. Bernache-Assolant, E. Champion, A. Ababou, Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 5 (1994) 563–568.

[65] C.A. Garrido, S.E. Lobo, F.M. Turíbio, R.Z. Legeros, Biphasic calcium phosphate bioceramics for orthopaedic reconstructions: clinical outcomes, International Journal of Biomaterials. 2011 (2011) 16–18.

[66] H. Yuan, H. Fernandes, P. Habibovic, J. De Boer, A.M.C. Barradas, A. De Ruiter, W.R. Walsh, C.A. Van Blitterswijk, J.D. De Bruijn, Osteoinductive ceramics as a synthetic alternative to autologous bone grafting, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 107 (2010) 13614–13619.

[67] H. Petite, V. Viateau, W. Bensaïd, A. Meunier, C. de Pollak, M. Bourguignon, K. OUdina, L. Sedel, G. Guillemin, Tissue engineered bone regeneration, Nature Biotechnology. 18 (2000) 959–963.

[68] Y. Zhou, M. Shi, J.R. Jones, Z. Chen, J. Chang, C. Wu, Y. Xiao, Strategies to direct vascularisation using mesoporous bioactive glass-based biomaterials for bone regeneration, International Materials Reviews. 62 (2017) 392–414.

[69] H. Petite, K. Vandamme, L. Monfoulet, D. Logeart-Avramoglou, Strategies for improving the efficacy of bioengineered bone constructs: a perspective, Osteoporosis International. 22 (2011) 2017–2021.

[70] M. Deschepper, K. Oudina, B. David, V. Myrtil, C. Collet, M. Bensidhoum, D. Logeart-Avramoglou, H. Petite, Survival and function of mesenchymal stem cells (MSCs) depend on glucose to overcome exposure to long-term, severe and continuous hypoxia, Journal of Cellular and Molecular Medicine. 15 (2011) 1505–1514.

[71] Y. Liu, J.K.Y. Chan, S.-H. Teoh, Review of vascularised bone tissue-engineering strategies with a focus on co-culture systems, Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine. 9 (2012) 85–105.

[72] J. Viola, B. Lal, O. Grad, The Emergence of tissue engineering as a research field, 2001.

[73] S. Bose, S. Tarafder, Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: a review, Acta Biomaterialia. 8 (2012) 1401–1421.

[74] S.G. Pneumaticos, G.K. Triantafyllopoulos, E.K. Basdra, A.G. Papavassiliou, Segmental bone defects: from cellular and molecular pathways to the development of novel biological treatments, Journal of Cellular and Molecular Medicine. 14 (2010) 2561–2569.

[75] H. Schliephake, Clinical efficacy of growth factors to enhance tissue repair in oral and maxillofacial reconstruction: a systematic review, Clinical Implant Dentistry and Related Research. 17 (2015) 247–273.

[76] T. Liu, Y. Zheng, G. Wu, D. Wismeijer, J.L. Pathak, Y. Liu, BMP2-coprecipitated calcium phosphate granules enhance osteoinductivity of deproteinized bovine bone, and bone formation during critical-sized bone defect healing, Scientific Reports. 7 (2017) 1–12.

[77] J. Ma, S.K. Both, F. Yang, F.-Z. Cui, J. Pan, G.J. Meijer, J.A. Jansen, J.J.J.P. van den Beucken, Concise Review: cell-based strategies in bone tissue engineering and regenerative medicine, Stem Cells Translational Medicine. 3 (2014) 98–107.

[78] G.E. Friedlaender, C.R. Perry, J.D. Cole, S.D. Cook, G. Cierny, G.F. Muschler, G.A. Zych, J.H. Calhoun, A.J. LaForte, S. Yin, Osteogenic protein-1 (bone morphogenetic protein-7) in the treatment of tibial nonunions, The Journal of Bone and Joint Surgery. American Volume. 83 A Suppl (2001) 1–17.

[79] P.J. Harwood, P. V. Giannoudis, Application of bone morphogenetic proteins in orthopaedic practice: their efficacy and side effects, Expert Opinion on Drug Safety. 4 (2005) 75–89.

[80] P. V. Giannoudis, C. Tzioupis, Clinical applications of BMP-7, Injury. 36 (2005) S47–S50.

[81] A. Oryan, S. Alidadi, A. Moshiri, A. Bigham-Sadegh, Bone morphogenetic proteins: a powerful osteoinductive compound with non-negligible side effects and limitations, BioFactors. 40 (2014) 459–481.

[82] E.J. Carragee, E.L. Hurwitz, B.K. Weiner, A critical review of recombinant human bone morphogenetic protein-2 trials in spinal surgery: emerging safety concerns and lessons learned, Spine Journal. 11 (2011) 471–491.

[83] R.M. de Freitas, R. Spin-Neto, E.M. Junior, L.A.V.D. Pereira, U.M. Wikesjö, C. Susin, Alveolar ridge and maxillary sinus augmentation using rhBMP-2: a systematic review, Clinical Implant Dentistry and Related Research. 17 (2015) 192-e201.

[84] W.L. Murphy, T.C. McDevitt, A.J. Engler, Materials as stem cell regulators, Nature Materials. 13 (2014) 547–557.

[85] J. Henkel, M.A. Woodruff, D.R. Epari, R. Steck, V. Glatt, I.C. DIckinson, P.F.M. Choong, M.A. Schuetz, Di.W. Hutmacher, Bone regeneration based on tissue engineering conceptions : a 21st century perspective, Bone Research. 1 (2013) 216–248.

[86] A.B. Novaes, S.L.S. de Souza, R.R.M. de Barros, K.K.Y. Pereira, G. Iezzi, A. Piattelli, Influence of implant surfaces on osseointegration, Brazilian Dental Journal. 21 (2010) 471–481.

[87] I. Nishimura, Genetic networks in osseointegration, Journal of Dental Research. 92 (2013).

[88] A. Magnaudeix, J. Usseglio, M. Lasgorceix, F. Lalloue, C. Damia, J. Brie, P. Pascaud-Mathieu, E. Champion, Quantitative analysis of vascular colonisation and angio-conduction in porous silicon-substituted hydroxyapatite with various pore shapes in a chick chorioallantoic membrane (CAM) model, Acta Biomaterialia. 38 (2016) 179–189.

[89] A. Di Luca, B. Ostrowska, I. Lorenzo-Moldero, A. Lepedda, W. Swieszkowski, C. Van Blitterswijk,

L. Moroni, Gradients in pore size enhance the osteogenic differentiation of human mesenchymal stromal cells in three-dimensional scaffolds, Scientific Reports. 6 (2016) 22898.

[90] V. Karageorgiou, D. Kaplan, Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, Biomaterials. 26 (2005) 5474–5491.

[91] C.M. Walthers, A.K. Nazemi, S.L. Patel, B.M. Wu, J.C.Y. Dunn, The effect of scaffold macroporosity on angiogenesis and cell survival in tissue-engineered smooth muscle, Biomaterials. 35 (2014) 5129–5137.

[92] F.P.W. Melchels, A.M.C. Barradas, C.A. Van Blitterswijk, J. De Boer, J. Feijen, D.W. Grijpma, Effects of the architecture of tissue engineering scaffolds on cell seeding and culturing, Acta Biomaterialia. 6 (2010) 4208–4217.

[93] G. Bouet, D. Marchat, M. Cruel, L. Malaval, L. Vico, In vitro three-dimensional bone tissue models: from cells to controlled and dynamic environment, Tissue Engineering Part B: Reviews. 21 (2015) 133–156.

[94] J. Zhang, X. Luo, D. Barbieri, A.M.C. Barradas, J.D. De Bruijn, C.A. Van Blitterswijk, H. Yuan, The size of surface microstructures as an osteogenic factor in calcium phosphate ceramics, Acta Biomaterialia. 10 (2014) 3254–3263.

[95] C.M. Bidan, K.P. Kommareddy, M. Rumpler, P. Kollmannsberger, Y.J.M. Bréchet, P. Fratzl, J.W.C. Dunlop, How linear tension converts to curvature: Geometric control of bone tissue growth, PLoS ONE. 7 (2012).

[96] N.L. Davison, J. Su, H. Yuan, J.J.J.P. van den Beucken, J.D. de Bruijn, F. Barrère-de Groot, Influence of surface microstructure and chemistry on osteoinduction and osteoclastogenesis by biphasic calcium phosphate discs, European Cells and Materials. 29 (2015) 314–329.

[97] N.L. Davison, X. Luo, T. Schoenmaker, V. Everts, H. Yuan, F. Barrère-de Groot, J.D. de Bruijn, Submicron-scale surface architecture of tricalcium phosphate directs osteogenesis in vitro and in vivo, European Cells and Materials. 27 (2014) 281–297.

[98] K. Gomi, B. Lowenberg, G. Shapiro, J.E. Davies, Resorption of sintered synthetic hydroxyapatite by osteoclasts in vitro, Biomaterials. 14 (1993) 91–96.

[99] J. Costa-Rodrigues, A. Fernandes, M.A. Lopes, M.H. Fernandes, Hydroxyapatite surface roughness: Complex modulation of the osteoclastogenesis of human precursor cells, Acta Biomaterialia. 8 (2012) 1137–1145.

[100] Z. Schwartz, C.H. Lohmann, J. Oefinger, L.F. Bonewald, D.D. Dean, B.D. Boyan, Implant surface characteristics modulate differentiation behavior of cells in the osteoblastic lineage, Advances in Dental Research. 13 (1999) 38–48.

[101] H.M. Kim, Y.S. Kim, K.M. Woo, S.J. Park, C. Rey, Y. Kim, J.K. Kim, J.S. Ko, Dissolution of poorly crystalline apatite crystals by osteoclasts determined on artificial thin-film apatite, Journal of Biomedical Materials Research. 56 (2001) 250–256.

[102] D. Tadic, F. Peters, M. Epple, Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites, Biomaterials. 23 (2002) 2553–2559.

[103] R.P. Shellis, A.R. Lee, R.M. Wilson, Observations on the apparent solubility of carbonate-apatites, Journal of Colloid and Interface Science. 218 (1999) 351–358.

[104] S. Bose, G. Fielding, S. Tarafder, A. Bandyopadhyay, Understanding of dopant-induced osteogenesis and angiogenesis in calcium phosphate ceramics, Trends in Biotechnology. 31 (2013) 594–605.

[105] J.H. Shepherd, D. V. Shepherd, S.M. Best, Substituted hydroxyapatites for bone repair, Journal

of Materials Science: Materials in Medicine. 23 (2012) 2335–2347.

[106] E. Landi, G. Celotti, G. Logroscino, A. Tampieri, Carbonated hydroxyapatite as bone substitute, Journal of the European Ceramic Society. 23 (2003) 2931–2937.

[107] E. Landi, J. Uggeri, S. Sprio, A. Tampieri, S. Guizzardi, Human osteoblast behavior on as-synthesized SiO4 and B-CO3 co-substituted apatite, Journal of Biomedical Materials Research Part A. (2011) 59–70.

[108] A. Rupani, L.A. Hidalgo-Bastida, F. Rutten, A. Dent, I. Turner, S. Cartmell, Osteoblast activity on carbonated hydroxyapatite, Journal of Biomedical Materials Research - Part A. 100A (2012) 1089–1096.

[109] S. Takemoto, Y. Kusudo, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, S. Takashima, Selective protein adsorption and blood compatibility of hydroxy-carbonate apatites, Journal of Biomedical Materials Research. 69A (2004) 544–551.

[110] M. Nakamura, R. Hiratai, T. Hentunen, J. Salonen, K. Yamashita, Hydroxyapatite with high carbonate substitutions promotes osteoclast resorption through osteocyte-like cells, ACS Biomaterials Science and Engineering. 2 (2016) 259–267.

[111] Y. Doi, T. Shibutani, Y. Moriwaki, T. Kajimoto, Y. Iwayama, Sintered carbonated apatites as bioresorbable bone substitutes, Journal of Biomedical Materials Research. 39 (1998) 603.

[112] A. Ito, K. Maekawa, S. Tsutsumi, F. Ikazaki, T. Tateishi, Solubility product of OH-carbonated hydroxyapatite, (1996).

[113] T.S. Keiichi Kanayama, Wantida Striarj, Hitoyata Shimokawa, Keiichi Ohya, Yutaka Doi, Osteoclast and osteoblast activities on carbonate apatite plates in cell cultures, Journal of Biomaterials Applications. 26 (2011) 435–449.

[114] M. Hasegawa, Y. Doi, A. Uchida, Cell-mediated bioresorption of sintered carbonate apatite in rabbits, The Journal of Bone and Joint Surgery. British Volume. 85 (2003) 142–147.

[115] T.R. Arnett, Acidosis, hypoxia and bone, Archives of Biochemistry and Biophysics. 503 (2010) 103–109.

[116] A.J. Melville, J. Harrison, K.A. Gross, J.S. Forsythe, A.O. Trounson, R. Mollard, Mouse embryonic stem cell colonisation of carbonated apatite surfaces, Biomaterials. 27 (2006) 615–622.

[117] G. Spence, S. Phillips, C. Campion, R. Brooks, N. Rushton, Bone formation in a carbonate-substituted hydroxyapatite implant is inhibited by zoledronate, Journal of Bone Joint Surgery. 90 (2008) 1635–1640.

[118] D.G.A. Nelson, The influence of carbonate on the atomic structure and reactivity of hydroxyapatite, Journal of Dental Research. 60 (1981) 1621–1629.

[119] A. Boyer, Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo-silicatées, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014.

[120] M.I. Kay, R.A. Young, Crystal structure of hydroxyapatite, Nature. 204 (1964) 1050–1052.

[121] R.A. Young, J.C. Elliott, Atomic-scale bases for several properties of apatites, Archives of Oral Biology. 11 (1966) 699–707.

[122] S. Koustopoulos, Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods, Journal of Biomedical Materials Research. 62 (2002) 600–612.

[123] M. Vignoles, G. Bonel, D.W. Holcomb, R.A. Young, Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions, Calcified Tissue International. 43 (1988) 33–40.

[124] N. Douard, L. Leclerc, G. Sarry, V. Bin, D. Marchat, V. Forest, J. Pourchez, Impact of the chemical composition of poly-substituted hydroxyapatite particles on the in vitro pro-inflammatory response of macrophages, Biomedical Microdevices. 18 (2016) 1–9.

[125] A. Boyer, D. Marchat, D. Bernache-Assollant, Synthesis and Characterization of Cx-Siy-HA for Bone Tissue Engineering Application, Key Engineering Materials. 529–530 (2012) 100–104.

[126] M. Fleet, Carbonated hydroxyapatite: Materials, synthesis, and applications, 2014.

[127] J.-C.. Labarthe, G. Bonel, G. Montel, Sur la structure et les proprités des apatites carbonatées de type B phospho-calciques., Annales de Chimie et Sciences de Matériaux. 8 (1973) 289-301.

[128] F.B.H. Yahia, M. Jemal, Synthesis, structural analysis and thermochemistry of B-type carbonate apatites, Thermochimica Acta. 505 (2010) 22–32.

[129] C. Yoder, J. Pasteris, K. Worcester, D. Schermerhorn, M. Sternlieb, J. Goldenberg, Z. Wilt, Dehydration and rehydration of carbonated Fluor- and hydroxylapatite, Minerals. 2 (2012) 100–117.

[130] T. Wang, A. Dorner-Reisel, E. Müller, Thermogravimetric and thermokinetic investigation of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder, Journal of the European Ceramic Society. 24 (2004) 693–698.

[131] R.Z. Legeros, G. Bonel, R. Legros, Types of " H20 " in human enamel and in precipitated apatites, Calcified Tissue Research. 118 (1978) 111–118.

[132] E.E. Wilson, A. Awonusi, M.D. Morris, D.H. Kohn, M.M.J. Tecklenburg, L.W. Beck, Three structural roles for water in bone observed by solid-state NMR, Biophysical Journal. 90 (2006) 3722–3731.

[133] H.E. Mason, F.M. Mccubbin, A.E. Smirnov, B.L. Phillips, Solid-state NMR and IR spectroscopic investigation of the role of structural water and F in carbonate-rich fuorapatite, American Mineralogist. 94 (2009) 507–516.

[134] C.H. Yoder, J.D. Pasteris, K.N. Worcester, D. V. Schermerhorn, Structural water in carbonated hydroxylapatite and fluorapatite: confirmation by solid state 2H- NMR, Calcified Tissue International. 90 (2012) 60–67.

[135] L. Pajchel, W. Kolodziejski, Solid-state MAS NMR, TEM, and TGA studies of structural hydroxyl groups and water in nanocrystalline apatites prepared by dry milling, Journal of Nanoparticle Research. 15 (2013) 1–15.

[136] T.I. Ivanova, O. V. Frank-Kamenetskaya, A.B. Kol'tsov, V.L. Ugolkov, Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite, Journal of Solid State Chemistry. 160 (2001) 340–349.

[137] C. Drouet, A comprehensive guide to experimental and predicted thermodynamic properties of phosphate apatite minerals in view of applicative purposes, Journal of Chemical Thermodynamics. 81 (2015) 143–159.

[138] S. Rollin-Martinet, A. Navrotsky, E. Champion, D. Grossin, C. Drouet, Thermodynamic basis for evolution of apatite in calcified tissues, American Mineralogist. 98 (2013) 2037–2045.

[139] J. Reyes-Gasga, R. García-García, M.J. Arellano-Jiménez, E. Sanchez-Pastenes, G.E. Tiznado-Orozco, I.M. Gil-Chavarria, G. Gómez-Gasga, Structural and thermal behaviour of human tooth and three synthetic hydroxyapatites from 20 to 600 °C, Journal of Physics D: Applied Physics. 41 (2008).

[140] A. Seuter, Existence region of calcium HA and the equilibrium with coexisting phases at elevated temperatures, in: Reactivity of Solids, 1972: pp. 806–812.

[141] P. Alberius-Henning, E. Adolfsson, J. Grins, A. Fitch, Triclinic oxy-hydroxyapatite, Journal of

Materials Science. 36 (2001) 663–668.

[142] J.A. Cihlar, A. Buchal, M. Trunec, Kinetics of thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics, Journal of Materials Science. 34 (1999) 6121–6131.

[143] E. Adolfsson, M. Nygren, L. Hermansson, Decomposition Mechanisms in Aluminum Oxide-Apatite Systems, Journal of the American Ceramic Society. 82 (2004) 2909–2912.

[144] J. Zhou, X. Zhang, J. Chen, S. Zeng, K. De Groot, High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 4 (1993) 83–85.

[145] Y. Chen, X. Miao, Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents, Biomaterials. 26 (2005) 1205–1210.

[146] C.J. Liao, F.H. Lin, K.S. Chen, J.S. Sun, Thermal decomposition and reconstruction of hydroxyapatite in air atmosphere, Biomedical Sciences Instrumentation. 35 (1999) 99–104.

[147] T. Kijima, M. Tsutsumi, Preparation and thermal properties of dense polycrystalline oxyhyroxyapatites, Journal of the Ceramic Society. 62 (1979) 455–460.

[148] J.-P. Lafon, Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées, Université de Limoges, 2004.

[149] J.C. Trombe, G. Montel, Sur la préparation de l'oxyapatite phosphocalcique, C.R. Académie Des Sciences de Paris. 273 (1971) 462–465.

[150] P. V. Riboud, Composition et stabilité de phases à structure d'apatite dans le système CaO-P2O5-oxyde de fer-H2O à haute température, Annales de Chimie. 8 (1973).

[151] R.M.H. Verbeeck, H.J.M. Heiligers, F.C.M. Driessens, H.G. Schaeken, Effect of dehydration of calcium hydroxylapatite on its cell parameters, Journal of Inorganic and General Chemistry. 466 (1980) 76–80.

[152] J.C. Elliott, D.W. Holcomb, R.A. Young, Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel, Calcified Tissue International. 37 (1985) 372–375.

[153] J.C. Trombe, Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatite hydroxylées, carbonatées ou fluorées, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1972.

[154] S.R. Radin, P. Ducheyne, Plasma spraying induced changes of calcium phosphate ceramic characteristics and the effect on in vitro stability, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 3 (1992) 33–42.

[155] L. Pluduma, K.A. Gross, C. Rey, A. Ubelis, A. Berzina, Production and Characterization of Oxyhydroxyapatites, Key Engineering Materials. 762 (2018) 48–53.

[156] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders, Biomaterials. 23 (2002) 1065–1072.

[157] J.C. Trombe, G. Montel, Sur l'oxyapatite phosphocalcique, C.R. Académie Des Sciences de Paris. 274 (1972) 1169–1172.

[158] P. Vieillard, Y. Tardy, Thermochemical properties of phosphates., Phosphate Minerals. (1984) 171–198.

[159] R. Wallaeys, Contribution à l'étude des apatites phosphocalciques, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1951.

[160] E. Adolfsson, M. Nygren, L. Hermansson, Decomposition mechanisms in aluminum oxide-apatite systems, Journal of the American Ceramic Society. 82 (1999) 2909–2912.

[161] P. V. Riboud, Composition et stabilité des phases à structure d'apatite dans le système CaO-P2O5-oxyde de fer - H2O à haute température, Unviersité de Paris 6, 1973.

[162] B. Locardi, U.E. Pazzaglia, C. Gabbi, B. Profilo, Thermal behaviour of hydroxyapatite intended for medical applications, Biomaterials. 14 (1993) 437–441.

[163] J.G.J. Peelen, B.V. Rejda, K. De Groot, Preparation and properties of sintered hydroxyapatite, Ceramurgia International. 4 (1978) 71–74.

[164] T. Negas, R.S. Roth, High temperature dehydroxylation of apatitic phosphates, Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry. 72A (1968) 783.

[165] Bonel G., Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites, Université Paul-Sabatier, Toulouse, 1972.

[166] A.J. Ruys, M. Wei, C.C. Sorrell, M.R. Dickson, A. Brandwood, B.K. Milthrope, Sintering effects on the strength of hydroxyapatite, Biomaterials. 16 (1995) 409–415.

[167] K. Tõnsuaadu, K.A. Gross, L. Pluduma, M. Veiderma, A review on the thermal stability of calcium apatites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 110 (2012) 647–659.

[168] G. Muralithran, S. Ramesh, The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite, Ceramics International. 26 (2000) 221–230.

[169] J.E. Barralet, G.J.P. Fleming, C. Campion, J.J. Harris, A.J. Wright, Formation of translucent hydroxyapatite ceramics by sintering in carbon dioxide atmospheres, Journal of Materials Science. 38 (2003) 3979–3993.

[170] P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J.M. Streydio, F. Delannay, E. Munting, The influence of high sintering temperatures on the mechanical properties of hydroxylapatite, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 6 (1995) 8–13.

[171] S. Jebri, I. Khattech, M. Jemal, Standard enthalpy, entropy and Gibbs free energy of formation of «A» type carbonate phosphocalcium hydroxyapatites, Journal of Chemical Thermodynamics. 106 (2017) 84–94.

[172] S.A. Redey, S. Razzouk, C. Rey, D. Bernache-Assollant, G. Leroy, M. Nardin, G. Cournot, Osteoclast adhesion and activity on synthetic hydroxyapatite, carbonated hydroxyapatite, and natural calcium carbonate: Relationship to surface energies, Journal of Biomedical Materials Research. 45 (1999) 140–147.

[173] T. Ikoma, Y. Kubo, A. Yamazaki, M. Akao, J. Tanaka, Effect of carbonate contents on crystal structure of A-type carbonate apatites, Key Engineering Materials. 192–195 (2001) 191–194.

[174] M.E. Fleet, X. Liu, Carbonate apatite type A synthesized at high pressure: new space group (P3) and orientation of channel carbonate ion, Journal of Solid State Chemistry. 174 (2003) 412–417.

[175] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, L. Vichi, M. Sandri, Influence of synthesis and sintering parameters on the characteristics of carbonate apatite, Biomaterials. 25 (2004) 1763–1770.

[176] D.A. Nowicki, J.M.S. Skakle, I.R. Gibson, Faster synthesis of A-type carbonated hydroxyapatite powders prepared by high-temperature reaction, Advanced Powder Technology. (2020) 1–10.

[177] V.R. Deitz, F.G. Carpenter, R.G. Arnold, Interaction of carbon dioxide with carbon adsorbents below 400°C, Carbon. 1 (1964) 245–254.

[178] Z.H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Ishikawa, FTIR Study of Adsorption of CO2 on Nonstoichiometric Calcium Hydroxyapatite, Langmuir. 14 (1998) 6681–6686.

[179] M. Nagai, T. Saeki, T. Nishino, Carbon Dioxide Sensor Mechanism of Porous Hydroxyapatite Ceramics, Journal of the American Ceramic Society. 73 (1990) 1456–1460.

[180] T. Ishikawa, A. Teramachi, H. Tanaka, A. Yasukawa, K. Kandori, Fourier transform infrared spectroscopy study of deuteration of calcium hydroxyapatite particles, Langmuir. 16 (2000) 10221–10226.

[181] J.C. Elliot, G. Bonel, J.C. Trombe, Space group and lattice constants of Ca10(PO4)6(CO3), Journal of Applied Crystallography. 13 (1980) 618–621.

[182] R.Z. LeGeros, O.R. Trautz, E. Klein, J.P. Legeros, Two types of carbonate substitution in the apatitic structure, Experientia. 25 (1969) 5–7.

[183] T. Tonegawa, T. Ikoma, T. Yoshioka, N. Hanagata, J. Tanaka, Crystal structure refinement of A-type carbonate apatite by X-ray powder diffraction, Journal of Materials Science. 45 (2010) 2419–2426.

[184] B. Charbonnier, Développement de procédés de mise en forme et de caractérisation pour l'élaboration de biocéramiques en apatites phosphocalciques carbonatées, Université de Lyon, 2016.

[185] F.C.M. Driessens, R.M.H. Verbeeck, P. Kiekens, Mechanism of Substitution in Carbonated Apatites, Journal of Inorganic and General Chemistry. 504 (1983) 195–200.

[186] W. Bonfield, I.R. Gibson, Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite, Journal of Biomedical Materials Research. 59 (2002) 697–708.

[187] J.P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite Ca10-x(PO4)6-x(CO3)x(OH)2-x-2y(CO3)y ceramics with controlled composition, Journal of the European Ceramic Society. 28 (2008) 139–147.

[188] H. El Feki, I. Khattech, M. Jemal, C. Rey, Décomposition thermique d'hydroxyapatites carbonatées sodées, Thermochimica Acta. 237 (1994) 99–110.

[189] L. Pluduma, Hydroxyl Ion Quantification in Hydroxyapatite and the Effect on the biological response, (2017).

[190] S.A. Redey, M. Nardin, D. Bernache-Assolant, C. Rey, P. Delannoy, L. Sedel, P.J. Marie, Behavior of human osteoblastic cells on stoichiometric hydroxyapatite and type A carbonate apatite: Role of surface energy, Journal of Biomedical Materials Research. 50 (2000) 353–364.

[191] B. Li, X. Liao, L. Zheng, H. He, H. Wang, H. Fan, X. Zhang, Preparation and cellular response of porous A-type carbonated hydroxyapatite nanoceramics, Materials Science and Engineering C. 32 (2012) 929–936.

[192] L. Pluduma, Hydroxyl Ion Quantification in Hydroxyapatite and the Effect on the biological response, 2017.

[193] P. Alberius Henning, A.R. Landa-Cánovas, A.-K. Larsson, S. Lidin, Elucidation of the crystal structure of oxyapatite by high-resolution electron microscopy, Acta Crystallographica Section B Structural Science. 55 (1999) 170–176.

[194] E. Bonte, N. Deschamps, M. Goldberg, V. Vernois, Quantification of free water in human dental enamel, Journal of Dental Research. 67 (1988) 880–882.

[195] G.T. Vatassery, W.D. Armstrong, L. Singer, Determination of hydroxyl content of calcified tissue mineral, Calcified Tissue Research. 5 (1970) 183–188.

[196] J.C. Trombe, G. Montel, About the symmetry lowering of some apatites as evidenced by their infrared spectrometric study, in: Reactivity of Solids, 1977: pp. 403–407.

[197] P. Hartmann, C. Jäger, S. Barth, J. Vogel, K. Meyer, Solid state NMR, X-ray diffraction, and infrared characterization of local structure in heat-treated oxyhydroxyapatite microcrystals: an analog of the thermal decomposition of hydroxyapatite during plasma-spray procedure, Journal

of Solid State Chemistry. 160 (2001) 460–468.

[198] M. Soustelle, Handbook of Heterogenous Kinetics, 2013.

[199] K.L. Collins, E.M. Gates, C.L. Gilchrist, B.D. Hoffman, Bio-Instructive Cues in Scaffolds for Musculoskeletal Tissue Engineering and Regenerative Medicine, in: Bio-Instructive Scaffolds for Musculoskeletal Tissue Engineering and Regenerative Medicine, 2017: pp. 3–35.

[200] A. Paré, B. Charbonnier, P. Tournier, C. Vignes, J. Veziers, J. Lesoeur, B. Laure, H. Bertin, G. De Pinieux, G. Cherrier, J. Guicheux, O. Gauthier, P. Corre, D. Marchat, P. Weiss, Tailored Three-Dimensionally Printed Triply Periodic Calcium Phosphate Implants: A Preclinical Study for Craniofacial Bone Repair, ACS Biomaterials Science and Engineering. 6 (2020) 553–563.

[201] F. Barrère, C.A. van Blitterswijk, K. de Groot, Bone regeneration: Molecular and cellular interactions with calcium phosphate ceramics, International Journal of Nanomedicine. 1 (2006) 317–332.

[202] I.Y. Pieters, N.M.F. Van den Vreken, H.A. Declercq, M.J. Cornelissen, R.M.H. Verbeeck, Carbonated apatites obtained by the hydrolysis of monetite: Influence of carbonate content on adhesion and proliferation of MC3T3-E1 osteoblastic cells, Acta Biomaterialia. 6 (2010) 1561–1568.

[203] A. Boyer, D. Marchat, D. Bernache Assollant, Synthesis and characterization of Cx-Siy-HA for bone tissue engineering application, Key Engineering Materials. 529–530 (2013) 100–104. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.529-530.100.

[204] L. Rustom, T. Boudou, S. Lou, I. Pignot-Paintrand, B.W. Nemke, Y. Lu, M.D. Markel, C. Picart, A.J. Wagoner Johnson, Micropore-induced capillarity enhances bone distribution in vivo in biphasic calcium phosphate scaffolds, Acta Biomaterialia. 44 (2016) 144–154.

[205] J. Zhang, D. Barbieri, H. Ten Hoopen, J.D. De Bruijn, C.A. Van Blitterswijk, H. Yuan, Microporous calcium phosphate ceramics driving osteogenesis through surface architecture, Journal of Biomedical Materials Research - Part A. 103 (2015) 1188–1199.

[206] J.C. Trombe, G. Montel, Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice-II On the synthesis and properties of calcium and strontium peroxiapatites, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 40 (1978) 23–26.

[207] S. Raynaud, E. Champion, Calcium phosphate apatites with variable Ca / P atomic ratio II . Calcination and sintering, Biomaterials. 23 (2002) 1073–1080.

[208] P. V Riboud, Composition et stabilité de phases à structure d'apatite dans le système CaO-P2O5-oxyde de fer-H2Oà haute température, Ann. Chim. 8 (1973) 381–390.

[209] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I.R. Dickson, M.J. Glimcher, The carbonate environment in bone mineral: A resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study, Calcified Tissue International. 45 (1989) 157–164.

[210] F.C.M. Driessens, R.M.H. Verbeeck, H.J.M. Herijligers, Some physical properties of Na- and Co3-containing apatites synthesized at high temperatures, Inorganica Chimica Acta. 80 (1983) 19–23.

[211] D. Bernache-Assollant, A. Ababou, E. Champion, M. Heughebaert, Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite Ca10(PO4)6(OH)2 I. Calcination and particle growth, Journal of the European Ceramic Society. 23 (2003) 229–241.

[212] Suk-Joong L.Kang, Sintering : densification, grain growth,and microstructure, 2005.

[213] Z. He, J. Ma, C. Wang, Constitutive modeling of the densification and the grain growth of hydroxyapatite ceramics, Biomaterials. 26 (2005) 1613–1621.

[214] B. Charbonnier, C. Laurent, D. Marchat, Porous hydroxyapatite bioceramics produced by impregnation of 3D-printed wax mold: Slurry feature optimization, Journal of the European Ceramic Society. 36 (2016) 4269–4279.

[215] J.-P. Lafon, E. Champion, R.G. Didier Bernache-Assollant, A.-M. Danna, Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 72 (2003) 1127–1134.

[216] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, J.-P. Laval, Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffractometry, Journal of the American Ceramic Society. 84 (2004) 359–66.

[217] J. Barralet, J.C. Knowles, S. Best, W. Bonfield, Thermal decomposition of synthesised carbonate hydroxyapatite, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 13 (2002) 529–533.

[218] J.C. Merry, I.R. Gibson, S.M. Best, W. Bonfield, Synthesis and characterization of carbonate hydroxyapatite, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 9 (1998) 779–783.

[219] Y. Doi, T. Koda, N. Wakamatsu, T. Goto, H. Kamemizu, Y. Moriwaki, M. Adachi, Y. Suwa, Influence of carbonate on sintering of apatites, Journal of Dental Research. 9 (1993) 1279–1284.

[220] Z. Zyman, M. Tkachenko, CO2 gas-activated sintering of carbonated hydroxyapatites, Journal of the European Ceramic Society. 31 (2011) 241–248.

[221] L.T. Bang, S. Ramesh, J. Purbolaksono, Y.C. Ching, B.D. Long, H. Chandran, R. Othman, Effects of silicate and carbonate substitution on the properties of hydroxyapatite prepared by aqueous co-precipitation method, Materials and Design. 87 (2015) 788–796.

[222] E.C. Marie-Michèle Germaini, Rainer Detsch, Alina Grunewald, Amandine magnaudeix, Fabrice Lalloue, Aldo Boccaccini, Osteoblast and osteoclast responses to A/B type carbonate susbtituted hydroxyapatite ceramics for bone regeneration, Biomedical Materials. 12 (2017) 1–46.

[223] P. Habibovic, M. V. Juhl, S. Clyens, R. Martinetti, L. Dolcini, N. Theilgaard, C.A. Van Blitterswijk, Comparison of two carbonated apatite ceramics in vivo, Acta Biomaterialia. 6 (2010) 2219–2226.

[224] L.G. Ellies, D.G.A. Nelson, J.D.B. Featherstone, Crystallographic structure and surface morphology of sintered carbonated apatites, Journal of Biomedical Materials Research. 22 (1988) 541–553.

[225] H. Madupalli, B. Pavan, M.M.J. Tecklenburg, Carbonate substitution in the mineral component of bone: Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite, Journal of Solid State Chemistry. 255 (2017) 27–35.

[226] G. Silcox, J. Kramlich, D. Pershing, A mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO3 and Ca(OH)2 particles, Industrial and Engineering Chemistry Research. 28 (1989) 155–160.

[227] D. Bernache-Assolant, Le frittage, in: Chimie-Physique Du Frittage, 1993.

[228] E. Champion, Sintering of calcium phosphate bioceramics, Acta Biomaterialia. 9 (2013) 5855–5875.

[229] K. Lin, L. Chen, J. Chang, Fabrication of dense hydroxyapatite nanobioceramics with enhanced mechanical properties via two-step sintering process, International Journal of Applied Ceramic Technology. 9 (2012) 479–485.

[230] A. Royer, J.C. Viguie, M. Heughebaert, J.C. Heughebaert, Stoichiometry of hydroxyapatite: influence on the flexural strength, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 4 (1993)

76–82.

[231] A. Ababou, Etude expérimentale et théorique du préfrittage et du frittage de l'hydroxyapatite Ca10(PO4)6(OH)2, Université de Limoges, 1994.

[232] N. Senamaud, D. Bernache-Assollant, E. Champion, M. Heughebaert, C. Rey, Calcination and sintering of hydroxyfluorapatite powders, Solid State Ionics. 101–103 (1997) 1357–1362.

[233] P.E. Wang, T.K. Chaki, Sintering behaviour and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 4 (1993) 150–158.

[234] F.H. Lin, T.L. Harn, M.H. Hon, A study on synthesized hydroxylapatite bioceramics, Ceramics International. 15 (1989) 351–356.

[235] G. De With, H.J.A. Van Dijk, N. Hattu, K. Prijs, Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxy apatite, Journal of Materials Science. 16 (1981) 1592–1598.

[236] M. Jarcho, Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycristalline forms, J. Mater. Sci. 11 (1976) 2027–2035.

[237] R. McGill, J.W. Tukey, W.A. Larsen, Variations of box plots, American Statistician. 32 (1978) 12–16.

[238] S. Nakamura, R. Otsuka, H. Aoki, M. Akao, N. Miura, T. Yamamoto, Thermal expansion of hydroxyapatite-β-tricalcium phosphate ceramics, Thermochimica Acta. 165 (1990) 57–72.

[239] D. Zymelka, Suivi par méthode optique du frittage micro-ondes d'oxydes ceramiques, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013.

[240] D.L. Johnson, New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data, Journal of Applied Physics. 40 (1969) 192–200.

[241] D. Bregiroux, Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite Application au conditionnement des actinides mineurs, Université de Limoges, 2005.

[242] T.R.G. Kutty, K.B. Khan, P. V Hegde, A.K. Sengupta, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham, Densification behaviour and sintering kinetics of PuO2 pellets, 297 (2001) 120–128.

[243] T.R.G. Kutty, P. V Hegde, R. Keswani, K.B. Khan, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham, Densification behaviour of UO2 - 50 % PuO2 pellets by dilatometry, Journal of Nuclear Materials. 264 (1999) 10–19.

[244] T.R.G. Kutty, P. V. Hegde, K.B. Khan, U. Basak, S.N. Pillai, A.K. Sengupta, G.C. Jain, S. Majumdar, H.S. Kamath, D.S.C. Purushotham, Densification behaviour of UO2 in six different atmospheres, Journal of Nuclear Materials. 305 (2002) 159–168.

[245] T.R.G. Kutty, K.B. Khan, P.S. Kutty, C.B. Basak, A.K. Sengupta, R.S. Mehrotra, S. Majumdar, H.S. Kamath, Densification behaviour and sintering kinetics of (U0.45Pu 0.55)C pellets, Journal of Nuclear Materials. 340 (2005) 113–118.

[246] T.R.G. Kutty, P. V. Hegde, K.B. Khan, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham, Sintering studies on UO2-PuO2 pellets with varying PuO2 content using dilatometry, Journal of Nuclear Materials. 282 (2000) 54–65.

[247] P. Dehaudt, L. Bourgeois, H. Chevrel, Activation energy of UO2 and UO2+x sintering, Journal of Nuclear Materials. 299 (2001) 250–259.

[248] D. Lahiri, S.V.R. Rao, G.V.S.H. Rao, R.K. Srivastava, Study on sintering kinetics and activation energy of UO2 pellets using three different methods, Journal of Nuclear Materials. 357 (2006) 88–96.

[249] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, Densification behavior and mechanisms of synthetic hydroxyapatite, Journal of the European Ceramic Society. 20 (2000) 2377–2387.

[250] M.J. Lukić, S.D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Processing route to fully dense nanostructured HAp bioceramics: From powder synthesis to sintering, Journal of the American Ceramic Society. 95 (2012) 3394–3402.

[251] V. Putlayev, A. Veresov, M. Pulkin, A. Soin, V. Kuznetsov, Silicon-substituted hydroxyapatite ceramics (Si-HAp): densification and grain growth through the prism of sintering theories, Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik. 37 (2006) 416–421.

[252] R.J. Brook, Controlled Grain Growth, 1976.

[253] F. Tétard, D. Bernache-Assolant, E. Champion, Pre-eutectic densification of calcium carbonate doped with lithium carbonate, Journal Of Thermal Analysis and Calorimetry. 56 (1999) 1461–1473.

[254] S. Best, W. Bonfield, Processing behaviour of hydroxyapatite powders with contrasting morphology, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 5 (1994) 516–521.

Annexes

Annexe A1 Schémas des fours utilisés

Les fours utilisés pour réaliser les traitements thermiques ou les analyses thermiques sont :

- Un four tubulaire vertical dénommé SETSYS (Setaram Instrumentation, France) présenté à la Figure A1- 1. Deux modules peuvent être installés sur ce four : (i) une balance pour réaliser les analyses thermogravimétriques et (ii) un palpeur pour les analyses dilatométriques. L'atmosphère de traitement thermique est contrôlée, en condition sèche, par le panneau de gaz du four. Lorsque les analyses requièrent une atmosphère de travail humide, un générateur d'humidité, dénommé WETSYS (Setaram Instrumentation, France), est connecté au SETSYS. Son intégration sur le SETSYS est précisée à la Figure A1- 1. Le fonctionnement du WETSYS est détaillé dans l'Annexe A2.
- Un four tubulaire horizontal RS80 (Naberthem, Allemagne), décrit Figure A1- 2. L'atmosphère qui règne dans l'enceinte est délivrée par un WETSYS, programmé en condition humide ou sèche.

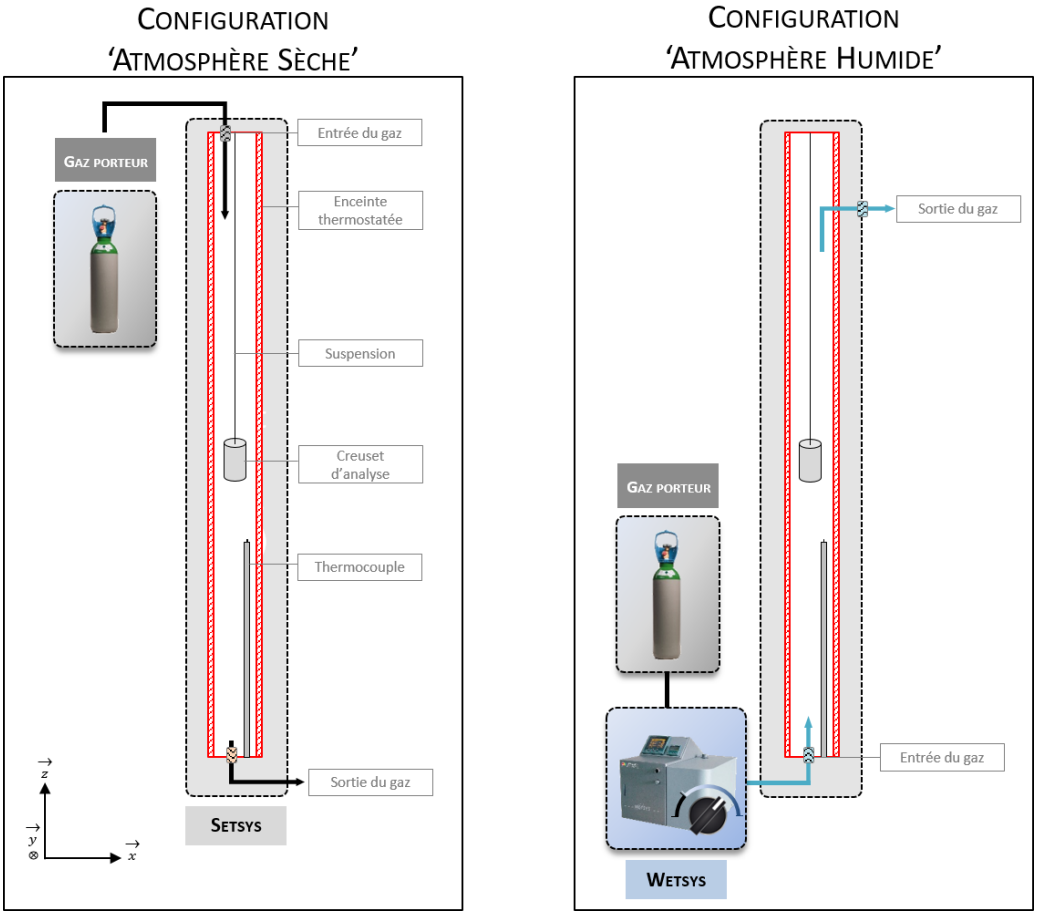
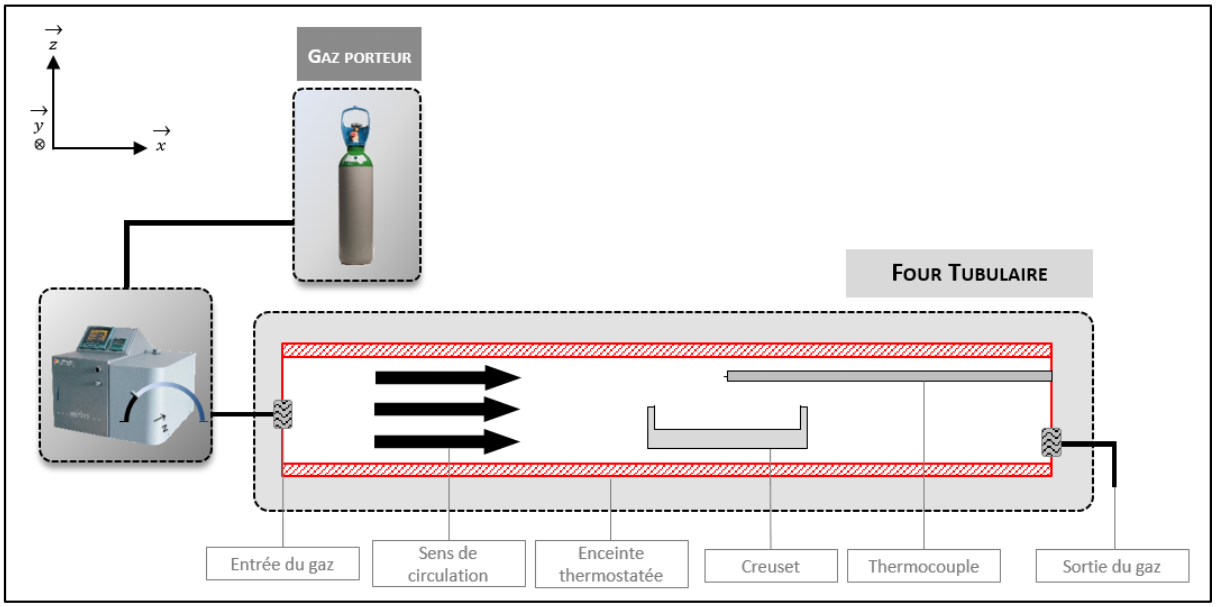


Figure A1- 1 : Schéma du SETSYS. En configuration 'atmosphère sèche', le gaz circule du bas vers le haut du four. Pour les traitements thermiques réalisés sous atmosphère humide, un WETSYS est connecté en bas du four. Il assure la circulation des gaz et la génération du gaz humide. Celle-ci est inversée par rapport à un traitement thermique sous atmosphère sèche. La circulation des gaz est identique lorsque le four est équipé du dilatomètre.

Configuration 'Atmosphère Sèche'



Configuration 'Atmosphère Humide'

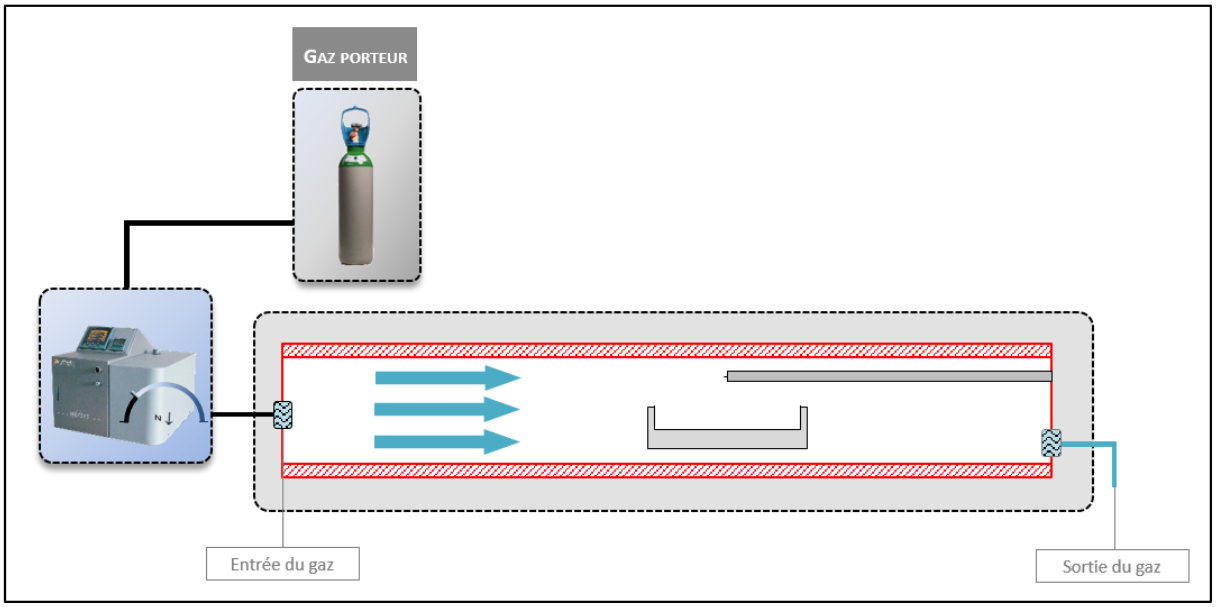


Figure A1- 2 : Schéma du RS80 sur lequel est branché un WETSYS. Celui-ci assure la circulation des gaz en configuration atmosphère sèche et atmosphère humide.

Annexe A2 Génération et contrôle d'une atmosphère humide

L'atmosphère humide de traitement thermique est assurée par un générateur d'humidité, le WETSYS. Cette annexe, détaille son principe de fonctionnement et présente l'étude de calibration qui a été réalisée en amont de ces travaux de thèse.

A2.1 Principe du WETSYS

Le WETSYS fonctionne en délivrant un mélange gaz sec / gaz humide (Figure A2- 1). Un gaz sec arrive en entrée de l'appareil, puis est scindé sur deux circuits. Le premier circuit achemine directement le gaz sec jusqu'à une chambre de mélange. Le second circuit amène le gaz sec jusqu'à un bain thermostaté dont la température est fixée par l'opérateur (T). Dans ce bain, le gaz se charge en eau jusqu'à saturation. Par la suite, les deux circuits se rejoignent dans la chambre de mélange, thermorégulée et reliée à une sonde d'humidité. Cette dernière mesure continuellement le taux d'humidité du mélange gazeux généré et joue sur les débits des deux circuits pour moduler le ratio gaz sec / gaz humide afin de respecter la consigne fixée par l'opérateur (RH). Le mélange gazeux ainsi généré est ensuite acheminé vers le four en passant par une ligne de transfert thermorégulée à 90°C pour éviter la condensation.

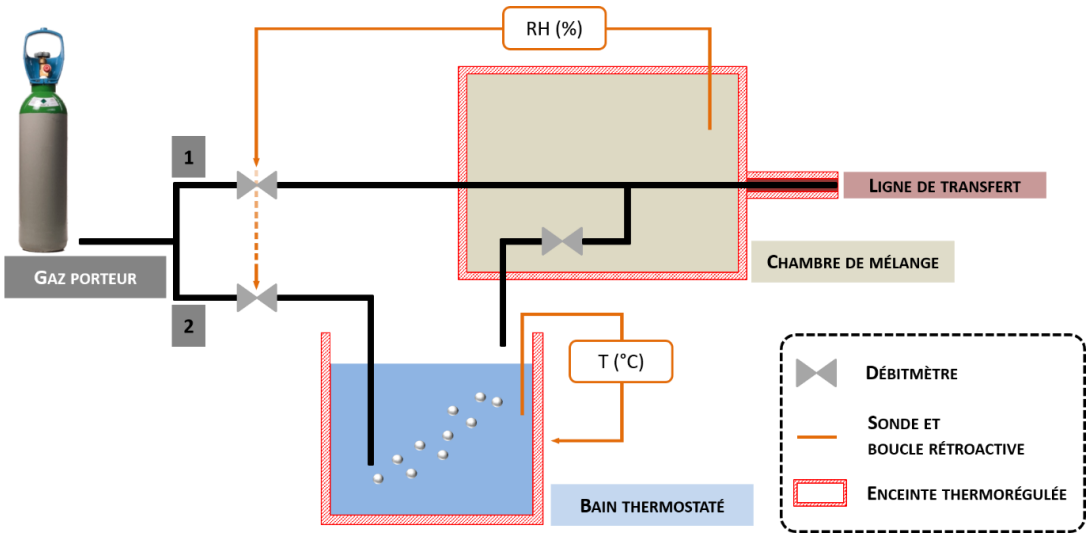


Figure A2- 1 : Schéma de fonctionnement du WETSYS

A2.2 Composition théorique de l'atmosphère générée

La programmation de l'appareil permet de contrôler la nature du gaz porteur, la température du bain thermostaté et l'humidité relative du mélange gazeux en sortie de la ligne de transfert. En négligeant les interactions possibles entre le gaz porteur et l'eau liquide[14], il est possible de relier ces informations à la pression partielle de vapeur d'eau (P_{H_2O}) en sortie du dispositif via (eq. A2.1).

(eq. A2.1) $$P_{H_2O} = RH \,.\, P_{H_2O}^{sat}(T)$$

L'équation (eq. A2.1) fait intervenir la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T ($P_{H_2O}^{sat}(T)$). Celle-ci se calcule à partir de la formule de Clapeyron (eq. A2.2).

[14] Hypothèse vérifiée pour du CO_2 par simulation numérique de l'évolution physico-chimique du système $CO_2^{(g)} – H_2O^{(l)}$ tenant compte des produits de réaction $H_2O^{(g)}$, $CO^{(g)}$ et $HCO_3^{-(l)}$ (modèle prédictif PREDIMOL, INERIS).

(eq. A2.2) $$P_{H_2O}^{sat}(T) = p_0 \exp\left(\frac{M_{H_2O} \cdot Q_v}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

avec T_0 : température d'ébullition de la substance à la pression p_0 (373 K à $1.013.10^5$ Pa)
M_{H_2O} : masse molaire de l'eau (18 g/mol$^-$
Q_v : chaleur latente de vaporisation (2,47 x 10^6 J/kg à 20°C)

Le mélange gazeux en sortie de l'appareil étant à pression atmosphérique p_0, la pression partielle en gaz porteur (P_{GP}) en sortie du WETSYS est donnée par (eq. A2.3).

(eq. A2.3) $$P_{GP} = P_0 - P_{H_2O}$$

Il est donc possible d'estimer la composition de l'atmosphère générée par le WETSYS. Cependant, les limitations techniques de l'appareil peuvent conduire à un écart à la théorie. Il est donc primordial de calibrer le dispositif pour annoncer la composition réelle de l'atmosphère générée.

A2.3 Calibration expérimentale de l'appareil

Le protocole mis en place pour la calibration du WETSYS repose sur la mesure du poids d'eau transportée par unité de temps par un gaz circulant à débit fixé, pour différents réglages du WETSYS (*e.g.*, température du bain thermostaté, taux d'humidité, débit et nature du gaz porteur).

A2.3.1 Développement d'un banc d'essai

Cette calibration expérimentale nécessite en amont le développement d'un banc d'essai spécifique. En s'inspirant des travaux réalisés par A. Boyer [119], un montage expérimental permettant de condenser la vapeur d'eau en sortie de la ligne de transfert du WETSYS a été mis en place (Figure A2-2).

La pesée m_{H_2O} de l'eau transportée par le gaz circulant à un débit D pendant un temps t permet de remonter à la pression partielle réelle dans le mélange gazeux via (eq. A2.4), en assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait.

(eq. A2.4) $$P_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \frac{RT}{D.t}$$

La ligne de transfert du WETSYS est branchée sur une entrée d'un ballon à fond rond en verre Duran® quadri-col, plongé dans un bac à glace. La glace permet la condensation du mélange gazeux qui arrive dans le ballon. L'eau présentant une meilleure conductivité thermique que l'air (0,60 contre 0,025 W/m/K à 298 K), l'extrémité de la ligne de transfert est plongée dans un fond d'eau distillée pour faciliter la condensation des vapeurs. L'ajout d'eau permet également un contrôle visuel de la circulation des gaz, celle-ci se matérialisant par des bulles. Bien qu'une légère surpression dans le ballon puisse aider à condenser la vapeur d'eau (diagramme P-T), un réfrigérant est installé sur une autre entrée du ballon pour éviter tout risque d'éclatement du ballon. Il est refroidi à 5 °C afin d'éviter les pertes d'eau par évaporation. Les liaisons colonne - ballon et ligne de transfert – ballon sont étanchéifiées par du parafilm. La température de la ligne de transfert est fixée à 90°C pour empêcher les pertes par condensation en amont du ballon.

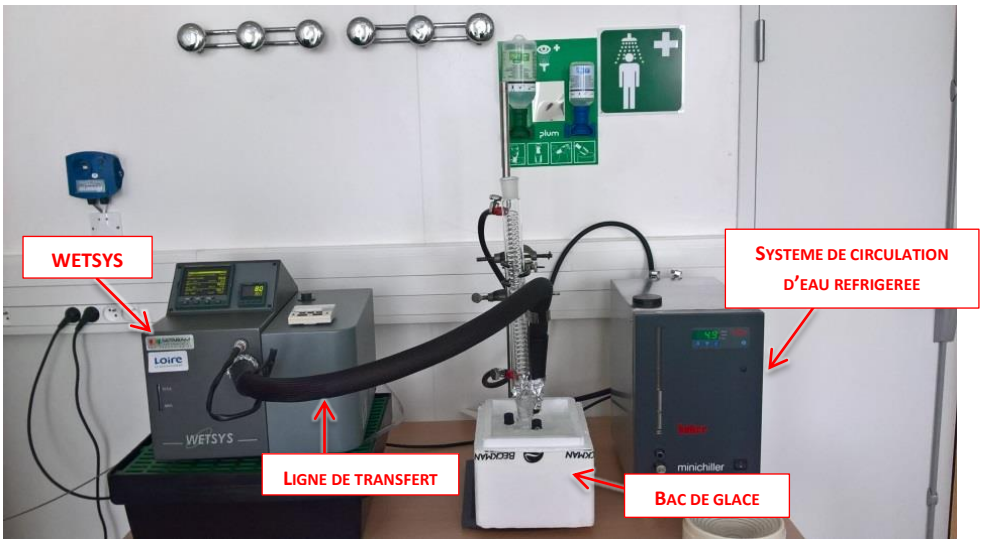


Figure A2- 2 : Banc d'essai mis en place pour la calibration expérimentale du WETSYS. Le montage permet de condenser les vapeurs d'eau en sortie de la ligne de transfert. La pesée de l'eau transportée pendant un temps donné pour une circulation de gaz à débit fixé permet de remonter à la pression partielle en eau dans le mélange gazeux généré par le WETSYS.

A2.3.2 Calibration

Les équipements utilisés (Annexe A1) imposent certaines conditions d'utilisation du WETSYS (*e.g.*, débits spécifiques de circulation de gaz). Par ailleurs, seuls certains gaz sont utiles pour les études envisagées. La calibration du WETSYS est donc réalisée en tenant compte de ces spécificités :

- Nature du gaz : CO_2 ; He ; Ar
- Débit : 65 et 150 mL/min
- Taux d'humidité : 90 %
- Température du bain : entre 30 et 60 °C

Les essais sont réalisés en triplicatas. Les résultats de la calibration sont présentés sur la Figure A2- 3.

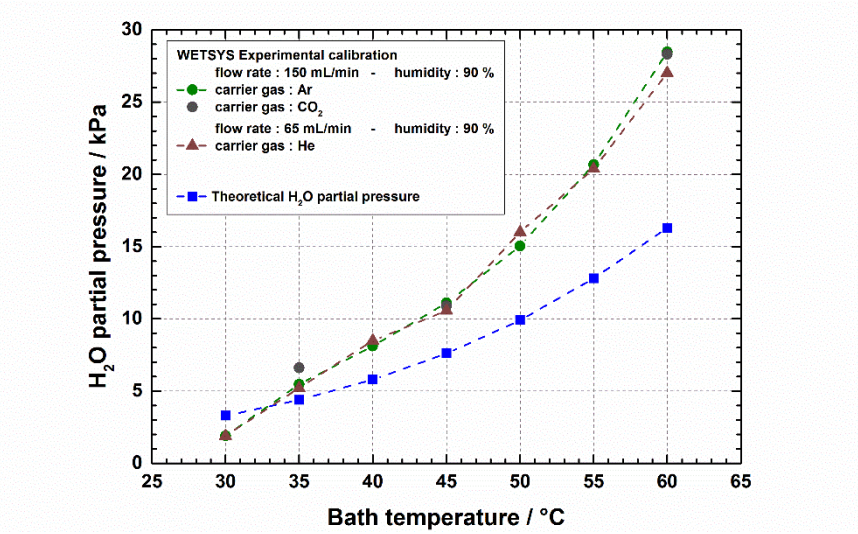


Figure A2- 3 : Courbe de calibration du WETSYS. Evolution de la pression partielle en H_2O dans le mélange gazeux émis par le WETSYS en fonction de la nature du gaz porteur, du débit imposé et de la température du bain thermostaté, pour une commande en taux d'humidité à 90 %.

Aucune influence de la nature du gaz porteur ou de son débit sur la pression partielle en H_2O en sortie du WETSYS n'est observée. La pression partielle en H_2O est supérieure à la pression partielle théorique sur l'ensemble du domaine de température testé. Ceci peut être attribué à une mauvaise régulation du système en température. Notamment, il est impossible de réaliser les essais en deçà de 35°C : un décrochement de la courbe de calibration est observé pour une commande en température de 30 °C. La plage de température d'utilisation de l'appareil est donc limitée entre 35°C et 60°C.

A2.4 Paramétrage du WETSYS

Les atmosphères humides utilisées pour les traitements thermiques sont générées avec les paramètres indiqués dans le Tableau A2- 1.

P_{H_2O}	Paramètres du WETSYS	
	Humidité (RH)	**Température du bain (°C)**
0 kPa[15]	0 %	30 °C
2 kPa	30 %	40 °C
5 kPa	90 %	35 °C
7 kPa	90 %	40 °C
12 kPa	90 %	50 °C
28 kPa	90 %	60 °C

Tableau A2- 1 : Paramètres de fonctionnement du WETSYS adoptés pour générer les atmosphères humides utilisées pour les traitements thermiques et les analyses thermiques.

Annexe A3 Protocole d'analyses thermogravimétriques

L'ATG apparaît comme un outil puissant pour la détermination de la composition chimique d'une apatite phosphocalcique. Dans le cas particulier d'une O_xHA, une seule ATG menée sous atmosphère neutre depuis l'ambiante jusqu'à décomposition thermique permet théoriquement de remonter à la composition chimique exacte de ses sites A grâce à (eq. A3.2)

(eq. A3.2) $$\frac{\Delta m}{m_0} = -\frac{(1-x)M_{H_2O}}{M_{HA}-xM_{H_2O}}$$

avec Δm la perte de masse de l'échantillon en fin d'ATG
m_0 sa masse initiale
x la quantité d'ions oxygène en sites A, exprimée en mole par mole d'apatite
M_i la masse molaire de l'espèce i

Plus la perte de masse enregistrée est importante, et plus la poudre analysée a une composition proche de l'HA stœchiométrique ; la perte de masse maximale étant obtenue pour de l'HA stœchiométrique (x=0) et vaut 1,79%.

[15] Le WETSYS fonctionne en configuration sèche avec 2 % d'humidité résiduelle. Les atmosphères annoncées comme sèche et générées par le WETSYS correspondent donc en réalité à des mélanges gazeux contenant de la vapeur d'eau à P_{H_2O} = 0,02 kPa.

Cependant, le résultat de l'ATG est fortement impacté par la présence de pollution (*e.g.*, résidus nitrés de synthèse) dans la poudre analysée. Par exemple, l'ATG d'une poudre d'HA stœchiométrique brute réalisée sous He de l'ambiante à 1300 °C indique une perte de 4,96% massique en fin d'ATG (Figure A3- 1-A). Après élimination des résidus de synthèse par calcination de la même poudre à 950 °C pendant 5 h sous He humide contenant 28 kPa de H_2O, la perte de masse enregistrée dans les mêmes conditions thermiques descend à 2,13% (Figure A3- 1-A). La poudre analysée correspond pourtant toujours à de l'HA stœchiométrique: cette perte de masse est donc supérieure à la perte de masse maximale attendue pour cette analyse.

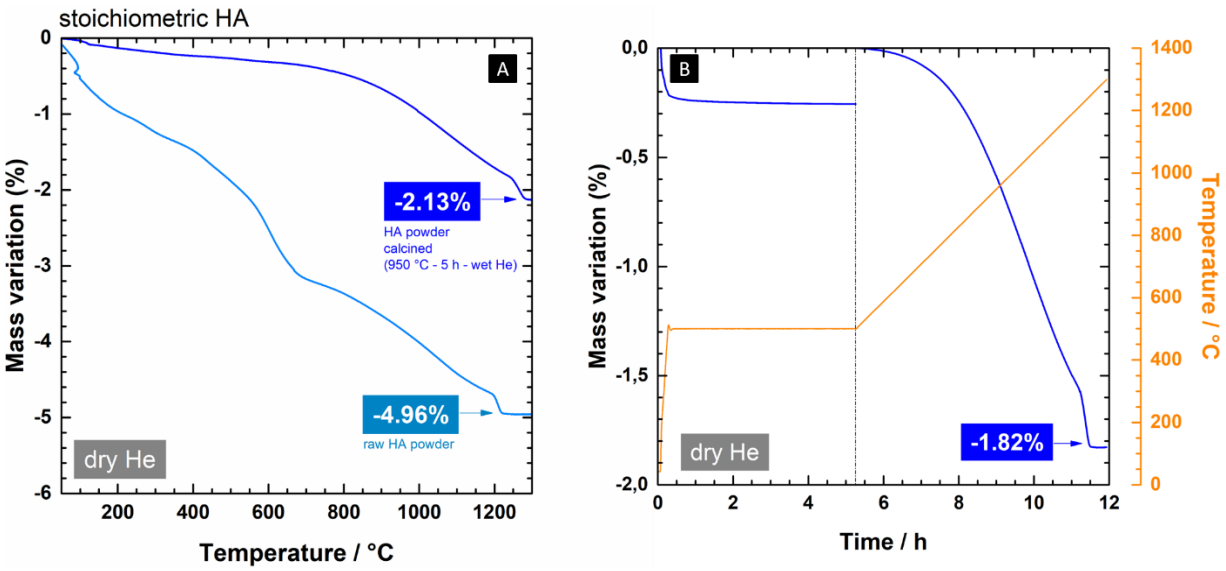


Figure A3- 1 : Etude métrologique pour un protocole de détermination de la composition d'une apatite phosphocalcique par ATG. (A) Rampe en température de l'ambiante jusqu'à 1300 °C de poudres d'HA stœchiométrique sous He sec (poudre brute en bleu clair, poudre calcinée pendant 5 h à 950°C sous He humide contenant 28 kPa de H_2O en bleu foncé). (B) Application d'un plateau isotherme de 500 °C pendant 5 h avant une rampe de montée en température de 500 °C à 1300 °C sous He sec.

La différence de 0,34% peut être attribuée à l'élimination de pollutions résiduelles (*e.g.*, substances adsorbées, résidus organiques de broyage, eau structurelle non liée) et intervient probablement à basses températures. Deux domaines thermiques peuvent alors être distingués : le premier, de l'ambiante à 600 °C, où l'échantillon perd ces 0,34% massiques attribués à l'élimination des pollutions et le second, de 600 °C à 1300 °C, où l'échantillon perd les 1,79% massique attendus. Une première solution pour l'obtention de données TG propres est donc une tare du signal acquis en rampe en température à 600 °C.

Une deuxième solution envisagée consiste à appliquer un prétraitement à 500 °C pendant 5 h sous He sec, de sorte à éliminer ces pollutions sans altérer la composition chimique de la poudre, puis à réaliser l'ATG de 500°C jusqu'à décomposition. Cette solution est testée sur la poudre d'HA stœchiométrique calcinée à 950 °C pendant 5 h sous He humide (Figure A3- 1-B). La poudre perd 0,27% de sa masse initiale au cours du plateau à 500 °C. Elle perd ensuite 1,82% de sa masse restante au cours de la rampe de montée en température de 500 °C à 1300 °C. La perte de masse enregistrée sur le plateau isotherme peut donc être attribuée en intégralité au départ des pollutions et aucune modification de la composition chimique (*e.g.*, déshydratation des sites A) n'intervient au cours de ce plateau isotherme. Cette deuxième solution convient donc également pour l'obtention de données TG propres.

Annexe A4 Synthèse et caractérisation des poudres de C_bHA

Quatre poudres de C_bHA de teneur en ions carbonate en sites B différente ($C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$, $C_{0,6}HA$, et $C_{0,8}HA$) ont été synthétisées par précipitation en voie aqueuse et caractérisées dans le laboratoire. Cette annexe détaille les protocoles mis en œuvre.

A4.1 Synthèse

Le protocole de synthèse utilisé est celui développé lors de la thèse d'A. Boyer [119]. Brièvement, une solution aqueuse de nitrate de calcium tétrahydraté ($Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$, 99%, Merck, Allemagne) est introduite dans un réacteur et maintenue sous agitation mécanique (Figure A4- 1). Une solution aqueuse d'hydrogénophosphate de diammonium ($(NH_4)_2HPO_4$, 99%, Merck, Allemagne) et une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3, 99%, Merck, Allemagne) sont ajoutées progressivement dans le réacteur. Les proportions de réactifs sont calculées selon la composition chimique désirée de la poudre. Le milieu réactionnel est maintenu sous un flux d'Ar à température constante (65 °C) et pH constant (8.0). Le maintien du pH à une valeur constante est assuré par ajout d'une solution d'ammoniaque à 28% (Merck, Allemagne) au moyen d'une pompe doseuse (ProMinent, Allemagne), couplée à une sonde pH.

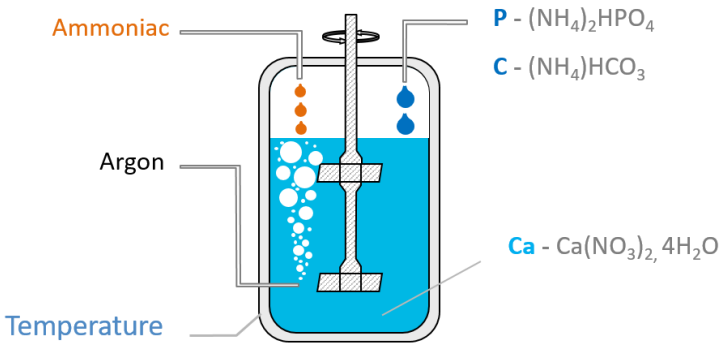


Figure A4- 1 : Représentation schématique de la station de synthèse utilisée pour la précipitation en voie aqueuse de poudres de C_bHA.

Après ajout complet des réactifs, le précipité en suspension est laissé à maturer pendant 24 h. A l'issue de la maturation, la suspension est centrifugée à 1500 tr/min pendant 5 min (Thermo Scientific, France), et le précipité est remis en suspension dans de l'eau distillée. La suspension obtenue est enfin filtrée puis séchée à l'étuve sous air pendant 24 h à 120 °C. Un dernier traitement thermique à 400 °C pendant 3 h sous air (Carbolite, Royaume-Uni) est appliqué pour éliminer un maximum des résidus nitrés de synthèse. Enfin, la poudre est broyée dans de l'éthanol absolu avec des billes de zircone dans un broyeur planétaire (PM400, Retsch, Allemagne), et tamisée à 400 µm.

A4.2 Caractérisation physico-chimique

Un mauvais contrôle des paramètres de synthèse peut conduire à la précipitation de phases secondaires TCP ou CaO en plus de C_bHA. Une caractérisation rigoureuse des poudres post-synthèse est donc nécessaire pour s'assurer de leur pureté. Le protocole d'analyse qualitative des phases a été mis au point en interne [119] et nécessite de chauffer les poudres à suffisamment haute température pour cristalliser les poudres et dissocier les phases présentes. Ce traitement thermique s'effectue nécessairement sous atmosphère riche en CO_2 pour prévenir d'une éventuelle décomposition des C_bHA, et est conduit à 1000 °C pendant 1 h.

L'absence de phase secondaire type TCP est assurée par DRX (Figure A4- 2-A). L'absence de CaO est, quant à elle, vérifiée par test colorimétrique à la phénolphtaléine, après un recuit à 550 °C pendant 10 h sous air. L'ajout de quelques gouttes de phénolphtaléine dans la solution aqueuse dans laquelle ont été dissoutes les poudres ne conduit à aucun virement de couleur (Figure A4- 2-B). Les quatre poudres sont donc considérées comme monophasiques.

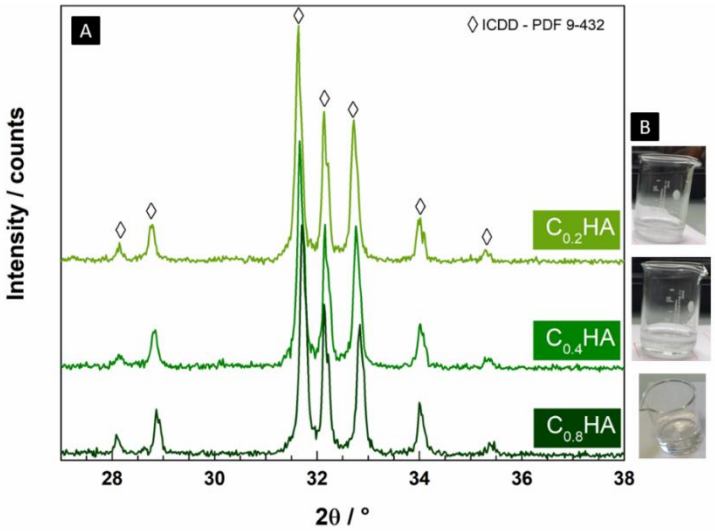


Figure A4- 2 : Caractérisation physico-chimique des poudres de C_bHA synthétisées. (A) Diffractogrammes de $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$ et $C_{0,8}HA$ après traitement thermique à 1000 °C pendant 1 h sous CO_2. (B) Test colorimétrique à la phénolphtaléine après recuit à 550 °C pendant 10 h sous air.

A4.3 Elimination des résidus de synthèse

Comme évoqué précédemment, la synthèse par précipitation en voie aqueuse conduit à une pollution de surface par des espèces nitrées. Cette pollution est préjudiciable car peut impacter les mesures de surface spécifique et les analyses physico-chimiques. L'élimination des nitrates adsorbés s'effectue par traitement thermique à suffisamment haute température pour permettre la sublimation des résidus nitrés (> 800°C). Cependant un tel traitement thermique peut amener des évolutions physico-chimiques non-souhaitées (*e.g.*, carbonatation/décarbonatation des sites A, déshydratation des sites A, réduction de surface) voire préjudiciables (*e.g.*, décomposition). Il est primordial de trouver un compromis entre élimination des résidus nitrés et maintien de la chimie post-synthèse.

Dans cette thèse, deux traitements thermiques différents sont utilisés pour préparer les poudres d'HA : plateau isotherme de 5 h à 950 °C ou 800 °C respectivement, sous 73 kPa d'Ar et 28 kPa de H_2O. Ces traitements thermiques permettent de prévenir la déshydratation des sites A tout en assurant l'élimination des résidus de synthèse et la conservation de la structure apatitique. Le choix des paramètres thermiques sont plus délicats pour les C_bHA, compte tenu de leur stabilité thermique. Boyer s'est attaché à déterminer le protocole optimal pour l'élimination des résidus de synthèse pour la composition $C_{0,5}Si_{0,5}HA$ [119]. Il propose un recuit des poudres à 550°C pendant 10h sous air. L'étude présentée ici a pour objectif de transposer la méthodologie d'A. Boyer afin de trouver le protocole expérimental adapté à nos compositions (C_bHA).

Différents traitements thermiques sont testés pour préparer les poudres $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$, $C_{0,6}HA$ et $C_{0,8}HA$. Chaque traitement thermique est réalisé sous air et dure 10 h. Les températures testées sont 550 °C ; 575 °C et 600 °C, les C_bHA étant décomposées au-delà de 600 °C sous air [119]. Un test

colorimétrique à la phénolphtaléine est utilisé après chaque recuit afin de s'assurer de l'absence de phase secondaire CaO. L'évolution du taux de nitrates latents en fonction de la température du recuit est mesurée par FTIR et ATG au cours d'une rampe en température à 2 °C/min sous He. L'essai est couplé à un spectromètre de masse (SM) permettant l'analyse des gaz émis au cours de la montée en température.

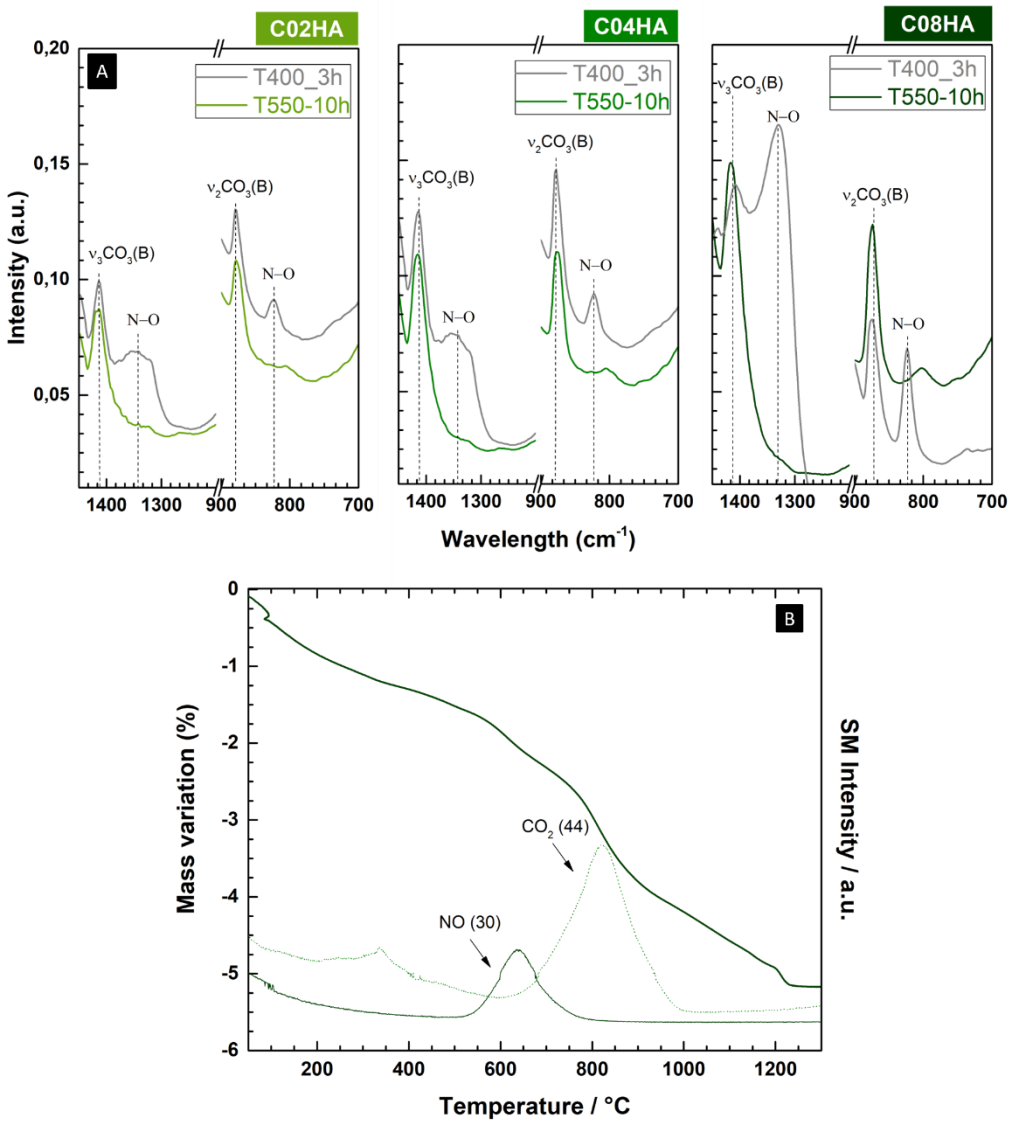


Figure A4- 3 : Comparaison qualitative du taux de nitrates latents après traitement thermique des échantillons. (A) Tests colorimétriques à la phénolphtaléine. (B) Spectres IR des poudres après synthèse (400 °C – 3h) et traitée thermiquement à 550 °C, zoom sur le domaine spectral 1400 – 1200 cm^{-1} et 900 – 700 cm^{-1}. (C) ATG sous He de $C_{0,8}$HA traitée thermiquement à 550 °C et spectre des gaz d'émission pour l'élément 30 et l'élément 44.

Le test colorimétrique à la phénolphtaléine indique que les échantillons traités thermiquement à 600 °C pendant 10 h sous air sont décomposés (données non présentées). Par précaution, seuls les échantillons traités thermiquement à 550 °C sont plus amplement étudiés dans la suite.

La présence de nitrates dans la poudre après synthèse est caractérisée par un léger épaulement sur les spectres IR à 822 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} (Figure A4- 3-A). Ces épaulements disparaissent sur les spectres IR des poudres calcinées à 550°C, mais il est possible que ces bandes IR soient masquées par les

instabilités dues à la présence de vapeur d'eau. En complément, la présence de nitrates dans les poudres est donc vérifiée par ATG. Les résultats obtenus pour la poudre $C_{0,8}HA$ traitée thermiquement à 550 °C pendant 10 h sous air sont présentés Figure A4- 3-B. Une perte de masse continue est observée entre l'ambiante et 1200 °C. L'analyse des gaz émis au cours de la montée en température indique une émission de masse 30 entre 500 et 800 °C. Celle-ci est caractéristique de la sublimation des nitrates sous forme de monoxyde d'azote. L'analyse des gaz indique également l'émission de masse 44 entre 600 et 1000 °C, attribuée à la décarbonatation des sites B. La perte de masse observée entre 500 °C et 800 °C est donc attribuée en partie au départ des résidus de synthèse. Le départ d'autres espèces adsorbées en surface des poudres, la déshydratation des sites A et la décarbonatation des sites B contribuent également à cette perte de masse. Au-delà de 800 °C, tous les résidus de synthèse sont éliminés.

Un traitement thermique à 550 °C pendant 10h sous air permet donc d'éliminer un maximum de résidus de synthèse d'une poudre de C_bHA, tout en conservant la pureté de la poudre. Cette étape est sélectionnée pour préparer les poudres qui serviront pour les différentes études de cette thèse (cf. section III.2). L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des poudres après élimination des résidus de synthèse est répertorié dans le Tableau A4- 1.

	$C_{0,2}HA$	**$C_{0,4}HA$**	**$C_{0,8}HA$**
Traitement thermique	550 °C – 10 h - air	550 °C – 10 h – air	550 °C – 10 h – air
Test phénolphtaléine	Négatif	Négatif	Négatif
Pourcentage massique de carbone (%)	1,07	1,88	3,14

Tableau A4- 1 : Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des poudres $C_{0,2}HA$, $C_{0,4}HA$ et $C_{0,8}HA$ après élimination des résidus de synthèse.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2020LYSEM018

Sophie GUILLOU

STUDY OF REACTIVITY AND THERMAL STABILITY OF CARBONATED PHOSPHOCALCIC APATITES FOR A CONTROLLED SINTERING OF CUSTOMISED IMPLANTS

Speciality : Materials Engineering

Keywords : Bone substitutes, carbonated hydroxyapatites, solid-gas reactions, thermal stability, modelling, sintering

Abstract :

The incorporation of carbonate ions within the apatite structure is a relevant solution for improving hydroxyapatite (HA) bioactivity and tailoring its biodegradation kinetics. Processing of carbonated hydroxyapatite (CHA) bioceramics requires heat-treatments, which induce solid-gas reactions with the atmosphere, necessarily CO_2-rich. These ionic exchanges dictate the purity, the chemical composition and the microstructure of the final piece.

For the first time, these ionic exchanges have been studied from a fundamental point of view. An innovative characterization protocol of HA chemical composition was developed to this end. Oxygen ions on A-sites are identified as preferential reactive sites. The kinetic law of the exchanges appears to depend on the sinterability of the powder: a specific surface area reduction acts as a driving force for the exchanges.

To supplement these results, the solid-gas reactions were modelled using a thermodynamic approach on HA and C_bHA. The models can be used to predict the decomposition temperature of a compound and its composition after a heat-treatment under a controlled atmosphere. CO_2 and H_2O partial pressures both contribute to stabilise HA at high temperature. On the contrary, adding a slight H_2O partial pressure in the atmosphere leads to premature decomposition of C_bHA.

This expertise of the ionic exchanges made it possible to bring out their impact on matter diffusion. Exchanges with a dry CO_2 rich-atmosphere delay densification at higher temperatures but accelerate sintering from 1050 °C. Adding water vapour modifies these ionic exchanges in a still poorly understood way, and leads to fine and homogeneous microstructures.

This study provides a solid framework to design customized bone substitutes in CHA with controlled composition and microstructure.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2020LYSEM018

Sophie GUILLOU

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ ET DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES APATITES PHOSPHOCALCIQUES CARBONATÉES POUR UN FRITTAGE CONTRÔLÉ D'IMPLANTS PERSONNALISÉS

Spécialité: Génie des Matériaux

Mots clefs : Substituts osseux, hydroxyapatites carbonatées, réactions solide/gaz, stabilité thermique, modélisation, frittage

Résumé :

L'incorporation d'ions carbonate dans la structure apatitique apparaît comme un levier d'action pertinent pour améliorer la bio-activité de l'hydroxyapatite (HA), et moduler sa cinétique de biodégradation. L'élaboration de biocéramiques en hydroxyapatite carbonatée (CHA) requiert des traitements thermiques mettant en jeu des réactions solide/gaz avec l'atmosphère, nécessairement riche en CO_2. Ces échanges ioniques conditionnent à la fois la pureté, la composition chimique et la microstructure de la pièce finale.

Pour la première fois, ces échanges ioniques ont été étudiés d'un point de vue fondamental. Un protocole original de caractérisation de la composition de l'HA a été développé à cette fin. Les atomes d'oxygène en sites A sont identifiés comme sites réactifs préférentiels. La loi cinétique des échanges apparaît fonction de la frittabilité de la poudre : une réduction de surface spécifique agit comme une force motrice des échanges.

En complément, ces réactions solide/gaz ont été modélisées par une approche thermodynamique de l'HA et des C_bHA. Les modèles qui en découlent permettent de prédire la température de décomposition d'un produit et sa composition après traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Les pressions partielles en CO_2 et en H_2O contribuent à stabiliser l'HA à plus haute température. Au contraire, une pression partielle en H_2O conduit à une décomposition prématurée des C_bHA.

Ces échanges ioniques désormais maîtrisés, leur impact sur les mouvements de matière a été étudié. Les échanges avec une atmosphère riche en CO_2 décalent la densification à plus haute température mais accélèrent le frittage à partir de 1050 °C. L'ajout de vapeur d'eau modifie ces échanges ioniques d'une façon encore mal définie, et permet d'obtenir des microstructures fines et homogènes.

Ce travail fournit un cadre solide pour l'élaboration de substituts osseux en CHA personnalisés, de composition et de microstructure contrôlées.