

COMPORTEMENT DES CERAMIQUES BIOMEDICALES



*L. GREMILLARD
INSA Lyon – MATEIS*



*MATERiaux, Ingénierie et Sciences
UMR CNRS 5510*

Remerciements: J. Chevalier, L. Lefèvre, M. Peroglio, S. Deville

PLAN

- Propriétés des matériaux céramiques
- Céramiques pour applications orthopédiques
- Céramiques pour substitution osseuse
- Futur

PROPRIETES DES CERAMIQUES

L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Définition générale

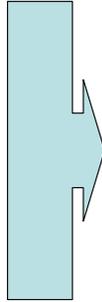
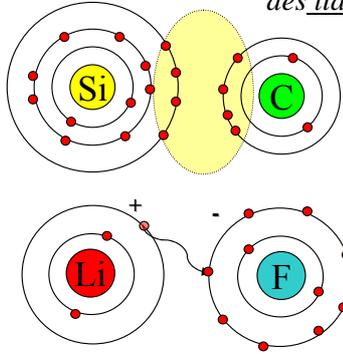
- ❑ **Matériaux non métalliques et non polymères :**
 - ❖ oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 ...)
 - ❖ nitrures (Si_3N_4 , AlN , TiN ...)
 - ❖ carbures (SiC , ZrC , TiC ...)
 - ❖ carbones (diamant, graphite, pyrolytique...)
- ❑ **Liaisons chimiques fortes**
 - ❖ covalentes
 - ❖ ioniques
- ❑ **Souvent obtenus par frittage (densification par diffusion sous la température de fusion)**

Propriétés générales

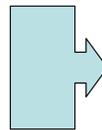
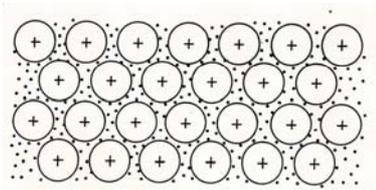
- ❑ Comportement fragile, linéaire élastique
 - ❖ rupture avant déformation permanente
- ❑ Dureté élevée
 - ❖ la plupart rayent le verre
- ❑ Résistance à l'usure
- ❑ Inertie chimique
 - ❖ due à liaisons chimiques fortes
- ❑ Le plus souvent isolante
 - ❖ thermiquement et électriquement

Propriétés des matériaux : la liaison atomique

*Les matériaux doivent leurs propriétés à la nature et à l'intensité
des liaisons existant entre atomes.*

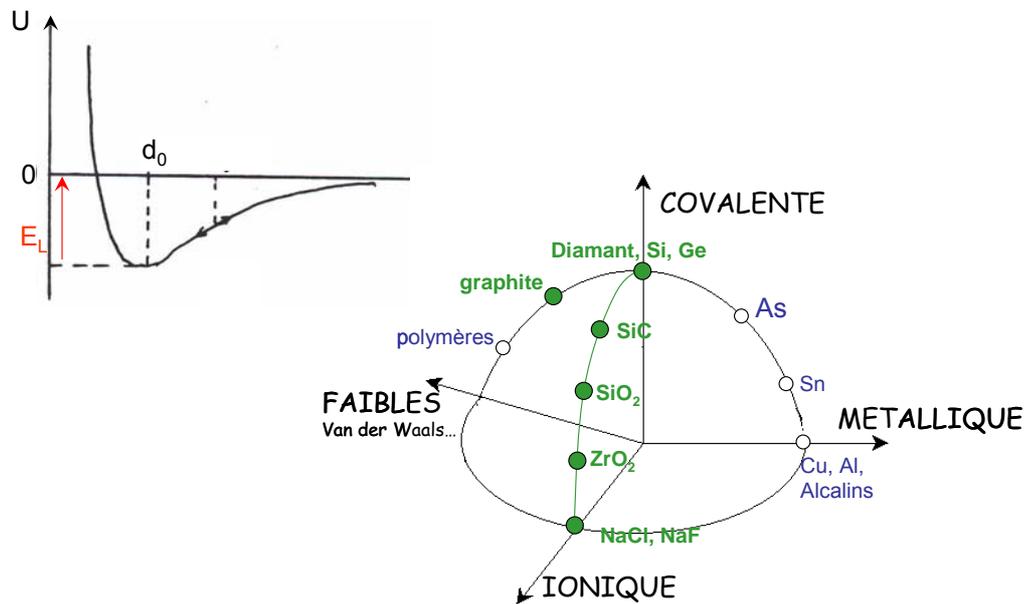


Céramiques :
Pas d'électron libre
liaison forte
liaison stable



Métaux :
Electrons libres
liaison moins forte

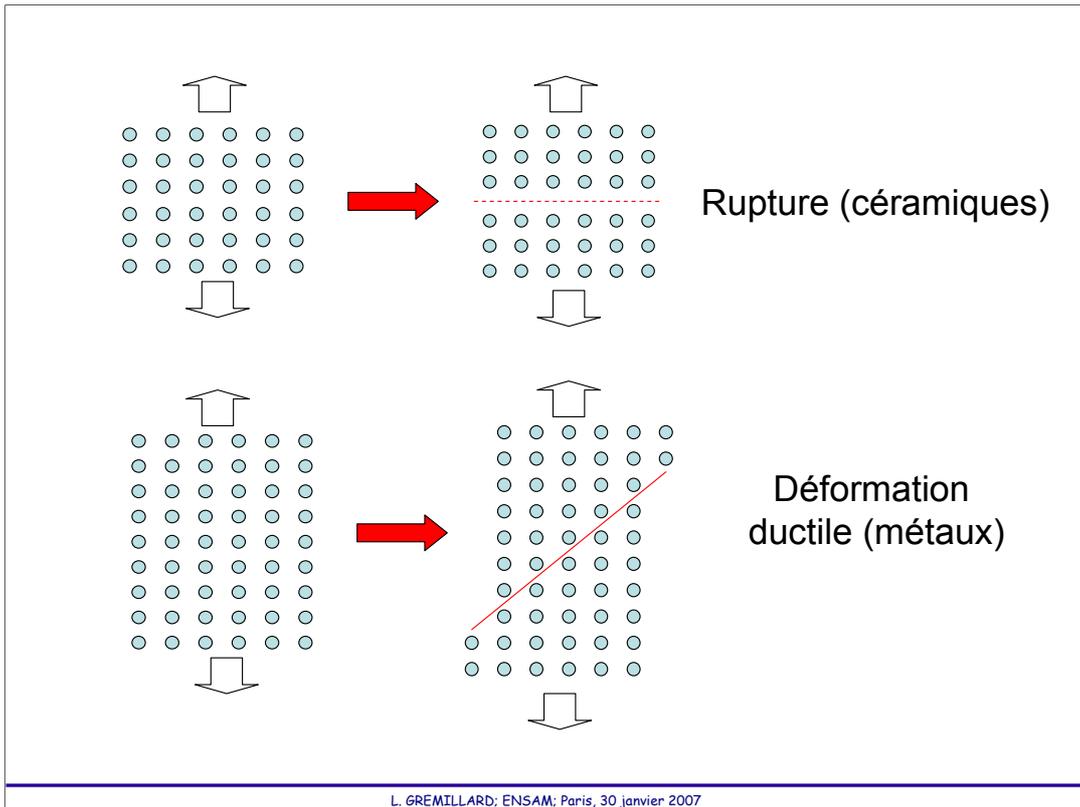
Énergie de liaison \leftrightarrow raideur du matériau



L. GREMILLARD: ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

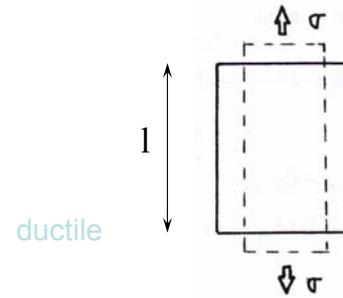
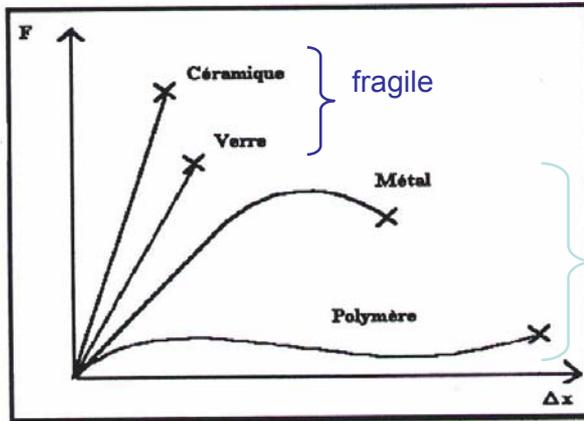
Type de liaison	énergie de liaison	nature de la liaison	propriétés
Covalente (céramiques)	~ 3 - 7 eV/at	électrons partagés, localisés	Tf E α σ ductilité e e f f-e f
ionique (céramiques)	~3-5 eV/at	échange d 'électrons localisés	e e f f-e f
métallique (métaux)	1 - 5 eV/at	mise en commun électrons délocalisés	m-e m-e m-f m-e e
Van der Walls (polymères)	< 1 eV/at	attraction dipolaire liaison faible	f f e f m-f

L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007



L. GREMILLARD: ENSAM: Paris, 30 janvier 2007

Propriétés mécanique des matériaux métalliques et céramiques



$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

$$\varepsilon = \frac{dl}{l}$$

Caractéristiques des céramiques: Liaisons covalentes et ioniques

Liaison forte

Forte rigidité
Haut module d'Young
Haute dureté
pièces d'usure
abrasifs
Peu déformables et fragiles

Liaison stable

T° de fusion élevée

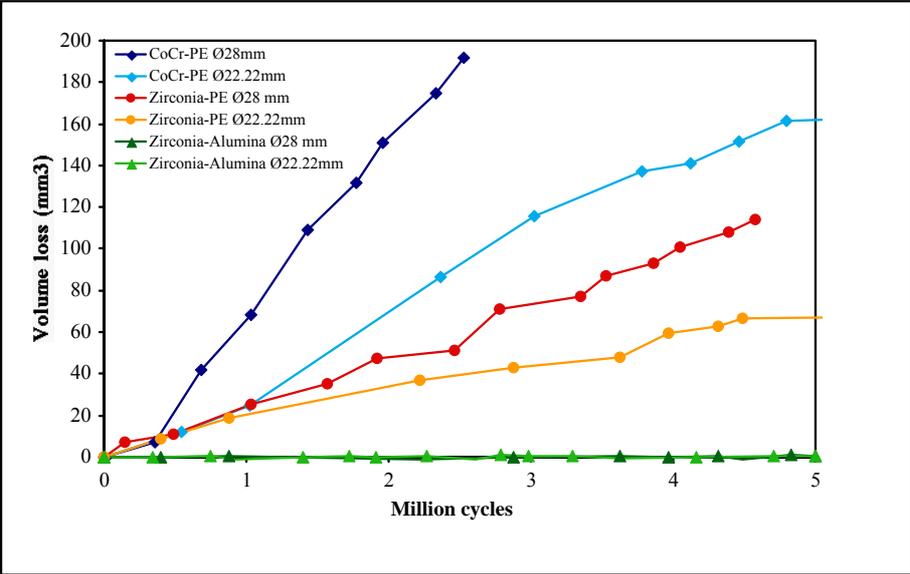


élaboration

Inertie chimique

résistance à la
corrosion

Avantages majeurs des céramiques : diminution des débris d'usure, inertie chimique



L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Problème majeur des céramiques : fragilité, fissuration

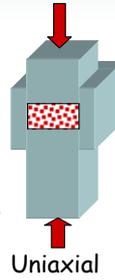
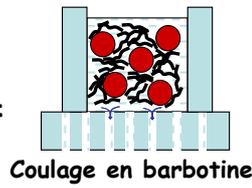


L. GREMILLARD: ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

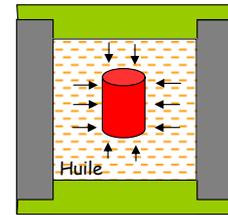
Elaboration des céramiques

Poudre
céramique

Compaction:



Pressage



Céramique
en cru

Traitements thermiques:

Déliantage

Brûle les organiques

Frittage

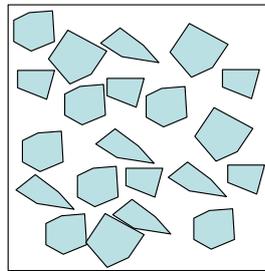
Densification

Grossissement des grains

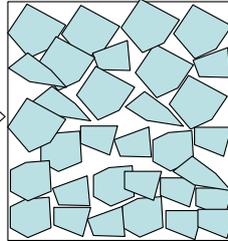
Céramique
frittée

Usinage, polissage

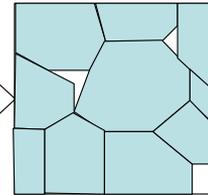
Pièce finale



*Poudre (suspension).
voie chimique (c. tech.)
minerai naturel (c. trad.)*



*Produit 'cru'.
pressage de la
poudre.*

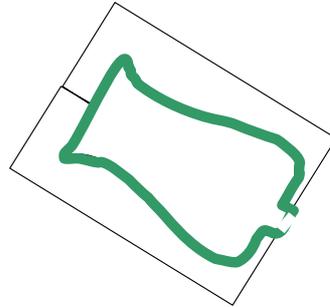
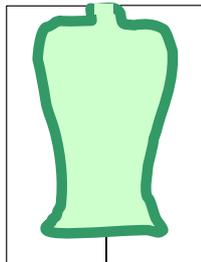
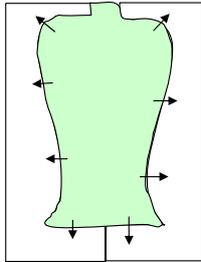


*Pièce 'frittée'.
diffusion à l'état
solide (~ 1500°C)*

Usinage

Élaboration des céramiques: coulage

Coulage d'une suspension (poudre+eau+dispersant) dans un moule poreux (plâtre, alumine poreuse, polymère...)

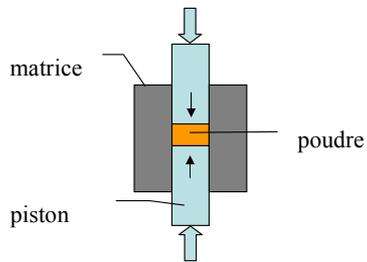


Avantages : pièces de formes complexes

Inconvénient : production (assez) faible

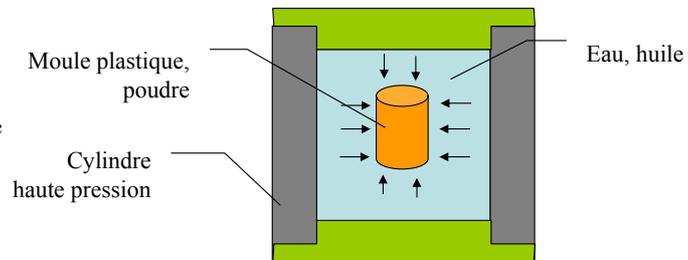
Élaboration des céramiques: pressage

Pressage uniaxial



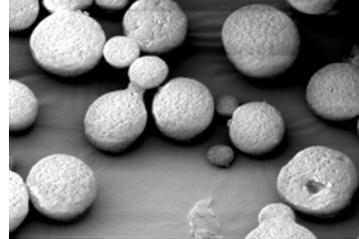
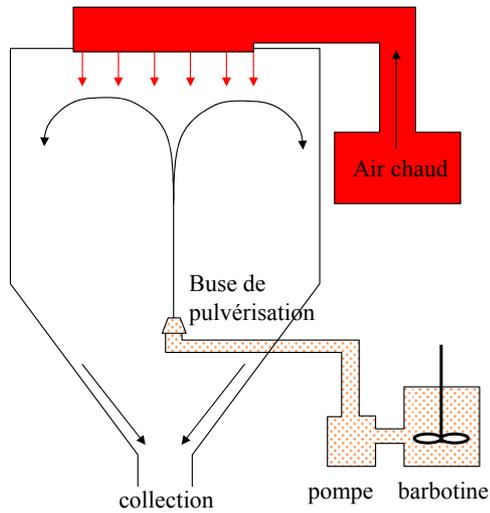
Avantage : cadences élevées
inconvénient : homogénéité

Pressage isostatique

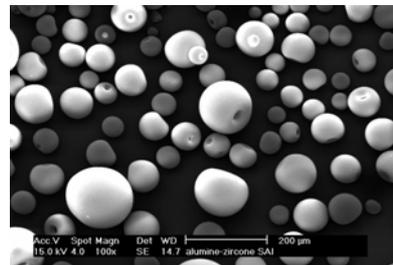


Avantage : répartition homogène de la pression, formes complexes.

Élaboration des céramiques: atomisation



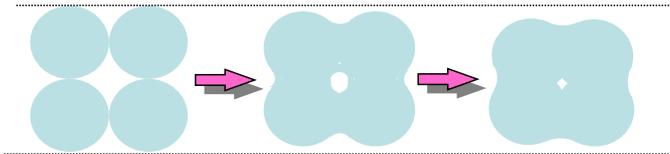
*Poudre d'alumine atomisée
en granules sphériques*



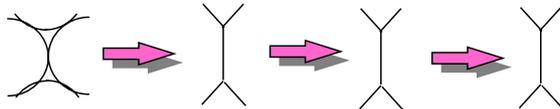
Principe du frittage des céramiques

Traitement thermique à haute température, inférieur à T_f
Transport de matière à l'état solide
Résistance mécanique, diminution de la porosité

Force motrice au frittage → **Diminution de l'énergie libre**
Décroissance rayons de courbure
Décroissance surfaces



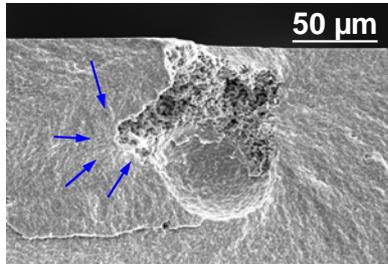
Retrait
diminution de la
porosité



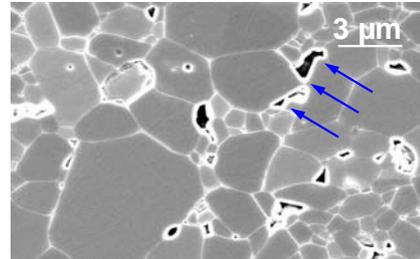
porosité résiduelle
Croissance des grains

Défauts dans les céramiques

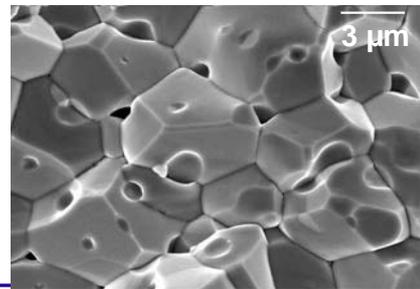
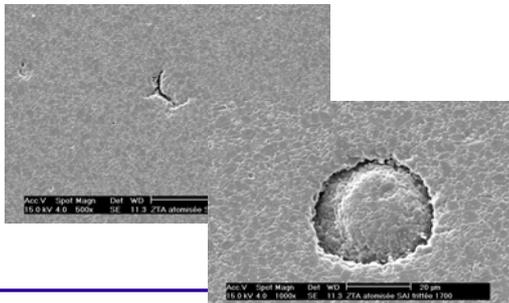
Les défauts d'élaboration



Mise en forme



Frittage (choix des poudres)



M: Paris, 30 janvier 2007

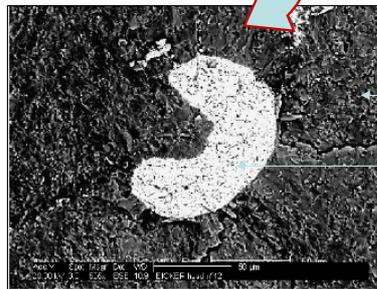
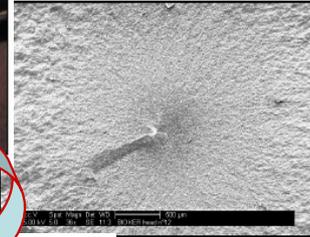
Autres défauts:



usage



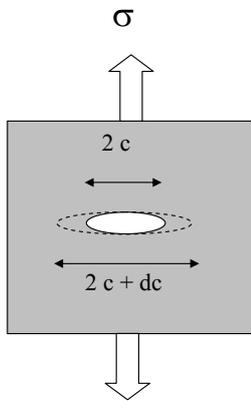
pollution



alumine

Inclusion
de zircon

Sensibilité aux défauts: Rupture des céramiques: approche énergétique



Équilibre entre
Énergie mécanique (U_E)
Énergie de création de surface (U_S)

Propagation si

$$\frac{\partial U_E}{\partial c} > \frac{dU_S}{dc}$$

Taux de restitution
d'énergie (G)

Energie de surface
($R=2\gamma$)

Équivalent : Propagation si $G > G_c = 2\gamma$

Equilibre de Griffith : $G = R$

Sensibilité aux défauts:

Rupture des céramiques: approche locale

Facteur d'intensité de contrainte: $K_I = y\sigma\sqrt{a}$
caractérise la contrainte en fond de fissure

Rupture si K_I atteint K_{IC}

K_{IC} = ténacité: caractéristique intrinsèque du matériau

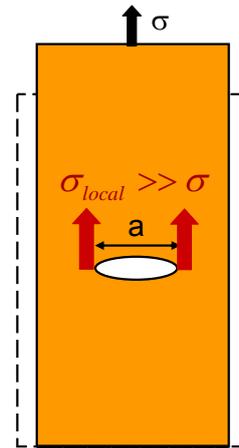
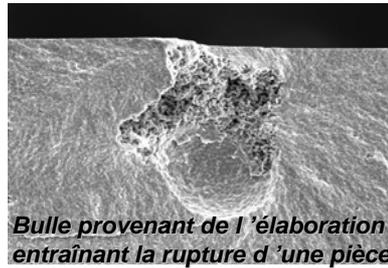
K_{IC} lié à l'énergie de création de surface par:

$$K_{IC}^2 = \frac{G_{IC}E}{1-\nu^2} = \frac{2\gamma E}{1-\nu^2}$$

en déformation plane

$$K_{IC}^2 = G_{IC}E = 2\gamma E$$

en contrainte plane



Sensibilité aux défauts: Statistique de Weibull

- Rupture d'une pièce due au plus gros défaut =>
- probabilité de rupture liée à distribution des tailles des défauts
- Probabilité de rupture à une contrainte appliquée σ :

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

σ_0 dépend du matériau, du volume et du mode de chargement

m (module de Weibull) dépend du matériau (distribution des tailles des défauts).

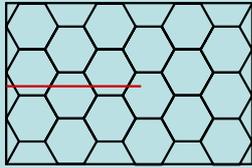
Effet de taille: plus un échantillon est grand, plus il a des chances de contenir des gros défauts, plus sa contrainte à la rupture est basse:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{1}{m}} \quad V_2 < V_1 \Rightarrow \sigma_2 > \sigma_1$$

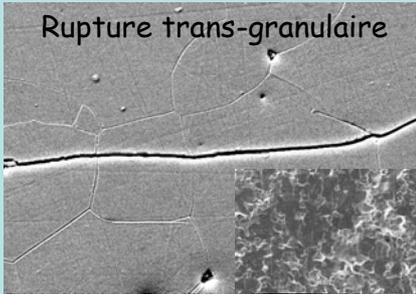
Mécanismes de renforcement

Ralentissement de la propagation de fissure

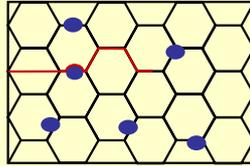
Sans renforcement



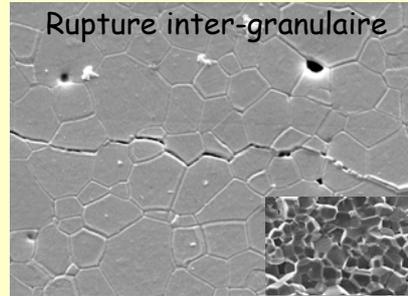
Rupture trans-granulaire



Déviation



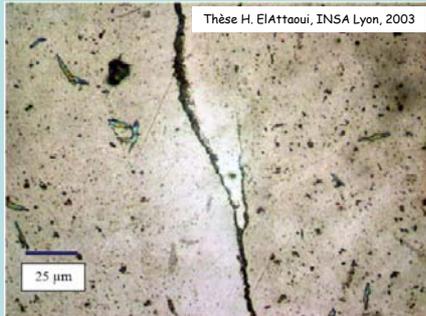
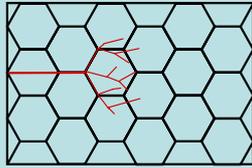
Rupture inter-granulaire



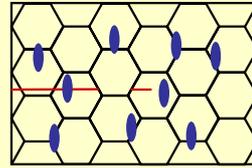
L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Mécanismes de renforcement

Microfissuration

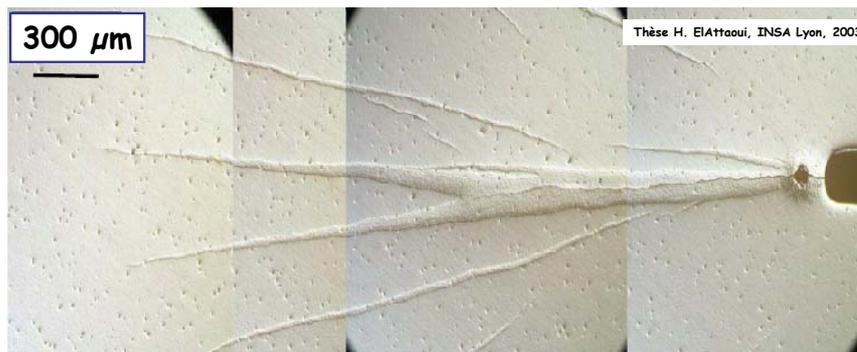
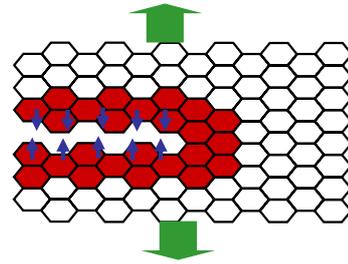


Pontage



Mécanismes de renforcement

Renforcement par transformation de phase

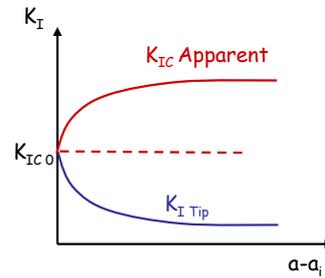


L. GREMILLARD: ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Notion INTUITIVE de la Courbe R

□ Conséquences du renforcement :

- ❖ la ténacité apparente dépend de l'extension de la fissure.



□ En fond de fissure :

- ❖ le renforcement « protège » le fond de fissure:

$$K_{Tip} = K_{Appliqué} - K_{Renforcement}$$

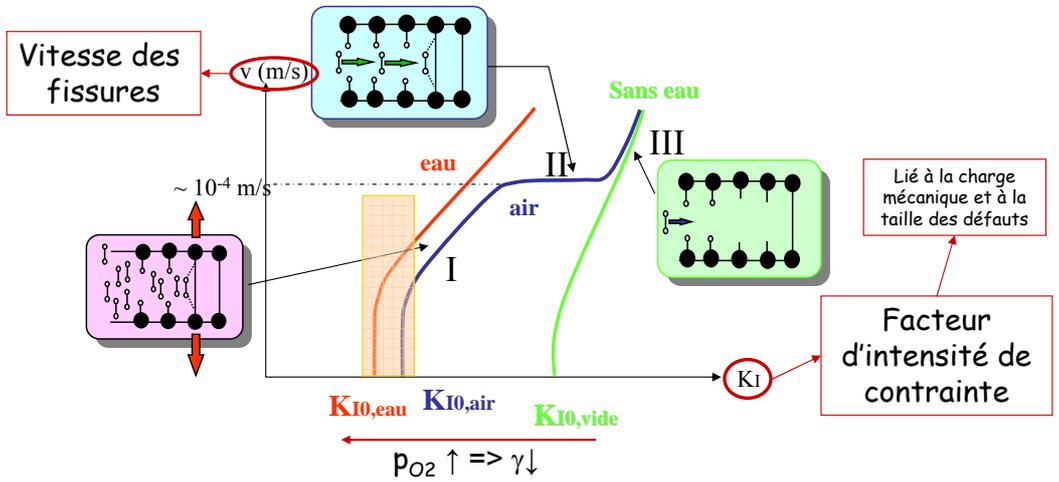
- ❖ Propagation lorsque $K_{Tip} = K_{IC0}$

➤ effet du renforcement : $K_{Tip} \downarrow$

➤ effet de l'environnement : $K_{Tip} \uparrow$

Propagation sous-critique

- Propagation lente des fissures menant à une rupture retardée
 - ❖ Corrosion sous contrainte: 3 stades de propagation et seuil



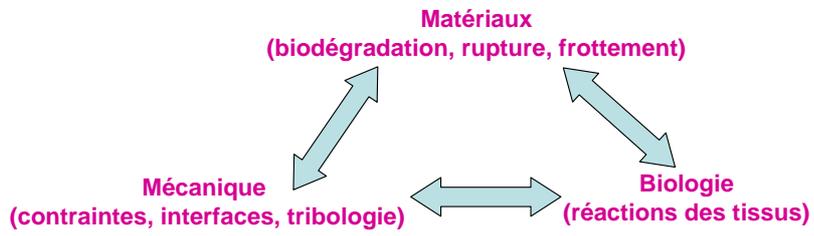
Équilibre de Griffith: $G=2\gamma$; $\gamma \downarrow \Rightarrow$ propagation pour charge plus faible

LES CERAMIQUES COMME BIOMATERIAUX

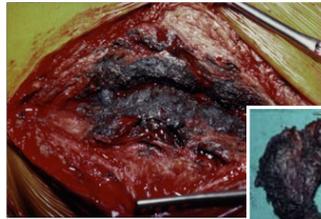
L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Philosophie :

Développer des implants durant plus longtemps:
problèmes multi facteurs et multidisciplinaires

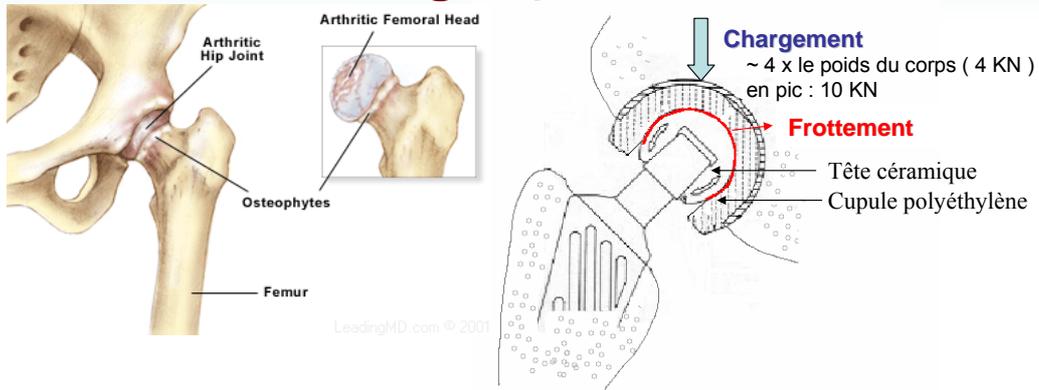


Problèmes couplés : ex : frottement \Rightarrow débris \Rightarrow inflammation \Rightarrow ostéolyse \Rightarrow descellement



L. GREMILLARD: ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Cahier des charges prothèse de hanche:

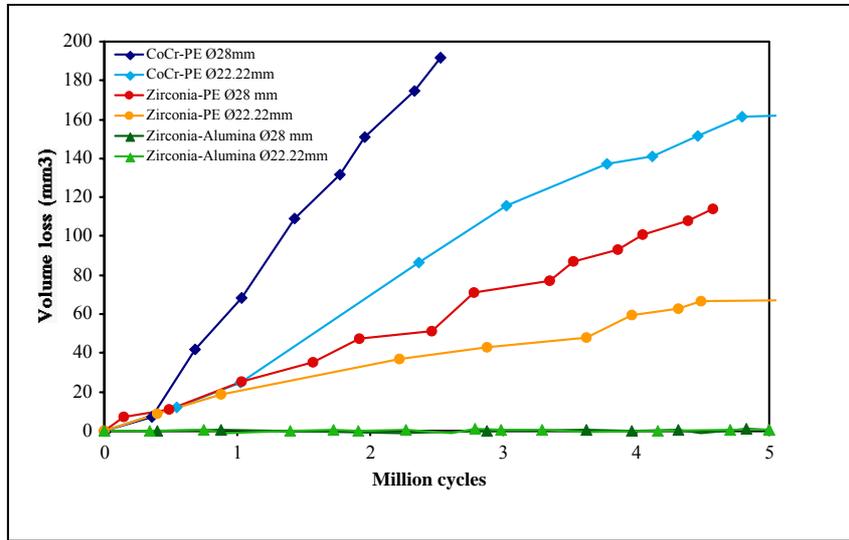


Cahier des Charges:	Problème « Céramiques »
Frottement (surfaces portantes)	☺ Céramiques : rugosité faible, ☺ Bonne mouillabilité
Charge mécanique (Plusieurs fois le poids du corps) <i>Hanche : x 4-10</i>	<u>Propagation lente des fissures, Fatigue</u>
Vieillessement (plus de 15 ans)	<u>Low Temperature Degradation (zircone)</u> <u>Corrosion tribochimique (alumine)</u>

L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Céramiques bio-inertes

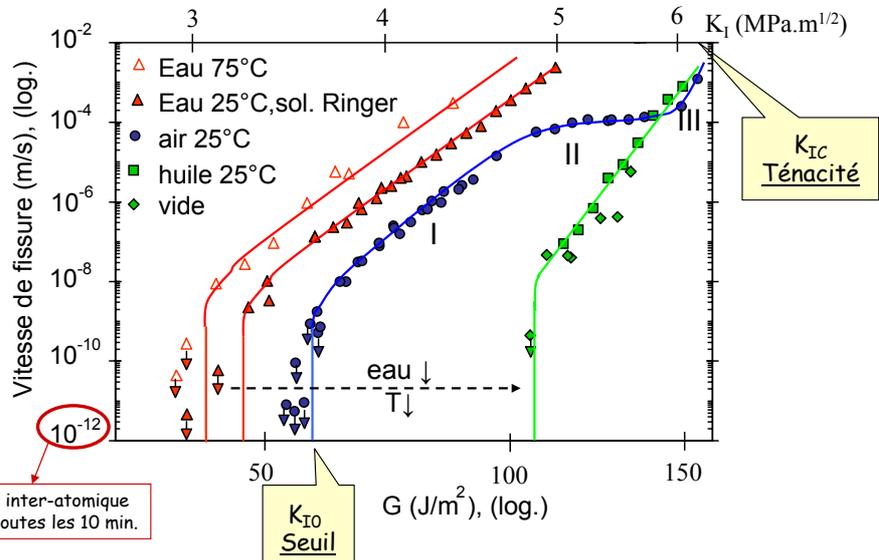
- Problème clef en orthopédie: frottement et génération de débris (*Simulateur de hanche*)



L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

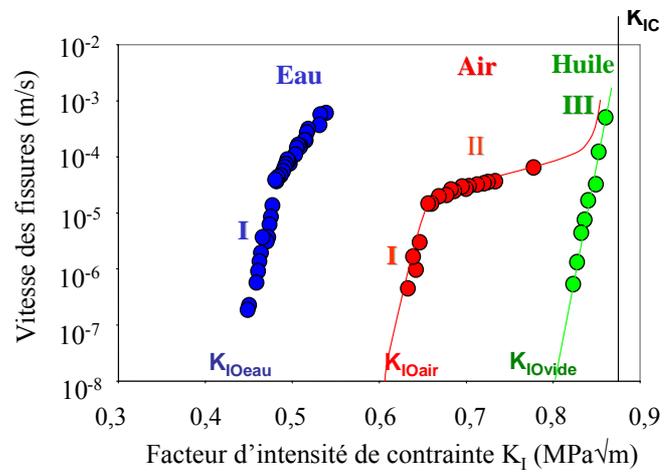
Céramiques bio-inertes

- Problème clé: propagation lente des fissures
- ❖ Exemple: zircone biomédicale 3Y-TZP



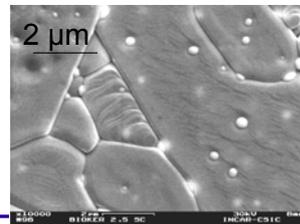
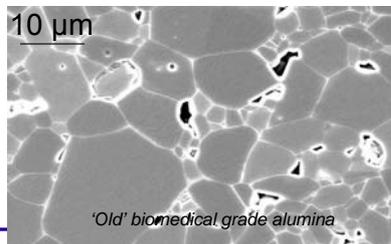
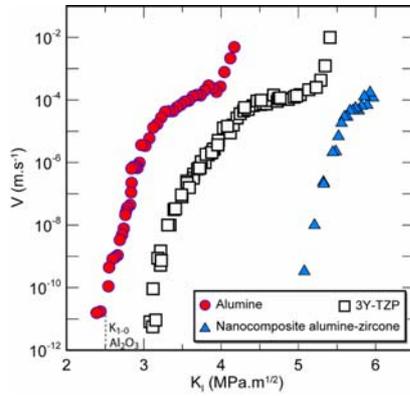
L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Exemple: propagation de fissure dans l'HAP



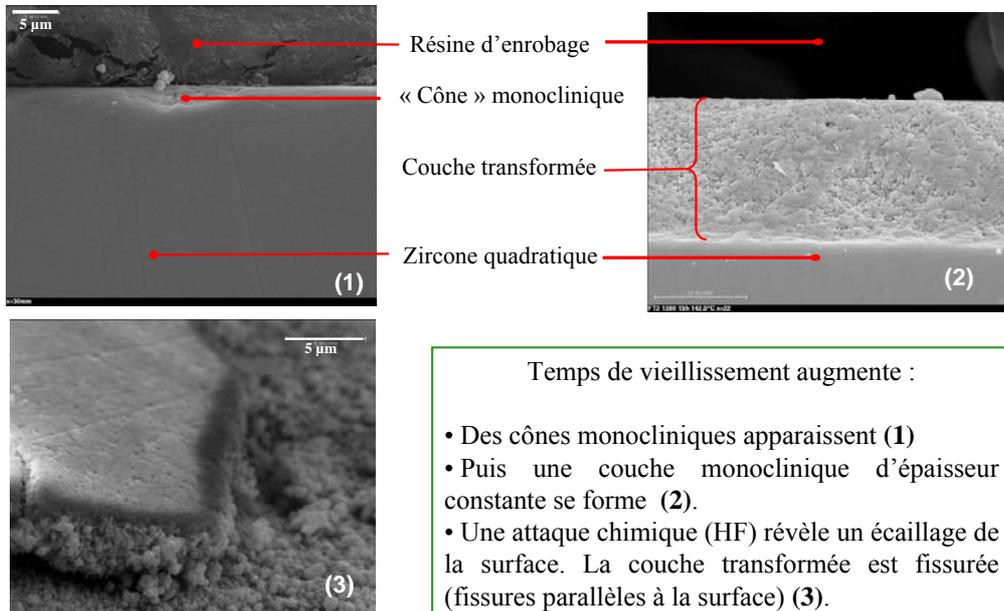
⇒ Fort effet de l'humidité sur SCG (décroissance de γ en présence d'eau)

Optimisation d'une céramique pour l'orthopédie: composite Alumine-zircone



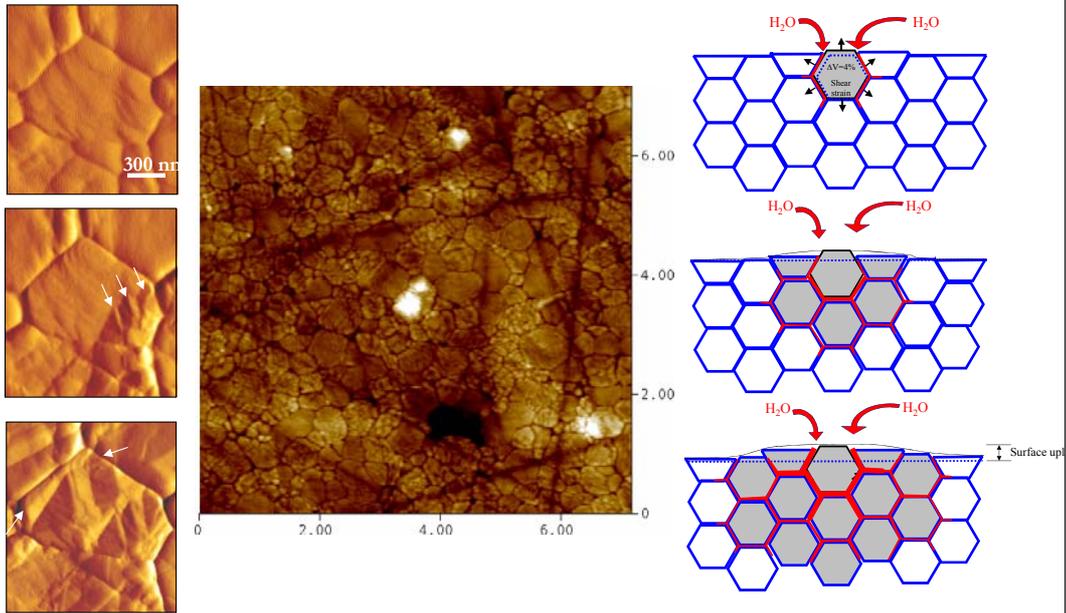
ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Vieillissement de la zircone



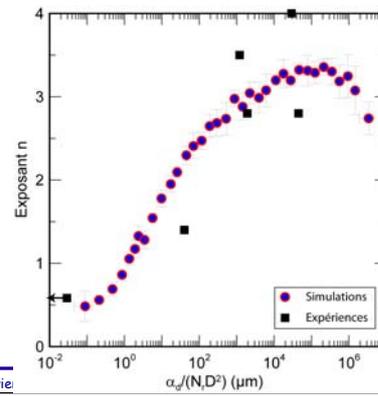
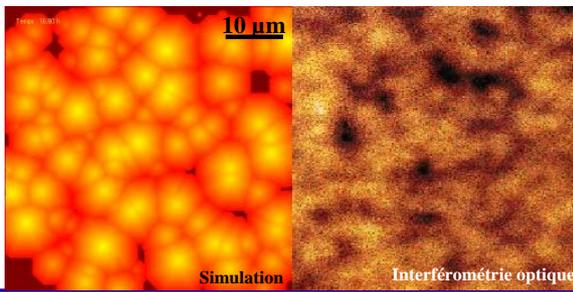
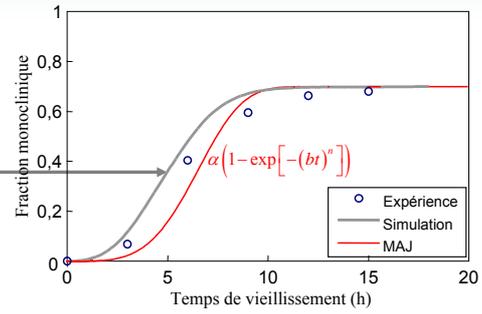
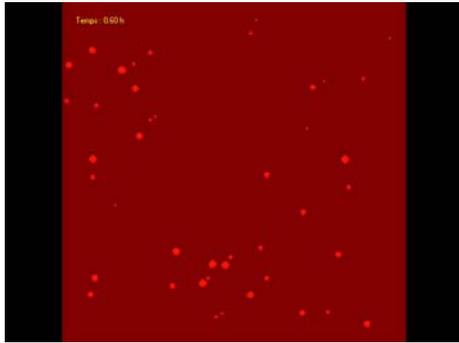
L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Vieillessement de la zircone pour orthopédie (AFM, XRD, tests autoclave)



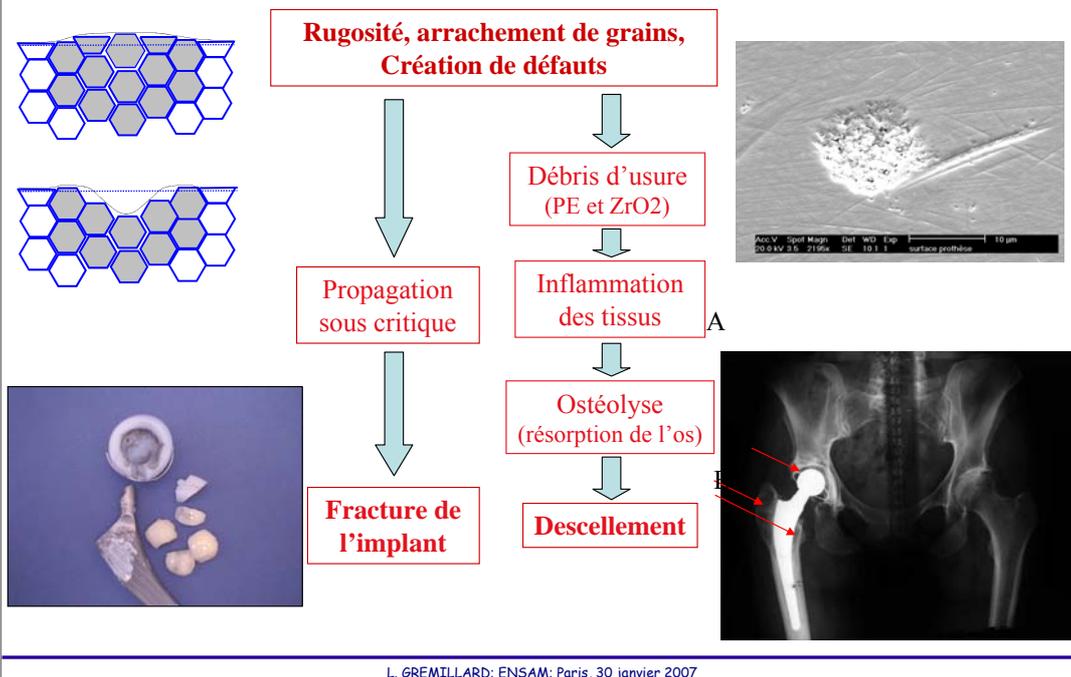
L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Simulation du vieillissement



L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier

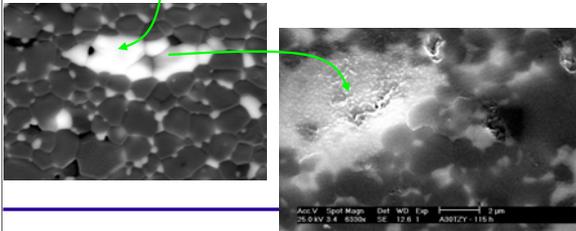
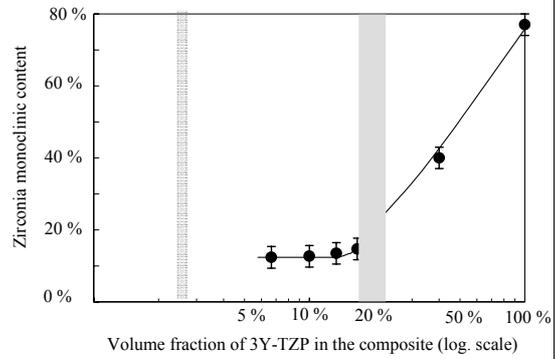
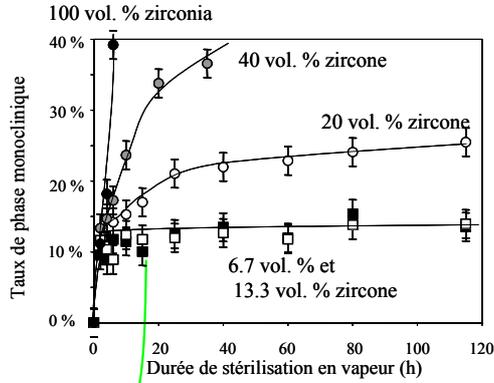
Conséquences du vieillissement:



L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

Vieillessement des composites alumine-zircone

□ Mécanisme de percolation



Vieillessement réduit au minimum si :

- vol. % zirconia < seuil de percolation (16%)
- absence d'aggrégats

s, 30 janvier 2007

Céramiques bio-actives

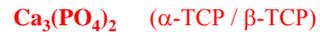
A la recherche d'un effet positif sur la réponse des tissus...

Céramique bio-active : matériaux artificiel de composition proche ou identique à la partie minérale de l'os.

Hydroxyapatite (*non résorbable*) : HAP



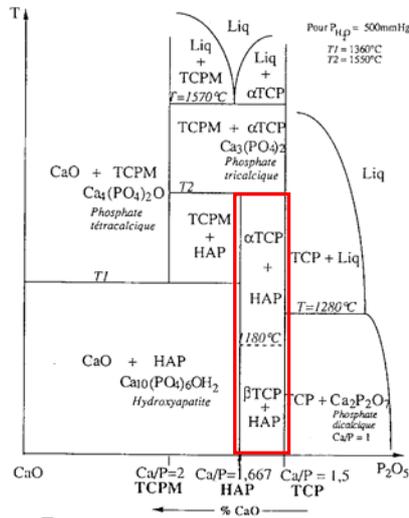
Phosphate tricalcique (*résorbable*) : TCP



Vitesse de résorption



Autres : DCP (monetite), TCPM ... }
Bio-verres



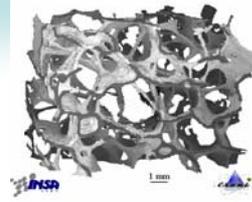
L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007



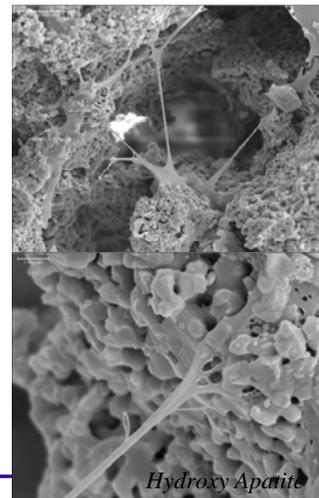
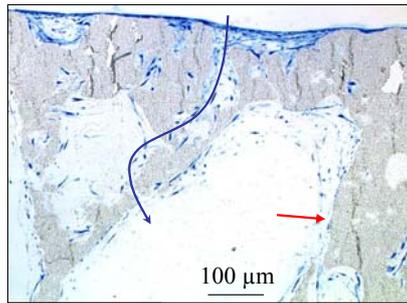
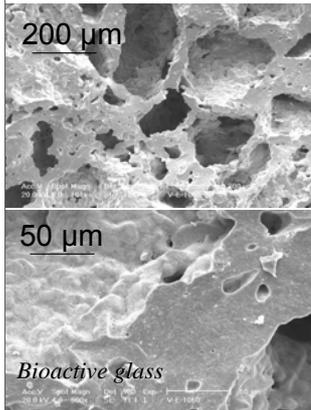
Céramiques bio-actives

Processing de substituts osseux poreux imitant l'architecture de l'os:

- Structure
- Relargage de médicaments
- Culture cellulaire

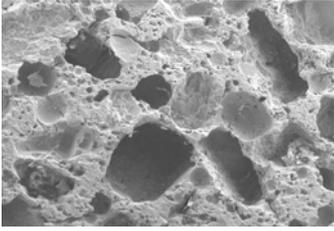


→ VERS L'INGENIERIE TISSULAIRE

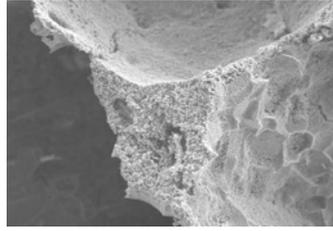


L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

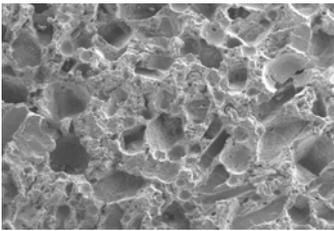
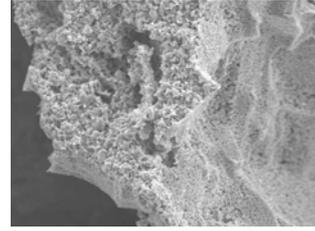
Influence de l'élaboration sur les propriétés



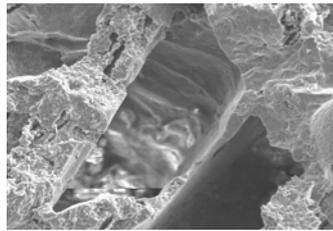
Macro-pores grands



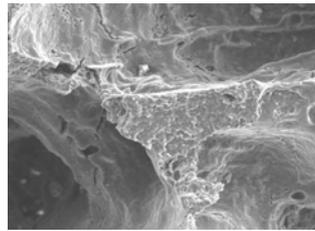
Température de frittage basse



Macro-pores petits



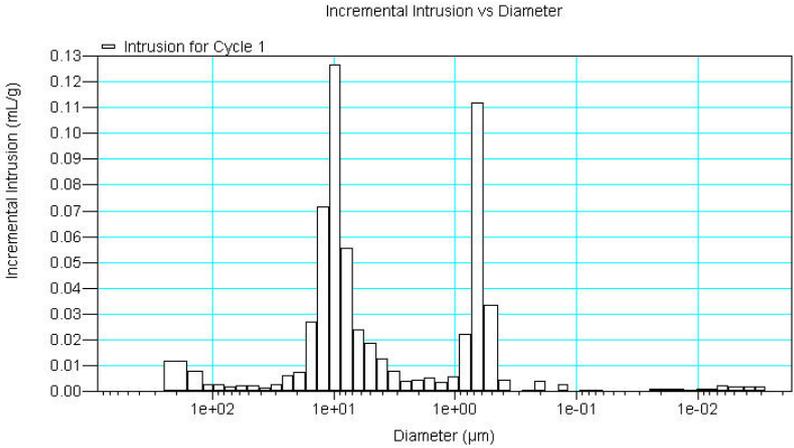
Température de frittage haute



Optimisation de la macro-interconnection

Rôle du taux de porogènes.

60 %

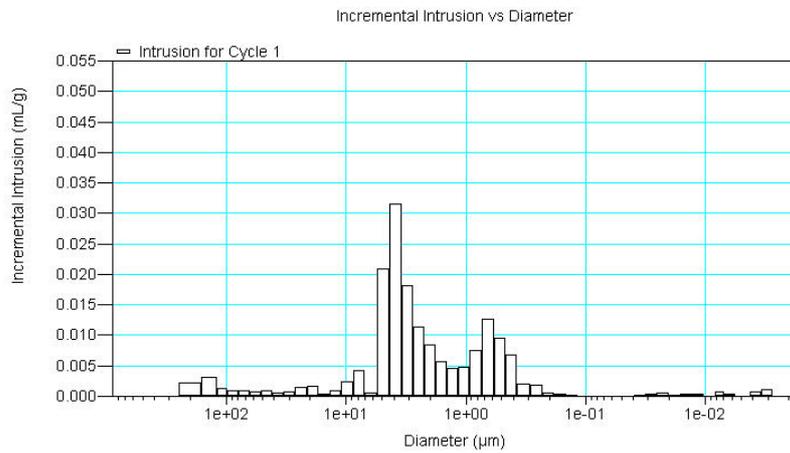


Porosimétrie par intrusion de mercure)

Optimisation de la microporosité

Rôle du cycle de frittage.

1250°C, 6h

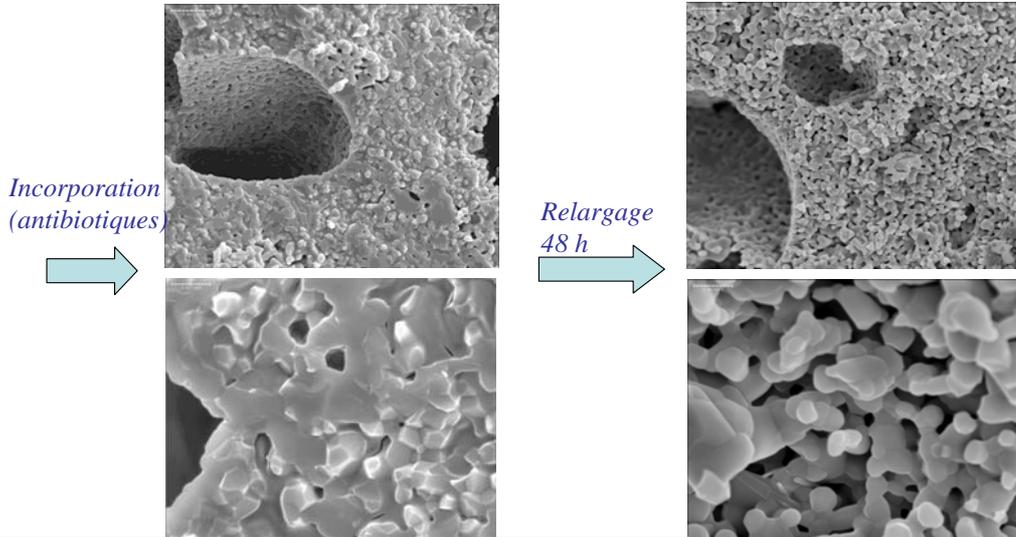


Porosimétrie par intrusion de mercure)

Céramiques bioactives

Relargage de médicaments (Alaska Gentamicin®)

Incorporation d'antibiotiques dans un substitut osseux – temps de relargage *in vivo*



L. GREMILLARD; ENSAM; Paris, 30 janvier 2007

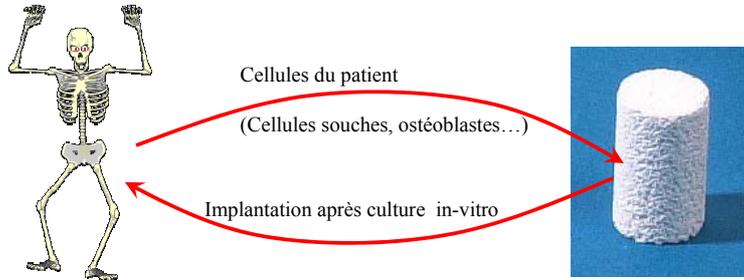
Les matériaux du futur

- ❖ Génie tissulaire
- ❖ Potentiel des matériaux nanostructurés?
 - Vont-ils présenter les propriétés désirées?
 - Sont-ils sûrs?
- ❖ Développement de substituts osseux composites organique / inorganique
 - Polymère biorésorbable avec charges céramiques
 - Squelette céramique infiltré avec un polymère
- ❖ Nouvelles structures / nouveaux matériaux
 - Bioverres
 - Matériaux anisotropes

Génie tissulaire

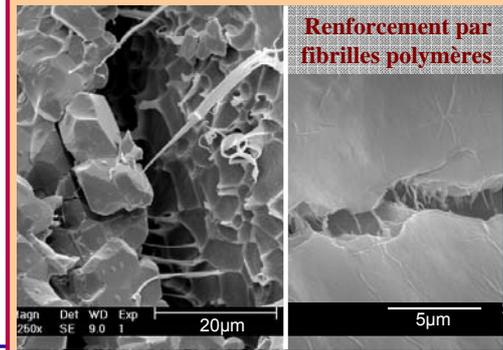
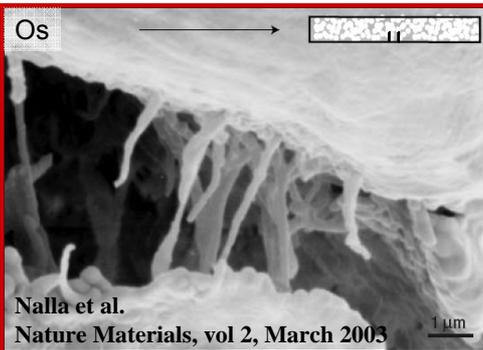
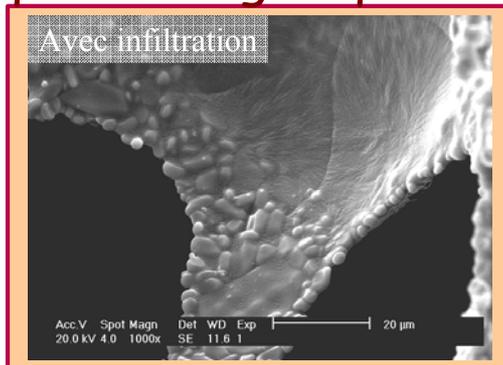
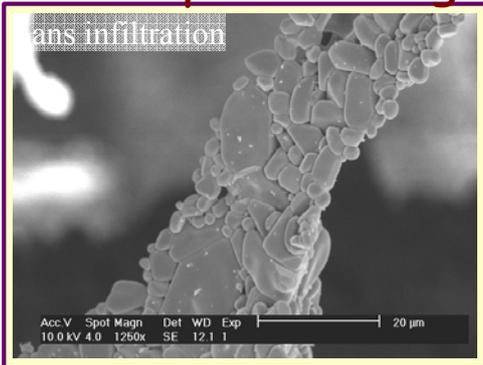
= Tissue engineering

□ Génie tissulaire

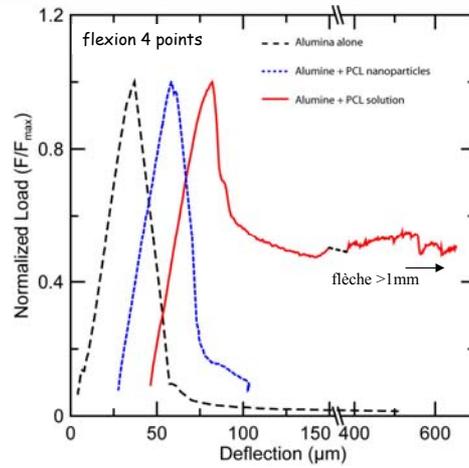
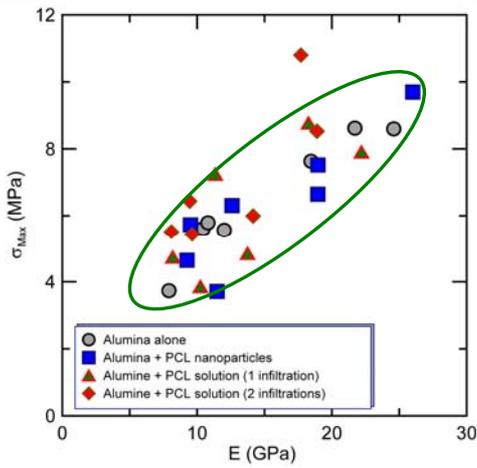


- => Incorporation d'antibiotiques, facteurs de croissance, peptides... dans le substituts osseux, pour promouvoir la multiplication des cellules.

Composites organique / inorganique



Composites Al_2O_3 - PCL: propriétés mécaniques



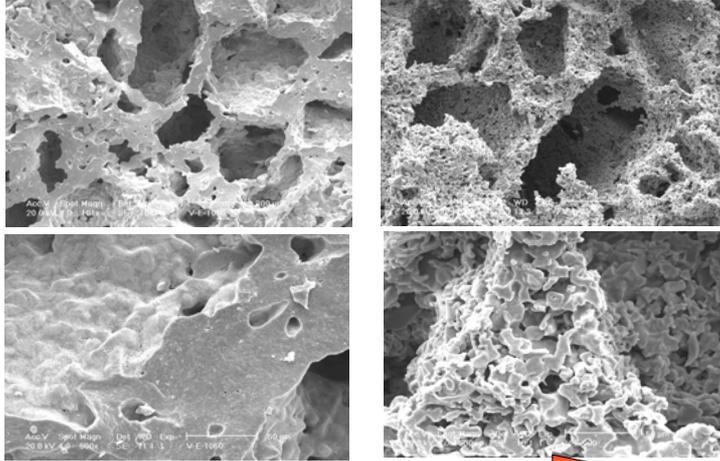
	Os	Alumine + PCL sol.	Alumine seule
Contrainte à la rupture	90-125 MPa	4-11 MPa	4-9 MPa
Module d'Young	12-20 GPa	8-24 GPa	8-24 GPa
Ténacité	2 – 12 MPa.m ^{1/2}	>3 MPa.m ^{1/2} Valeur indicative	< 1 MPa.m ^{1/2} Valeur indicative

Substituts osseux en bioverres

Frittage de particules de verre:

- Contrôle de la porosité
- Contrôle de la cristallinité

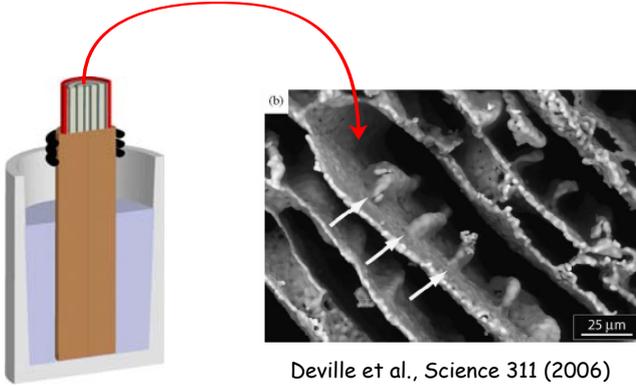
Propriétés mécaniques:
x2 / HAP-TCP



Température de frittage diminue

Matériaux anisotropes

- ❖ Intérêt: Propriétés mécaniques très élevées dans une direction préférentielle.
- ❖ Bio-mimétisme (Nacre)



Deville et al., Science 311 (2006)

