

# Mécanisme du frittage de l'hydroxyapatite (HA)

**S. Boukhezar, L. Alimi, W. Ghabeche, L. Bahloul, A. Azzi, M. Boulkra, A. Kahlouche**

**Abstract :** Les sels du phosphate de calcium (CaP) sont les principaux constituants minéraux de l'os des vertébrés et des dents. Parmi les sels de CaP, l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp), est la phase cristalline la plus stable thermodynamiquement dans les fluides corporels, la plus similaire à la phase minérale de l'os : en effet, CaP d'origine naturelle est d'habitude carbonatée et déficiente en calcium avec un rapport  $\text{Ca/P} < 1,67$ . Des études récentes ont également montré que les particules du HAp inhibent la croissance de nombreux types de cellules cancéreuses. Aussi, HAp et ses dérivés conduisent à de nombreuses applications industrielles et technologiques non médicales, par exemple en tant que catalyseur pour des réactions chimiques telles que l'addition de type Michael, et l'oxydation du méthane, les matériaux hôtes pour les lasers, les matériaux fluorescents, des conducteurs d'ions et des capteurs de gaz. L'HAp présente des qualités très pratiques pour les processus de traitement de l'eau et l'assainissement des sols contaminés par les métaux lourds [1-3]. L'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA) est un matériau biocéramique souvent utilisée pour des greffes osseuses et des implantations clinique. HA a la capacité de se lier chimiquement avec le tissu osseux vivant, en raison, de sa composition chimique. En outre, la bioactivité et la biocompatibilité de HA permet l'adhérence et la prolifération des ostéoblastes. Cependant, elle est fragile en traction et présente une faible résistance à la rupture par rapport à l'os naturel [4, 5]. L'hydroxyapatite peut être fabriqué par différentes techniques, en fonction de la microstructure et les propriétés désirées. Pour produire des implants capables de résister à des charges mécaniques, il est nécessaire d'utiliser des céramiques densément frittées, qui résistent mécaniquement mieux que les céramiques poreuses. Le frittage est un procédé complexe qui entraîne une évolution de la microstructure à travers plusieurs mécanismes de transport de la matière (diffusion en surface, évaporation-condensation, diffusion en volume, diffusion de joints de grains, etc.). Il consiste à un traitement thermique d'une poudre poreuse compactée à une température inférieure à sa température de fusion. Il conduit à densification de céramique par l'élimination des pores dans le corps cru. Durant ce traitement, plusieurs phénomènes induisent la consolidation et la densification de la pièce mise en forme, où, la taille et la forme des particules peuvent changer considérablement d'une manière simultanée. Pendant ce processus, des réactions chimiques peuvent se produire et changent la composition et/ou la phase du produit fritté. Par conséquent, le frittage est d'une importance capitale, dont le majeur objectif est l'obtention d'une microstructure uniforme avec une haute densité avec la taille de grain désirée. [6-9]. La capacité de frittage d'une céramique dépend de plusieurs paramètres expérimentaux comme l'atmosphère, le temps et la température, et de paramètres physico-chimiques tels que la distribution de la taille des grains, la surface spécifique, la densité du corps cru, la composition chimique et la substitution ioniques. Dû à son importance, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés, afin de développer la technique appropriée pour la fabrication d'une HAp dense à savoir le frittage conventionnel, le pressage à chaud (HP) ou récemment la technique spark plasma sintering SPS [4]. Il est bien connu que la combinaison d'une taille de grains très fine et d'une haute densité permet l'amélioration des propriétés mécaniques des céramiques. Cependant, la préparation d'une céramique dense avec des grains fins est difficile à réaliser, parce que la densification s'accompagne avec la croissance des grains et toute les deux sont gouvernées par des mécanismes de diffusion, qui active simultanément la densification et le grossissent des grains [10]. La compréhension de la cinétique de frittage et les mécanismes mis en jeu aide énormément à choisir les meilleures conditions pour l'obtention d'une céramique dense ayant de bonnes propriétés mécaniques.

**Mécanisme et cinétique du frittage du HAp:** Le processus de densification implique 3 étapes majeures, associées à différents domaines de densité relative du matériau ? . La densification est activée par une énergie de surface  $\gamma_s$  :  $\gamma_s = 2\gamma / r$  (2) avec:  $\gamma_s$  contrainte de traction en surface,  $\gamma$  la tension en interface,  $r$  rayon des pores sphériques. 1.  $0,5 < \gamma < 0,65$  : Formation des joints de grains qui permettent l'établissement d'un squelette solide traversé de pores ouverts sur l'extérieur. Dans le cas du HAp la surface spécifique de la poudre compactée commence à diminuer à partir de  $400^\circ\text{C}$ , pendant que les grains se soudent via des liaisons chimiques, qui se manifestent par l'apparition des cols entre  $700-800^\circ\text{C}$  [4]. Durant cette étape, la consolidation de la poudre se fait par diffusion superficielle. Dans le cas générale, pour des CaP de formule  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ , avec  $2 \leq x \leq 0$ , la diffusion est analysée et quantifiée selon la loi [4, 11, 14]:  $\gamma = dS/dt = k(T, \text{Ca/P}) (\text{P}_{\text{H}_2\text{O}})^{0,68} S_8$  (3) Avec:  $S$  la surface spécifique,  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  la pression partielle de la vapeur

d'eau,  $k$  est fonction de la température et de la composition de l'hydroxyapatite déficiente en calcium (CaDHA). 2.  $0,65 < \rho < 0,92$  : Diminution de la porosité ouverte et apparition de pores fermés. Pour une densité relative  $\rho < 85\%$ , la diffusion en volume est prédominante à court terme ( $t < 30$  min) et à des températures  $< 1000^\circ\text{C}$ , tandis que la diffusion en joints de grains se produit à des hautes températures et pour des durées assez importantes. Pour une haute densité relative, la densification se fait en parallèle avec le grossissement des grains, ainsi le mécanisme de densification devient difficile à identifier [15]. La force motrice du frittage est due aussi à l'énergie interfaciale des courbures des surfaces. La matière se transfère de la surface convexe ( $r > 0$ ) vers la surface concave ( $r < 0$ ). Cette courbure contribue à la migration des joints et la croissance des grains. Idéalement, un équilibre final avec des joints de grains plats devrait être atteint. En utilisant un modèle bidimensionnel simple (les modèles 3D sont plus complexes), la microstructure finale peut être schématisée par des grains hexagonaux avec des angles d'équilibre idéal de  $120^\circ$  à la jonction de trois grains adjacents [16, 17]. 3.  $0,92 < \rho < 1$  : la porosité fermée est éliminée par l'isolation des pores dans la matrice. La croissance des grains dépend des paramètres thermodynamiques et cinétiques qui est aussi reliée à la température à laquelle les pores se ferment. Cependant, comme il n'y a pas une étude formelle qui discute la cinétique de croissance des grains du HAp vis-à-vis la température, il est difficile de conclure si le temps ou la température qui est prédominant. Récemment, un nouveau type de frittage en deux étapes, TSS (two-step sintering), est employé pour prévenir la croissance des grains pendant la densification. Deux mécanismes peuvent agir sur la morphologie des joints de grains, le premier est la diffusion superficielle qui induit une consolidation de la poudre compactée sans densification, le deuxième est la diffusion en volume ou en joint de grains avec densification. La densification maximale dépend de deux paramètres thermodynamiques et cinétiques principales qui sont corrélés : la température à laquelle les pores se ferment et la réaction de déshydroxylation progresse. Considérant ce dernier point, l'atmosphère du frittage doit jouer un rôle dans le processus de densification.

**Keywords :** hydroxyapatite, frittage, mécanismes, cinétique