

MÉMOIRE DE SOUTENANCE D'HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES
Numéro : HDR 2009 010

Présenté devant l'INSA de Lyon et l'Université Claude Bernard Lyon 1

Le 14-10-2009

Par **Laurent GREMILLARD**

Chargé de Recherches au CNRS

BIOCERAMIQUES :
DES MONOLITHES AUX COMPOSITES

Devant la commission d'examen :

M. Marc ANGLADA
M. Didier BERNACHE – ASSOLANT
M. Aldo BOCCACCINI
M. Jérôme CHEVALIER
M. Laurent DAVID
M. Laurent SEDEL



TABLE DES MATIÈRES

AVANT PROPOS	2
A DEVELOPPEMENT DE CERAMIQUES INERTES : APPLICATIONS ORTHOPEDIQUES	5
Introduction	5
A.1] La zircone en orthopédie	7
A.1.a) Introduction sur la zircone	7
A.1.b) Utilisations de la zircone en orthopédie	16
A.1.c) Les mécanismes de dégradation de la zircone	28
A.2] Alternatives à la zircone yttrée	51
A.2.a) Nouvelles approches de la zircone : Comment éviter le vieillissement ?	51
A.2.b) Autres matériaux céramiques	58
Conclusion et perspectives de recherche	62
Bibliographie du Chapitre A	63
B DEVELOPPEMENT DE COMPOSITES A BASE DE CERAMIQUES POUR LA SUBSTITUTION OSSEUSE	73
Introduction générale	73
B.1] Nouveaux matériaux céramiques pour la substitution osseuse	75
B.1.a) Composites à gradient de fonction : les composites alumine – hydroxyapatite auto-recouverts	75
B.1.b) Composites homogènes : les vitrocéramiques bioactives poreuses	80
B.2] Composites céramique – polymère	95
B.2.a) Composites à base d'alumine, d'hydroxyapatite et de verre bioactif.	95
B.2.b) Approche « interfaciale » vers des composites Bioverre- Polymère.	103
Conclusions et perspectives de recherche	107
Bibliographie du chapitre B	108
PERSPECTIVES DE RECHERCHE	111
ANNEXES SCIENTIFIQUES	115
A1 : Principe de fonctionnement des appareils de mesure des morphologies de surface	115
A1.a) Le microscope à force atomique	115
A1.b) L'interféromètre optique à décalage de phase	116
A2 : Mesure des profils de concentration par Diffraction des Rayons X	117
A2.a) Principe de la méthode	117
A2.b) Cas simplifiés	120
B1 : Elaboration de céramiques poreuses par réplique de mousses polymères	124
B1.a) Effet du taux de matière sèche	124
B1.b) Optimisation de la structure des mousses : imprégnations multiples	126
B2 : Mouillage dans le système PCL-Bioverre	128
Bibliographie des Annexes	131
ANNEXES ADMINISTRATIVES	133
ANNEXE 1 : Curriculum Vitae et production	133
ANNEXE 2 : Bilan des recherches	138
ANNEXE 3 : Bilan des encadrements	139
ANNEXE 4 : Bilan de l'enseignement.	140

Avant-propos

Ce document présente une synthèse partielle de mes activités de recherches. J'ai eu la chance de pouvoir travailler sur un même thème depuis le début de ma thèse : les céramiques biomédicales. Il m'a semblé intéressant non seulement de faire le point sur mes recherches, mais également de les replacer dans le contexte plus vaste qu'est l'évolution des biocéramiques depuis dix ans, et leur évolution à venir. Ce document est donc conçu comme un état de l'art sur les céramiques à vocation biomédicales. Il se divise en deux grandes parties, indépendantes l'une de l'autre, pourquoi pas destinées à terme à être enrichies et éditées séparément.

La partie **A** s'intéresse aux céramiques bioinertes utilisée en orthopédie en particulier pour les applications prothétiques (prothèses de hanche, de genou...). Le chapitre **A1** en particulier résume la partie la plus aboutie de mes recherches : il se veut aussi exhaustif que possible sur la zircone biomédicale, allant des aspects purement matériaux (transformation de phase, renforcement...) aux propriétés d'usage, en insistant sur les mécanismes de dégradation. Le chapitre **A2** tente de discerner les matériaux céramiques et composites du futur en orthopédie : zircons cériés ou stabilisés au magnésium, matériaux non oxydes...

La partie **B** s'intéresse aux céramiques bioactives, plutôt utilisées pour les applications de substitution osseuse. Ces céramiques étant trop fragiles, cette partie propose plusieurs pistes pour améliorer leurs propriétés mécaniques. Ce sont soit des matériaux ou composites purement céramiques (bioverres et matériaux poreux à gradient de fonctions dans la partie **B1**), soit des composites céramique – polymère (partie **B2**).

Il est difficile de parler de biocéramiques sans parler de leurs propriétés biologiques. C'est par choix qu'elles ont été écartées de ce mémoire. En effet, les différents matériaux que le lecteur verra défiler sous ses yeux ont la plupart du temps servi de support à des cultures cellulaires, afin de vérifier leur biocompatibilité. Mais d'une part je ne considère pas avoir pris une part significative à cette caractérisation biologique, d'autre part la détailler ici aurait encore allongé un manuscrit déjà conséquent.

DEVELOPPEMENT DE CERAMIQUES INERTES : APPLICATIONS ORTHOPEDIQUES	5
Introduction.....	5
A.1] La zircone en orthopédie	7
A.1.a) Introduction sur la zircone.....	7
i) Les différents types de zircone.....	7
Les phases de la zircone.....	7
Les diagrammes de phase de la zircone	8
ii) Stabilisation de la zircone	11
Stabilisation de la zircone pure	11
Stabilisation par les éléments d'alliage	11
iii) La transformation quadratique – monoclinique	12
iv) Le renforcement par transformation de phase	14
A.1.b) Utilisations de la zircone en orthopédie	16
i) Retours cliniques, généralités.....	16
ii) Un évènement négatif majeur : les têtes Prozyr® TH.....	18
Introduction	18
Mécanisme de rupture des têtes Prozyr®.....	19
Insuffisances des normes et des tests	21
Validation expérimentale du mécanisme proposé.....	24
Les enseignements du « cas Prozyr® »	28
A.1.c) Les mécanismes de dégradation de la zircone	28
i) La propagation lente des fissures dans la zircone	28
ii) Le vieillissement de la zircone.....	31
Début du vieillissement : accumulation de contraintes due à la pénétration d'eau	31
Transformation martensitique en surface.....	32
Extension de la transformation par germination - croissance	33
Influences de l'élaboration et de la microstructure sur le vieillissement	38
Techniques de mesure du vieillissement.....	42
iii) Mécanismes couplés	44
Combinaison diffusion – vieillissement – fissuration	44
Autres interactions	50
A.2] Alternatives à la zircone yttriée	51
A.2.a) Nouvelles approches de la zircone : Comment éviter le vieillissement ?.....	51
i) Augmenter la stabilité intrinsèque de la Y-TZP.....	51
ii) Stabilisation par co-dopage.....	51
Formation d'une phase secondaire.....	51
Changement de la nature des défauts.....	52
iii) Stabilisation de la zircone à l'aide d'autres dopants	54
Autres Tetragonal Zirconia Polycrystals	54
Partially stabilized Zirconia : Stabilisation au calcium ou au magnésium.....	56
iv) Stabiliser la surface des pièces en zircone.....	58
A.2.b) Autres matériaux céramiques	58
i) Les composites alumine – zircone	58
Composites microniques.....	58
Composites « nano ».....	60
ii) Les céramiques non – oxydes	60
Conclusion et perspectives de recherche.....	62
Bibliographie du Chapitre A.....	63

A | Développement de céramiques inertes : applications orthopédiques

Introduction

Généralités sur les biocéramiques inertes et sur la zircone.

L'alumine a été la première des céramiques techniques introduites en orthopédie.¹ La première application envisagée a été le comblement osseux. Il s'agissait de remplir des cavités osseuses de pièces d'alumine poreuses, en espérant que l'os croisse à l'intérieur des pores et se reforme progressivement. Cette application a été un échec. En effet, l'alumine (au même titre que la zircone) est le plus souvent considérée comme une céramique bio-inerte, en ce sens qu'elle ne forme pas de lien direct avec l'os : une interphase de tissus mous fibreux se forme toujours entre un implant réalisé dans ces matériaux et l'os. Cet écran biologique empêche bien sûr la croissance correcte de l'os à l'intérieur de l'implant, mais aussi la transmission des contraintes entre l'os et l'implant (phénomène connu sous le nom de *Stress Shielding*), ce qui conduit à des micromouvements de l'implant et un descellement aseptique progressif. Seuls les cas où un contact intime entre l'os et l'implant est assuré (ce qui nécessite un implant en compression dans la cavité osseuse) conduisent à une interphase de tissu mou assez fine pour ne pas empêcher la croissance de l'os à l'intérieur des implants. Etant données ces restrictions, l'utilisation d'alumine et de la zircone pour la substitution osseuse ou le comblement osseux est aujourd'hui abandonnée, bien que certaines études s'attachent à rendre les surfaces de ces matériaux bioactifs.²

Actuellement, l'alumine et la zircone sont principalement utilisées en orthopédie pour réaliser des composants des prothèses totales de hanche (tête et cupule), voire de genoux (uniquement au Japon pour le moment). L'utilisation de ces biocéramiques permet de réduire les taux d'usure de ces pièces de frottement, et évite le relargage d'ions courant avec les pièces métalliques. Le succès clinique associé à ces biocéramiques a conduit à l'implantation de plus de 3,5 millions de composants de prothèses de hanche en alumine, et d'environ 600 000 têtes de prothèses de hanche en zircone depuis 1990. Le comportement fragile étant le principal désavantage des céramiques, il existe dans la littérature de nombreux rapports sur les taux de rupture associés à ces matériaux³. Si en effet dans les débuts les taux de ruptures étaient plutôt importants (voire catastrophiques : jusqu'à 13% pour certaines séries implantées...), les taux de rupture in vivo reportés par les principaux fabricants de composants en alumine⁴ et en zircone⁵ sont aujourd'hui inférieurs à 0,01%. Mention spéciale doit être pourtant faite de la zircone, qui a connu en 2001 une série de environ 400 ruptures catastrophiques de têtes moins de deux ans après implantation, augmentant ainsi son taux de rupture de manière assez artificielle. Une analyse de ces événements sera présentée au chapitre **A.I.b**). Les taux de rupture des composants céramiques est donc négligeable devant le taux de reprise global des implants : en effet l'échec d'un implant orthopédique est généralement dû à un descellement aseptique suite à une réaction en chaîne provoquée par des particules d'usure.

Si le suivi clinique des prothèses en alumine montre de bons résultats, il faut garder à l'esprit que ses propriétés mécaniques modestes le rendent inaptes à être utilisé dans des implants soumis à de forts chargements mécaniques. Dans les années 1990, la zircone stabilisée à

l'yttrium (Y-TZP) est devenue une alternative intéressante à l'alumine, grâce à ses propriétés mécaniques (ténacité et contrainte à la rupture) significativement plus élevées que celles de l'alumine. Ce matériau a rendu possible de nouvelles géométries d'implants, telles les têtes fémorales de 22 mm ou les prothèses de genoux. La zircone 3Y-TZP (pour *Tetragonal Zirconia Polycrystal* stabilisé par 3% molaires d'yttrine) utilisée en orthopédie présente apparemment les meilleures propriétés mécaniques parmi les céramiques oxydes monophasées. Ceci est une conséquence de sa résistance à la propagation de fissures accrue par le mécanisme de renforcement par transformation de phase. En effet, la 3Y-TZP se présente à température ambiante en phase quadratique, métastable. Sous l'action de contraintes comme il s'en trouve en fond d'une fissure, la phase quadratique se transforme en phase monoclinique stable (transformation q-m). L'augmentation de volume qui en résulte superpose au champ de contrainte existant un champ de contraintes en compression, ce qui freine, voire stoppe, la fissure. La contrepartie de cet effet bénéfique de la transformation q-m est le vieillissement en présence d'eau⁶, que nous expliciterons au mieux dans la section **A.I.c)** de ce manuscrit : en surface de pièces en 3Y-TZP, la présence d'eau provoque la transformation de grains quadratiques, ce qui résulte en l'apparition de rugosités et de microfissuration. Cette dégradation de la surface impacte inévitablement les performances en frottement (la rugosité augmente le taux d'usure de la partie antagoniste). De plus les effets combinés de l'usure et de la microfissuration entraînent la production de débris de zircone. Finalement, l'extension de zone transformée microfissurée peut donner naissance à des défauts possédant une taille suffisante pour se propager et mener à la rupture différée de l'implant concerné.

Cette partie reprend donc le plan suivant : après une présentation générale de la zircone, nous nous intéresserons à ses résultats cliniques en orthopédie, puis nous détaillerons les mécanismes de dégradation de cette céramique en nous appuyant sur les deux points précédents. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux matériaux (oxydes et non oxydes) alternatifs à la zircone dopée à l'yttrine, qui pourraient à moyen terme palier ses inconvénients.

A.1] La zirconne en orthopédie

A.1.a) Introduction sur la zirconne

i) Les différents types de zirconne

Les phases de la zirconne

Les propriétés mécaniques et la durabilité de la zirconne sont directement liées à sa cristallographie. C'est en effet l'évolution d'une phase métastable (quadratique) vers la phase stable à basse température (monoclinique) qui est responsable à la fois des bonnes propriétés mécaniques de la zirconne et du phénomène de dégradation à basse température (vieillessement) qui la touche.

A pression atmosphérique, la zirconne pure peut exister sous trois phases : monoclinique, quadratique et cubique (dans l'ordre des températures croissantes).

La phase cubique^{7,8} est stable à haute température (au dessus de 2360°C pour la zirconne pure et jusqu'au point de fusion à 2680°C). C'est une structure fluorite (CaF₂, cubique face centrée Fm3m) dans laquelle les ions oxygène sont légèrement déplacés de la position (1/4,1/4,1/4). Entre 2360°C et 1170°C, la phase quadratique⁹ (*tetragonal* en anglais) est la phase stable. Sa structure est une structure fluorite distordue, décrite dans le groupe d'espace P4₂/nmc. La phase monoclinique⁷ est stable à basse température (en dessous de 1170°C pour la zirconne pure). A l'heure actuelle, on ne sait pas encore si c'est une seule phase homogène ou bien une série de solutions solides incommensurables. Elle peut néanmoins être décrite dans le groupe d'espace P2₁/c. Dans cette structure (proche d'une structure CaF₂ très distordue), le cation Zr⁴⁺ est en coordination 7 avec les anions O²⁻ (coordination 8 dans la structure CaF₂). Les caractéristiques des différentes phases sont reportées dans le tableau 1.

	cubique (Mg-PSZ)	quadratique (3Y-TZP)	monoclinique
Groupe d'espace	Fm3m (225)	P4 ₂ /nmc (137)	P2 ₁ /c (14)
a (Å)	5.073	3.6055	5.144
b (Å)			5.133
c (Å)		5.1797	5.347
β (deg)			98.88
Zr / Y / Ce...			4e x = 0.2734
site et positions	4a	2a	y = 0.0395 z = 0.2083
	32f, x = 0.2834		4e x = 0.0700
	y = 0.2834		y = 0.3317
O	z = 0.2834		z = 0.3447
site et positions	Les atomes sont légèrement déplacés de la position 8c (1/4,1/4,1/4)	4d, z = 0.185	4e x = 0.4496 y = 0.7569 z = 0.4792

Tableau 1: les phases de la zirconne

La transformation martensitique quadratique – monoclinique (q-m), a été l'objet de beaucoup d'attention. En effet, elle se produit dans la zirconne pure pendant le frittage, au chauffage (m-q) et au refroidissement (q-m). La transformation q-m s'accompagne d'une importante déformation en cisaillement et d'une augmentation de volume de l'ordre de 4 à 5%. Ceci mène à l'apparition de contraintes internes si importantes qu'elles provoquent la

désintégration des pièces en zircon pure au refroidissement après frittage. Il n'existe que deux solutions pour maintenir l'intégrité des pièces : soit fritter à une température inférieure à 1170°C pour rester en phase monoclinique durant tout le frittage (ce qui mène à des zircons monocliniques présentant des propriétés mécaniques peu intéressantes), soit stabiliser les phases quadratique ou cubique à température ambiante, afin d'éviter la transformation q-m au refroidissement. L'approche fondamentale permettant l'élaboration des pièces massives en zircon quadratique ou cubique, décrite par Ruff et Ebert¹⁰ il y a près d'un siècle, reste d'actualité : allier la zircon pure avec un autre oxyde pour stabiliser complètement ou partiellement les phases quadratique ou cubique. Les oxydes les plus utilisés à cette fin sont les oxydes d'yttrium, de cérium, de magnésium et de calcium. Leur utilisation mène à trois principaux types de microstructures, nommés PSZ, FSZ et TZP (respectivement pour *Fully Stabilised Zirconia*, *Partially Stabilised Zirconia* et *Tetragonal Zirconia Polycrystal*).

Dans les FSZ, la zircon est entièrement en phase cubique, la plus utilisée pour les capteurs d'oxygène et les électrolytes de pile à combustibles à oxyde solide (SOFC). Les FSZ sont généralement obtenues avec de grandes quantités de stabilisants (au dessus de 8% d' Y_2O_3).

Les PSZ consistent en une matrice cubique contenant des précipités nanométriques de phase quadratique ou monoclinique, et sont généralement obtenues par l'addition de calcium ou de magnésium.

Les TZP sont le plus souvent considérées comme des monolithes de phase quadratique, bien qu'elles contiennent une phase cubique minoritaire. La plupart d'entre elles sont obtenues grâce à une stabilisation à l'yttrium ou au cérium.

Notons que la composition n'est pas le seul critère déterminant le type de zircon obtenu : le traitement thermique importe aussi. Par exemple, une zircon contenant 3% d'oxyde d'yttrium est une TZP si elle est frittée à des températures de l'ordre de 1500°C. Si elle est frittée au dessus de 2000°C, elle peut devenir PSZ.

Les diagrammes de phase de la zircon

La zircon yttrée étant le sujet principal de la suite de ce mémoire, nous focaliserons l'étude des diagrammes de phase de la zircon sur le diagramme Zircon – Yttrine¹¹.

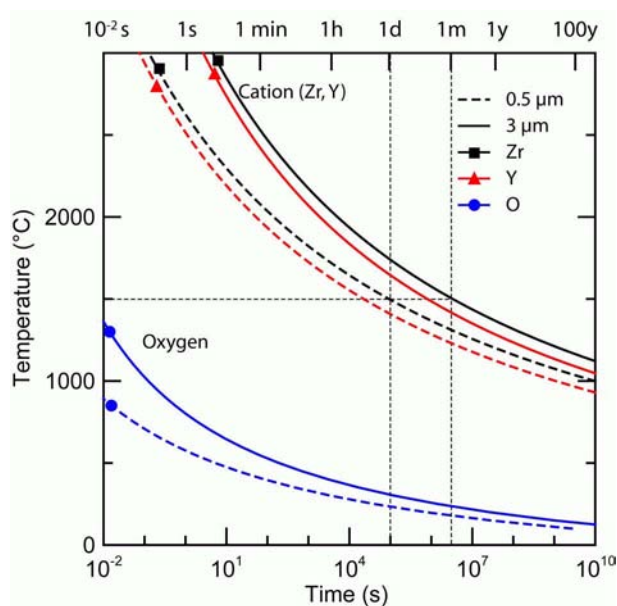


Figure 1 : temps nécessaire à la diffusion sur 0.5 ou 3 µm des cations et anions dans la zircon.

Le premier diagramme de phase zircon – yttrine a été introduit en 1951 par Duwez¹², et raffiné à maintes reprises depuis (voir l'article de Yashima¹³ en présentant les versions successives). Cette succession de révisions a deux causes principales. D'une part, la diffusion

des cations dans la zirconone est si lente qu'il est extrêmement long d'atteindre l'équilibre à des températures inférieures à 1400°C (figure 1). La figure 1 montre par exemple qu'il faut environ un mois pour homogénéiser la composition d'un grain de 3 µm à 1500°C. D'autre part, les caractéristiques de la transformation martensitique q-m (telles que les température M_S et A_F) ont encore compliqué l'interprétation des résultats. Le diagramme le plus récent^{14,15}, combinant études expérimentales et modélisation est présenté sur la figure 2, ainsi que le diagramme de Scott¹⁶ (le plus utilisé).

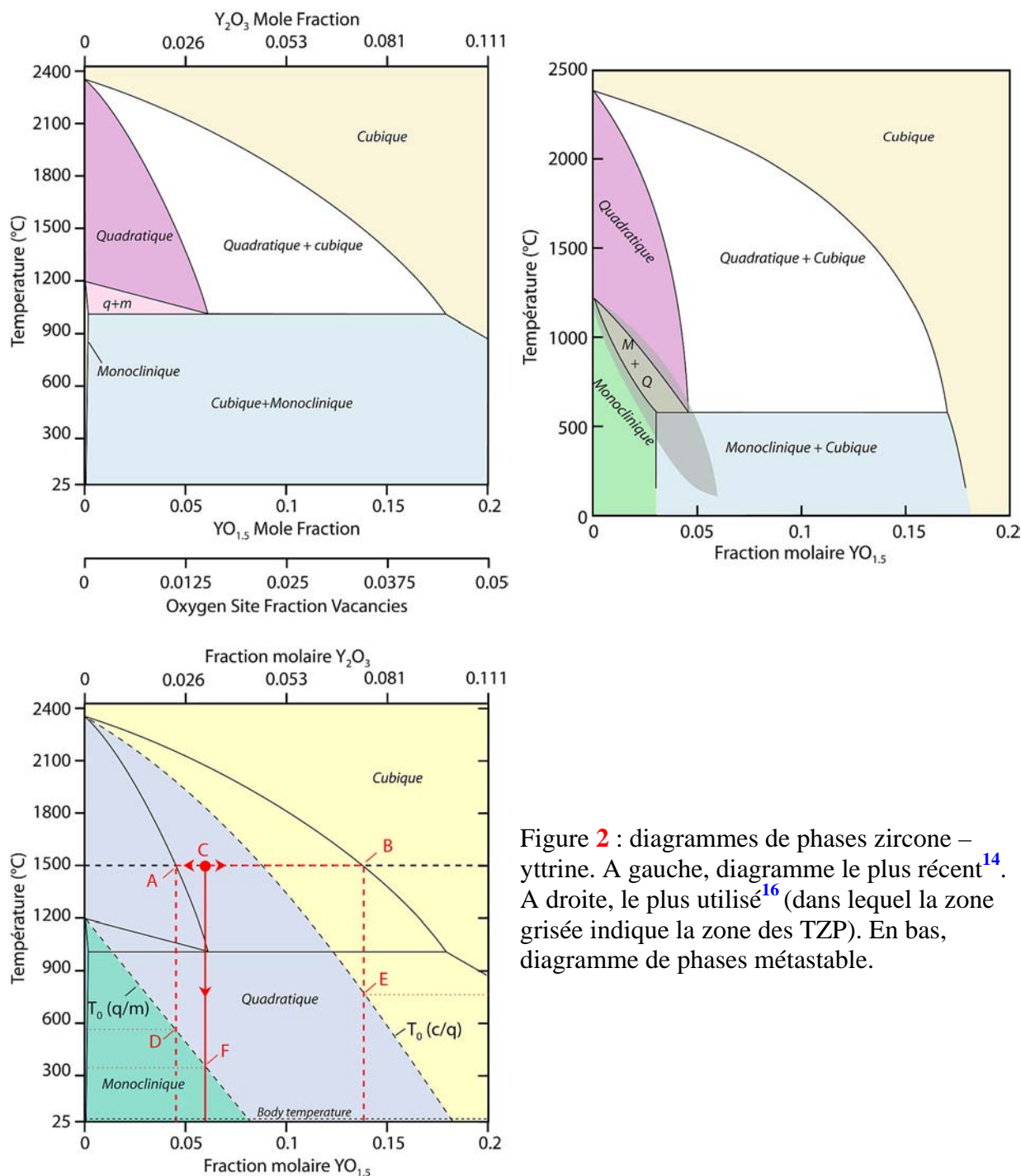


Figure 2 : diagrammes de phases zirconone – yttrine. A gauche, diagramme le plus récent¹⁴. A droite, le plus utilisé¹⁶ (dans lequel la zone grisée indique la zone des TZO). En bas, diagramme de phases métastable.

La diffusion des cations étant extrêmement lente, il est nécessaire d'introduire des diagrammes de phases métastables (lignes pointillées fines indiquant T_0 sur la figure 2). Ces diagrammes font intervenir les lignes T_0 (q-m) et T_0 (c-q), qui indiquent les températures de

changement de phase q-m ou c-q en fonction de la teneur en yttrium de chacune des phases en présence (et non de la teneur en yttrium globale du matériau). Ces diagrammes peuvent se comprendre comme suit. Examinons par exemple une 3Y-TZP. Nous partons d'une poudre nanométrique de composition homogène. Lors du frittage, la montée en température à 1500°C porte cette poudre au point **C** de la figure 2. A cette température, le diagramme d'équilibre (traits pleins) donne une phase quadratique contenant 2.4 mol% d' Y_2O_3 et une phase cubique contenant 7.5 mol% d' Y_2O_3 .

Si le frittage est suffisamment long (plusieurs heures, voire jours), l'équilibre sera atteint, et les phases en présence avant refroidissement seront indiquées par les points **A** (quadratique avec 2.4mol% de Y_2O_3 : q-2.4% Y_2O_3) et **B** (cubique avec 7.5mol% de Y_2O_3 : c-7.5% Y_2O_3). Etant données les vitesses de diffusion des cations Zr^{4+} aux températures inférieures à 1500°C, n'importe quel refroidissement réalisé en quelques heures peut être considéré comme une trempe. Les phases en présence partent donc des points **A** et **B** et suivent des lignes verticales dans le diagramme. Lorsque la température atteint environ 750°C, la ligne issue du point **B** croise la ligne T_0 (c-q) (point **E**), ce qui signifie qu'avec cette teneur (7.5%) en yttrine, en dessous de 750°C la phase la plus stable est une phase quadratique. Un peu en dessous de 600°C, la ligne issue du point **A** croise la ligne T_0 (q-m) (point **D**), ce qui signifie que la phase la plus stable de zircone contenant 2.4mol% d' Y_2O_3 devient la phase monoclinique. A température ambiante, nous devrions retrouver une phase quadratique contenant 7.5% d'yttrine et une phase monoclinique contenant 2.4% d'yttrine. Cependant, les barrières d'énergie mises en jeu lors des transformations c-q et q-m à 750°C et 600°C respectivement sont trop importantes pour être franchies, et le matériau final se retrouve dans un mélange de deux phases métastables, cubique (c-7.5% Y_2O_3) et quadratique (q-2.4% Y_2O_3). Notons que mêmes les phases les plus stables (q-7.5% Y_2O_3 et m-2.4% Y_2O_3) ne sont pas les phases d'équilibre : les phases d'équilibre sont une phase cubique contenant environ 18% d' Y_2O_3 et une phase monoclinique presque sans yttrium, mais l'équilibre complet ne pourra jamais être atteint pour des temps réalistes à l'échelle humaine.

Si le frittage est très court, l'équilibre à 1500°C ne sera pas atteint, et avant refroidissement le système restera au point **C**, contenant donc uniquement une phase quadratique avec 3% d'yttrine. Lors du refroidissement, la diffusion étant toujours trop lente, la même composition sera conservée : le système se déplace le long de la ligne verticale issue de **C**. Au passage à 350°C, cette ligne croise la ligne T_0 (q-m), et la phase monoclinique (m-3% Y_2O_3) devient plus stable que la phase quadratique (q-3% Y_2O_3). Cependant, encore une fois la barrière d'énergie est trop difficile à passer, et on retrouve donc une phase quadratique (q-3% Y_2O_3) métastable à température ambiante.

Ce diagramme de phases métastables appelle trois remarques :

- La force motrice pour la transformation d'une phase métastable formée en phase stable peut être quantifiée par la différence entre la température d'utilisation et la température T_0 correspondant à cette phase : plus cette différence de température sera élevée, plus la force motrice sera également élevée. Bien sûr, ceci ne préjuge en rien de la cinétique.

- Notons que la ligne T_0 (q-m) passe sous la température ambiante pour des teneurs en yttrine de l'ordre de 3.6 mol%. Au dessus de 3.6 mol% donc, la phase la plus stable d'une zircone présentant une composition homogène est bien la phase quadratique.

- Enfin, si le frittage dure suffisamment longtemps pour que les phases stables à haute température soient formées (par exemple à 1500°C : c-7.5% Y_2O_3 et q-2.4% Y_2O_3), la composition de ces phases ne dépend pas de la composition de la poudre de départ (seules leurs quantités relatives vont changer). Donc la force motrice pour la transformation non plus. Par exemple, deux zircons une zircone contenant 3% d'yttrine et une autre 4%, les deux frittées longtemps à 1500°C, présenteront toutes les deux une phase quadratique contenant 2.4% d'yttrine à température ambiante, et présenteront donc la même stabilité. En revanche, la

température et le temps de frittage joueront sur la stabilité : diminuer la température de frittage permet en théorie d'augmenter la quantité d'yttrine dans les grains quadratiques à l'équilibre, et donc de diminuer la température T_0 (q-m) et d'augmenter la stabilité de la phase quadratique à haute température. De même, diminuer suffisamment le temps de frittage pour éviter la « partition de phase » permet de garder plus d'yttrium dans les grains quadratiques.

ii) Stabilisation de la zircon

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que différentes phases de zircon peuvent être formées et coexister à température ambiante, avec différents degrés de stabilité. Nous proposons ici d'étudier les mécanismes par lesquels cette stabilisation se produit : en clair, pourquoi la zircon, monoclinique lorsqu'elle est pure, peut néanmoins se maintenir en phase quadratique. La compréhension de ces mécanismes sera de première importance pour l'étude des phénomènes de dégradation de la zircon.

Stabilisation de la zircon pure

La stabilisation d'une zone quadratique dans matériaux massifs dépend en grande partie des contraintes élastiques imposées par les grains environnants non transformés), qu'ils soient quadratiques, cubiques ou viennent d'une autre phase. Comme la transformation q-m s'accompagne d'une augmentation de volume, la transformation est « contrainte » par les grains environnants. Ceci permet de stabiliser en phase quadratique une zircon sans stabilisants. Une description générale de ce phénomène est détaillée plus bas (A.1.c.iii).

Ceci n'intervient pas dans le cas de poudres, où les contraintes exercées par la matrice sont par définition nulles. En revanche, dans le cas de nanoparticules, suivant la taille de grains l'énergie de surface est suffisante pour stabiliser soit la phase quadratique, soit la phase cubique¹⁷. Par exemple, le travail de Pitcher *et al.*¹⁸ permet de déterminer une gamme de stabilité de la phase quadratique pour des particules de zircon pure entre 4 et 24 nm, la phase monoclinique étant stable au dessus de 24 nm. Le rôle clef de l'énergie de surface est confirmé par Suresh *et al.*¹⁹, qui mesurent une diminution de la température de la transformation q-m au refroidissement avec la taille de grains.

Stabilisation par les éléments d'alliage

La zircon peut être stabilisée dans ses phases quadratique et cubique par un alliage avec différents autres oxydes (dits stabilisants). L'étude de la stabilité des différentes phases en présence de stabilisants a mené à l'établissement de diagrammes de phases tels ceux compilés par le NIST et l'*American Ceramic Society*²⁰.

Cette stabilisation par des éléments d'alliage permet de préparer des pièces de zircons frittées à l'état quadratique à température ambiante²¹ (même si dans certains cas la phase monoclinique est la phase stable), donc d'éviter la fissuration qui a lieu au refroidissement lors de la transformation q-m dans la zircon pure. Nous nous focaliserons ici plutôt sur la stabilisation de la phase quadratique, qui est la plus désirable car elle permet d'atteindre les meilleures propriétés mécaniques (cf paragraphe A.1.a).

Alors que la stabilisation de la zircon pure est bien décrite comme un équilibre entre l'énergie chimique et l'énergie de surface, il reste à comprendre pourquoi quelques ions aliovalents sont des stabilisants efficaces, ce qui nous renseignera peut-être sur le rôle de l'eau dans le vieillissement de la zircon. Il est possible que la stabilisation soit une conséquence directe de la présence des lacunes d'oxygène introduites par les éléments d'alliages, plutôt que de la présence des éléments d'alliages eux-mêmes^{22,23}. Cette hypothèse n'a pu être testée qu'avec l'apparition d'ordinateurs permettant des calculs à grande échelle. Il a été montré par ces méthodes que la phase quadratique peut présenter une énergie inférieure à la phase monoclinique si elle contient des lacunes d'oxygène, et ce sans introduire d'ions aliovalents

dans la maille²⁴. Notons cependant que les lacunes d'oxygène ne sont vraisemblablement pas les seules responsables de la stabilisation de la phase quadratique : en effet, si c'était le cas un les diagrammes de phase pour différents stabilisants se retrouveraient dans un même diagramme lorsque tracés en fonction de la concentration de lacunes. Néanmoins, cette contribution à la stabilité permet d'expliquer le rôle de l'eau sur la transformation q-m: des espèces chimiques dérivées des molécules d'eau peuvent entrer dans la maille quadratique en annihilant les lacunes d'oxygènes, et donc déstabiliser la zirconite.

L'étude la plus systématique du rôle des différents stabilisants a été menée par Li et al. en Spectroscopie d'Absorption des Rayons X^{22,25,26}. Ces auteurs ont examiné l'effet de la valence (+III,+IV ou +V) et de la taille des cations stabilisants sur l'environnement local des ions zirconium. Le concept sous-jacent est qu'il existe une sorte de surpopulation d'oxygène autour des ions zirconium dans les phases quadratique et cubique. Il existe deux possibilités pour réduire cette surpopulation : soit introduire des lacunes d'oxygène, soit dilater le réseau cationique.

En présence de stabilisants trivalents (Y^{3+} , Gd^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}), des lacunes d'oxygène sont générées pour assurer la neutralité électrique. Dans le cas de cations de grande taille (Y^{3+} , Gd^{3+} , de tailles supérieures à celle des ions Zr^{4+}), les lacunes sont associées à des ions zirconium (deuxièmes voisins des ions dopants). Cette structure est confirmée par des études plus récentes en résonance magnétique nucléaire en utilisant l'yttrium 89 (^{89}Y)²⁷. Dans le cas de petits cations (Ga^{3+} , Fe^{3+}), chaque lacune d'oxygène est associée à deux cations dopants. Les deux configurations favorisent une coordination 7 des ions Zr (chaque ion Zr est entouré de 7 ions oxygène), et stabilisent ainsi la phase quadratique (voire cubique). La disponibilité différente des lacunes d'oxygène par rapports aux cations Zr^{4+} est responsable de la stabilisation plus efficace par les gros ions trivalents. Les gros ions tétravalents (principalement Ce^{4+}) quant à eux induisent une dilatation du réseau des cations, donc réduisent la surpopulation d'oxygène. Les gros ions trivalents sont ceux qui produisent la meilleure stabilité (à concentration équivalente) puisqu'ils induisent à la fois la présence de lacunes d'oxygène et la dilatation du réseau cationique. A titre de comparaison, 1.5% molaire d'yttrine donnent une stabilité équivalente à celle induite par 10mol% de cérine.

iii) La transformation quadratique – monoclinique

Une attention particulière doit être portée à la transformation de phase quadratique – monoclinique (q-m), puisque, on le verra plus tard, elle est responsable à la fois des bonnes propriétés mécaniques de la zirconite et de sa sensibilité au phénomène de vieillissement.

La transformation q-m dans la zirconite est de nature martensitique. Par définition, une telle transformation est « un changement de structure cristalline (...) athermique, sans diffusion, et qui met en jeu des mouvements simultanés et coopératifs des atomes sur une distance inférieure à un diamètre atomique, et qui résulte en un changement de forme macroscopique des régions transformées »²⁸. En conséquence de la nature displacive de cette transformation, il existe des correspondances cristallographiques entre la phase mère (quadratique) et la martensite (phase monoclinique), décrites par des directions de déformation (en cisaillement) et un plan d'habitats montrés schématiquement sur la figure 3.

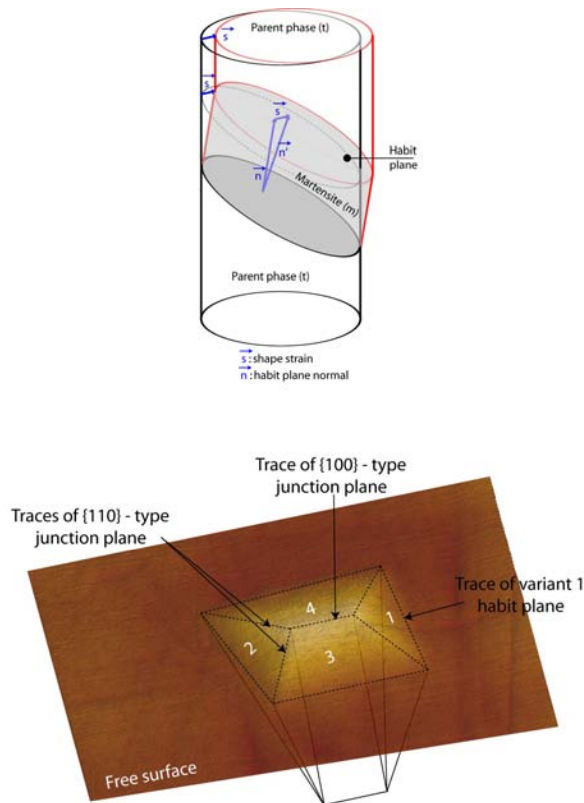


Figure 3 : description schématique de la transformation martensitique dans la zircone, avec la visualisation par AFM d'une zone transformée.

Dans la zircone pure, la transformation de la phase quadratique (P42/nmc) vers la phase monoclinique (P21/c) se produit à $\sim 950^\circ\text{C}$ (Ms) au refroidissement et est caractérisée en particulier par une déformation en cisaillement d'amplitude of $\sim 0,16$ et une dilatation volumique de l'ordre de 0,05. La transformation est réversible et se produit autour de 1150°C (As) au chauffage. Le tableau 2 résume les paramètres de la transformation²⁹.

Lange³⁰ (15) a été le premier à décrire la thermodynamique de la transformation q-m, en considérant le cas simple et idéal d'une particule sphérique incluse dans une matrice. Le changement de l'énergie libre totale (ΔG_{q-m}) dû à la transformation est alors décrit par l'équation 1 :

$$\Delta G_{q-m} = \Delta G_c + \Delta U_M + \Delta U_S \quad (1)$$

où ΔG_c (< 0 quand $T < T_0(q-m)$) est l'énergie libre chimique (dépendante de la température et de la composition), ΔU_M (> 0) est l'augmentation d'énergie mécanique (élastique) associée à la déformation de la particule transformée (dépendante de la matrice, de la taille et de la forme de la particule et de la présence de contraintes) et ΔU_S (> 0) l'augmentation d'énergie libre associée à la création de nouvelles surfaces (création de nouvelles interfaces particule – matrice et microfissuration).

En diminuant $|\Delta G_c|$ et en augmentant ΔU_M , l'addition d'oxydes stabilisants comme Y_2O_3 (dans la zircone Y-TZP) diminue la force motrice de la transformation q-m, et donc la température à laquelle elle se produit, comme le montre les diagrammes de phase $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ de la figure 2. Il est ainsi possible de retenir des particules de zircone quadratiques métastables dans des pièces denses à température ambiante, pour des taux d'yttrine supérieurs

à 2 % molaire. ΔU_M est directement lié au module d'élasticité de la matrice environnante : un module élevé de la matrice va augmenter ΔU_M , stabilisant la phase quadratique. ΔU_M est aussi influencé directement par la présence de contraintes (internes ou appliquées) : des contraintes de traction vont réduire ΔU_M , déstabilisant la phase quadratique.

Lattice correspondence	lattice invariant shear ^a	Magnitude of g	Habit plane normal ^b	Shape strain ^b	Shape strain amplitude	Shear component	Volume change
ABC 1	(011)[0 $\bar{1}$ 1]	0.0344	$\begin{bmatrix} -0.9537 \\ 0.0055 \\ 0.3005 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.0026 \\ 0.0028 \\ 0.1640 \end{bmatrix}$	0.1640	0.1556	0.0518
ABC 2	(011)[0 $\bar{1}$ 1]	0.0344	$\begin{bmatrix} 0.0915 \\ -0.0171 \\ -0.9956 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.1597 \\ -0.0007 \\ -0.0373 \end{bmatrix}$	0.1640	0.1556	0.0518
BCA 1	(110)[1 $\bar{1}$ 0]	0.0344	$\begin{bmatrix} 0.0034 \\ 0.3935 \\ -0.9193 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.0030 \\ 0.1751 \\ 0.0186 \end{bmatrix}$	0.1761	0.1683	0.0518
BCA 2	(110)[1 $\bar{1}$ 0]	0.0344	$\begin{bmatrix} -0.0168 \\ -0.9996 \\ -0.0241 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.0004 \\ -0.0558 \\ 0.1670 \end{bmatrix}$	0.1761	0.1683	0.0518
CAB 1	(101)[10 $\bar{1}$]	0.0027	$\begin{bmatrix} 0.3006 \\ -0.9537 \\ -0.0001 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.1640 \\ -0.0026 \\ -0.0002 \end{bmatrix}$	0.1640	0.1556	0.0518
CAB 2	(101)[10 $\bar{1}$]	0.0027	$\begin{bmatrix} -0.9958 \\ 0.0915 \\ 0.0003 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.0373 \\ 0.1597 \\ 0.0001 \end{bmatrix}$	0.1640	0.1556	0.0518

Input parameters: t-phase: $a_t=5.128$ Å, $c_t=5.224$ Å; m-phase: $a_m=5.203$ Å, $b_m=5.217$ Å, $c_m=5.388$ Å, $\beta_m=98.91^\circ$.

^a Expression in the lattice axis system of the tetragonal parent phase.

^b Expression in the orthonormal axis system bounded to the tetragonal lattice axis system.

Tableau 2 : paramètres cristallographiques de la transformation q-m

iv) Le renforcement par transformation de phase

Comme nous l'avons vu plus haut, la stabilisation par des éléments d'alliage permet d'obtenir à température ambiante des zircons composés de tout ou partie d'une phase quadratique métastable. Ces matériaux métastables offrent des ténacités très élevées, grâce à la transformation de phase q-m accompagnant les propagations de fissures. En effet, l'énergie requise pour propager une fissure dans un matériau contenant de la zirconne métastable est augmentée si la fissure tout ou partie des contraintes mécaniques sur les grains métastables et leur permet de se transformer en phase monoclinique. Ceci ne peut se passer que sous la température T_0 (q-m) (parfois aussi appelée Martensite Start, T_{Ms}). Deux descriptions

équivalente du renforcement offert par la transformation en fond de fissure (appelé renforcement par transformation de phase) ont été proposées, l'une en termes énergétiques, l'autre en terme de facteur d'intensité de contrainte. Seule cette dernière sera exposée ici, le lecteur pouvant se référer au livre de Green et al.³¹ pour plus de détails.

Le renforcement par transformation de phase trouve donc son origine dans la présence de contraintes de traction importantes au voisinage d'une fissure, et qui peuvent localement déstabiliser la phase quadratique, résultant dans la formation d'une zone transformée. McMeeking et Evans³² ont développé un modèle de ce phénomène dans les années 1980, dans lequel la transformation provoquée par la contrainte provoque la superposition d'un facteur d'intensité de contrainte d'écrantage K_{Ish} au K_I appliqué. Ceci signifie que le facteur d'intensité de contrainte réel en fond de fissure est plus bas que le facteur d'intensité de contrainte appliqué par les forces externes :

$$K_{I_{tip}} = K_I - K_{Ish} \quad (2)$$

Les modèles théoriques³² et les résultats expérimentaux³³ montrent que plus le facteur d'intensité de contrainte appliqué est grand, plus la zone transformée est large, et plus l'écrantage est important, ce qui mène à l'équation bien connue (3) :

$$K_{Ish} = C_{sh} K_I \quad (3a)$$

avec :

$$C_{sh} = \frac{E(1+\nu)}{\sigma_m^c(1-\nu)} V_f e^T \frac{0.214\sqrt{3}}{12\pi} \quad (3b)$$

où E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson, V_f est la fraction volumique de particules transformables, e^T est la dilatation associée à la transformation d'une particule, et σ_m^c est la contrainte locale critique provoquant la transformation q-m.

On le voit, la capacité au renforcement par transformation de phase d'une zircone donnée dépend directement de σ_m^c , qui a son tour dépend de la différence entre la température de test et la température T_0 (q-m) de la phase transformable considérée : plus la température de test est loin de T_0 (q-m), plus σ_m^c sera petite, et plus le renforcement par transformation de phase sera efficace.

Le renforcement obtenu est illustré par la figure 4, qui résume la ténacité de différentes zircons¹¹. Les ténacités des zircons monoclinique et cubiques, similaires à celles du verre à vitre, montrent l'effet de renforcement obtenu grâce à la transformation de phase q-m. La ténacité décroît à mesure que le taux d'yttrium augmente. Il est possible d'expliquer ceci à l'aide des diagrammes de phase métastables vus précédemment (figure 2) : si nous supposons le frittage court et la zircone homogène, la ligne T_0 (q-m) décroît quand le taux d'yttrium augmente ; ceci correspond à une différence entre T_0 et la température ambiante plus faible, et donc à une force motrice pour la transformation plus faible, donc à moins de transformation lors de la propagation de fissure, donc à un renforcement plus faible. Si au contraire nous supposons le frittage suffisamment long, la microstructure se décomposera à haute température en une phase cubique riche en yttrium et une phase quadratique pauvre en yttrium, dont les compositions respectives sont indépendantes de la teneur en yttrium globale ; en revanche, plus la teneur globale en yttrium sera grande, plus le mélange de phase sera riche en phase cubique et pauvre en phase quadratique, et donc moins le renforcement par

transformation de phase sera efficace. Donc, quel que soit le traitement thermique, une plus grande teneur en yttrium correspond à un renforcement plus faible.

Le diagramme de phase métastable nous permet de prédire également que le renforcement par transformation de phase ne peut opérer qu'à basse température, sous la ligne T_0 (q-m), et qu'il sera obligatoirement inopérant lorsque la phase quadratique est stable.

Ces différentes raisons font préférer les zircons contenant environ 3% molaires d'yttrine (3Y-TZP), suffisamment instables pour se transformer sous contrainte, mais suffisamment métastables pour éviter la transformation spontanée au refroidissement.

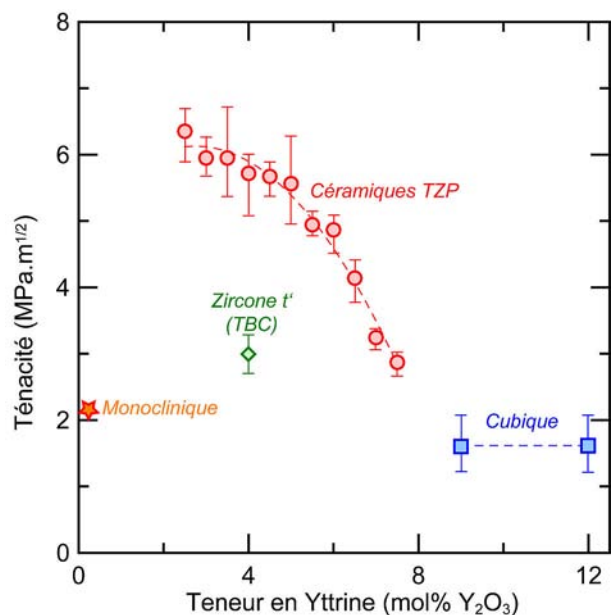


Figure 4 : ténacité des différentes zircons.

A.1.b) Utilisations de la zircone en orthopédie

Introduite dans les années 1980 en orthopédie, notamment pour réaliser des têtes de prothèses totales de hanche, la zircone a d'abord été perçue comme un matériau miracle. En effet ses propriétés mécaniques supérieures à celles de l'alumine (seule autre céramique orthopédique) rendaient possible l'adoption de nouvelles prothèses plus petites et étaient censées améliorer la fiabilité des implants. Ce succès s'est confirmé jusqu'à l'année 2001, quand environ 400 prothèses en zircone provenant de 2 lots de têtes Prozyr® (leader mondial) ont cassé *in vivo* moins de deux ans après leur implantation (alors que la durée de vie moyenne d'une prothèse approche les 15 ans). Nous analysons ici dans un premier temps les retours cliniques « ordinaires », avant de nous focaliser sur les ruptures en série de 2001 et d'analyser leur origine.

i) Retours cliniques, généralités

Les études cliniques menées par différents auteurs mènent souvent à des résultats contradictoires. Une étude comparative entre des têtes en zircone, en alumine et en acier, frottant contre des cupules en polyéthylène, menée par Hernigou et al.³⁴, a permis d'expliquer ces différences. Elle montre un bon comportement des têtes en zircons (comparable aux têtes en alumine et un peu meilleures que les têtes métalliques) jusqu'à 5 ans après l'implantation. Au-delà, et surtout après 8 ans, le comportement des têtes en zircone se dégrade fortement : on note une augmentation importante du taux d'usure de la cupule en polyéthylène, alors que l'usure des cupules frottant contre les têtes en alumine reste faible (figure 5). Sur 40 prothèses posées avec une tête en zircone, trois ont fait l'objet de reprise. Elles montrent un

vieillessement important, probablement responsable de la dégradation de la rugosité (le Ra passe de 5 nm à 50 nm, mais reste meilleur que celui des têtes en acier, ~70 nm) et de la sphéricité (on note en effet l'apparition d'ondulations de la surface, *a priori* inexistantes sur les têtes originales). De plus, des arrachements de grains apparaissent dans les zones frottantes. Enfin, dans un cas le polyéthylène a subi une élévation de température importante qui pourrait être due au fait que la zircone, très bon isolant thermique, n'évacue pas la chaleur créée lors du frottement (certains auteurs ont d'ailleurs montré une augmentation considérable de la température aux alentours d'une prothèse en zircone^{35,36}).

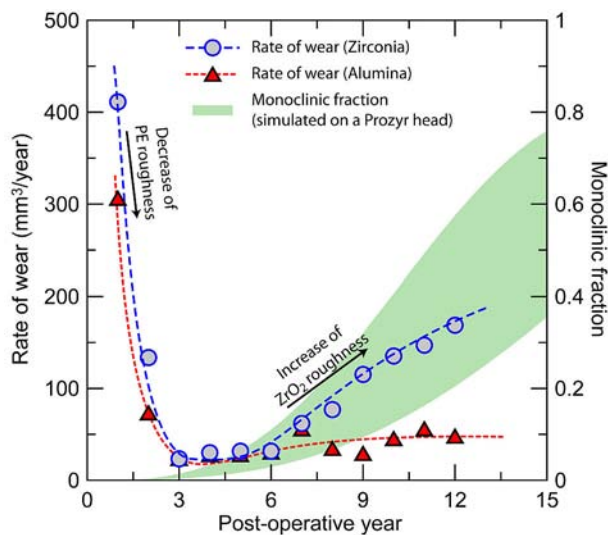


Figure 5 : comportement face à l'usure des têtes de prothèse en alumine et en zircone, d'après Hernigou.

Cette rugosité plus importante dans les zones frottantes se retrouve dans plusieurs études, dont celle de Haraguchi³⁷ qui, contrairement à Hernigou, trouve sur les têtes en zircone explantées une répartition homogène de la phase monoclinique à la surface.

Nous avons également pu observer deux têtes explantées en zircone^{38,39}, aimablement fournies par le Pr. Laurent Sedel. Nos observations confirment l'augmentation de la rugosité des têtes, dans les zones frottantes (par soulèvements de la surface à cause du vieillissement, et par arrachement de grains, figures 6a et 6b), mais aussi – dans une moindre mesure – dans les zones non frottantes. Les ondulations de surfaces notées par Hernigou sont également présentes (figure 6c). En revanche, la distribution spatiale de la phase monoclinique est dépendante de la tête. Sur la première tête observée, la phase monoclinique est distribuée de façon homogène. Sur la seconde (retirée après 14 ans en raison de douleurs suite à une importante ostéolyse), la phase monoclinique est surtout présente au pôle et sur un côté de la tête, probablement la surface frottante (figure 6d). Malgré la quantité importante de phase monoclinique en surface de cette tête (jusqu'à 80%), la force à rupture après ces 14 ans in vivo n'est pas diminuée : elle se monte à 80 kN (la norme impose une moyenne sur 7 têtes de 40 kN, avec aucune tête en dessous de 25 kN). Ceci montre que le vieillissement, lorsqu'il ne se produit que sur les surfaces frottantes, ne diminue pas la résistance à la rupture. Il n'est donc vraiment gênant que pour les propriétés d'usure, ce qui constitue en soit un problème majeur.

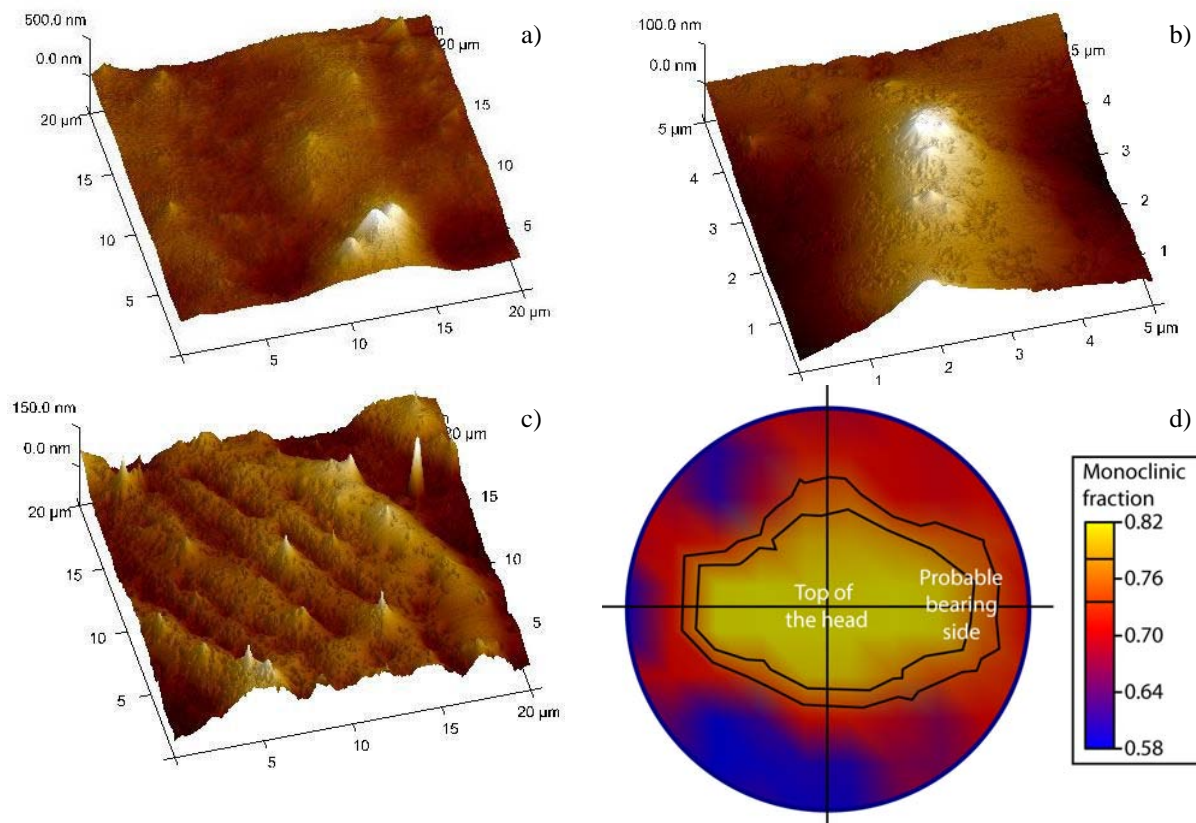


Figure 6 : surface d'une tête en zircone explantée. a) : germination – croissance de phase monoclinique ; b) : arrachement de grains ; c) : ondulations de la surface ; d) : carte du taux de phase monoclinique sur la tête.

ii) Un évènement négatif majeur : les têtes Prozyr® TH

Introduction

Les causes des ruptures des têtes de prothèse *Prozyr*® TH sont à rechercher dans des facteurs à la fois d'ordre scientifique et industriel. Les ruptures ont fait suite à un changement dans le procédé de frittage des têtes (passage d'un four batch à un four tunnel), qui a entraîné un changement dans le cycle thermique de frittage. Ceci a résulté en une densification incomplète des têtes, provoquant un vieillissement accéléré en présence des fluides biologiques, et leur rupture prématurée. Mais ceci n'est que le mécanisme de rupture, la partie visible de l'iceberg : le frittage par four tunnel aurait très bien pu donner des prothèses d'excellente qualité. Force est de conclure, a posteriori, que le changement était mal maîtrisé. Le four tunnel, en permettant d'augmenter la production, permettait de faire face à la demande forte pour les têtes en zircone. Les aspects mercantiles ont-ils donc pris le pas sur les aspects scientifiques (mise au point du procédé) et sécuritaires ? Probablement pas. En effet, directement après production, les prothèses cassées passaient toutes, sans exception, tous les tests exigés par la norme ISO 13356, et également les tests encore plus sévères imposés par le fabricant des têtes. Le fabricant était donc convaincu de la qualité des têtes. La deuxième cause des ruptures de 2001 est donc à rechercher dans les insuffisances des normes et des tests internes, pas suffisamment discriminants.

Mais ces insuffisances ne sont naturellement pas voulues. Elles résultent simplement du manque de connaissances scientifiques disponibles à l'époque où les tests ont été établis. Ce qui tendrait à montrer que la zircone a été introduite en orthopédie sur la base de connaissances incomplètes de ses propriétés. Les résultats obtenus depuis prouvent au moins

deux choses : la zirconie présente des mécanismes de dégradation spécifiques dont il faut tenir compte, et du fait de ces mécanismes le succès clinique est plus que discuté. De plus, si la zirconie n'est pratiquement plus utilisée en orthopédie, la demande est de plus en plus forte dans le domaine des prothèses dentaires, sans qu'il y ait véritablement de prise de conscience des mécanismes de dégradation spécifiques au matériau.

Mécanisme de rupture des têtes Prozyr®

Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer les ruptures en série des têtes Prozyr® en 2001: incompatibilité de la fixation avec le cône métallique⁴⁰, propriétés mécaniques insuffisantes, manipulations peu délicates lors de la pose⁴¹... Un examen approfondi du procédé de fabrication et des données publiées sur les têtes explantées permet de faire le tri parmi ces hypothèses.

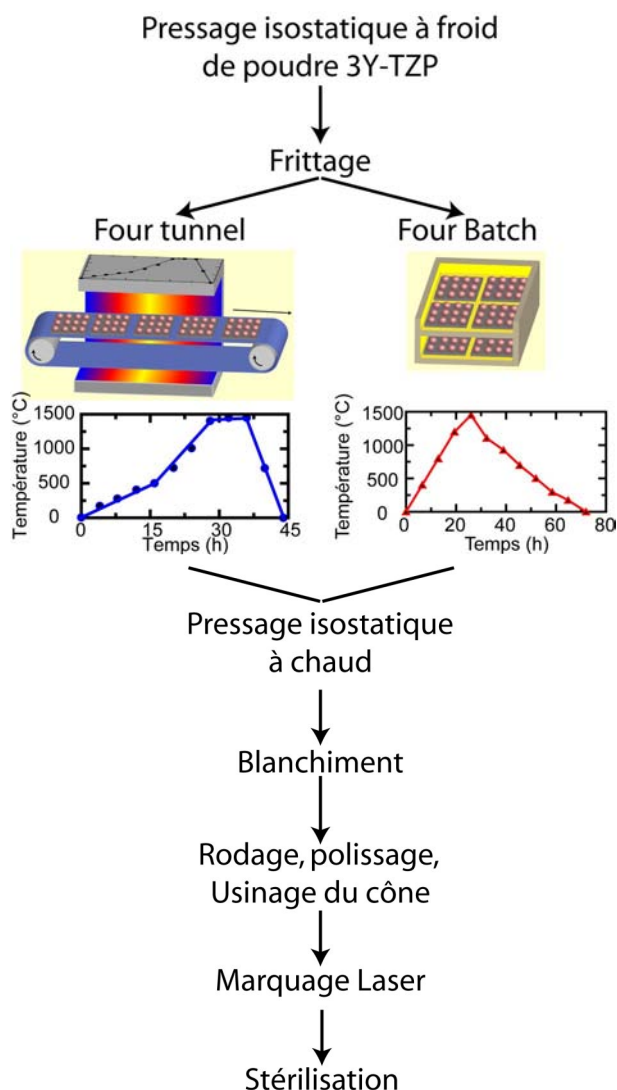


Figure 7 : synopsis de l'élaboration de têtes de prothèses de hanche en zirconie 3Y-TZP, montrant en particulier les cycles thermiques différents utilisés lors du frittage « batch » et du frittage « tunnel ». Cycles de frittages tirés de Masonis et al.⁴²

Les têtes de prothèses de hanche Prozyr® étaient élaborées suivant les étapes présentées sur la figure 7. Pour résumer, la zirconie stabilisée à l'yttrium était mise en forme par pressage isostatique de poudre atomisée (sous forme de granules de 50 à 100µm de diamètres). Suivait une étape de frittage naturel. Les premières têtes étaient frittées dans un four batch au gaz, avec une rampe de montée régulière jusqu'à 1500°C en un peu plus de 25h, puis un refroidissement jusqu'à température ambiante en un peu plus de 40 heures. Les dernières générations de têtes ont été frittées dans un four tunnel, les têtes subissant un cycle thermique

différent : montée à 500°C en 15h, puis plus rapidement jusqu'à 1450°C (en environ 13h), pallier de 15h à 1450°C, puis descente jusqu'à température ambiante en 15h. Chaque tête restait donc moins longtemps dans le four tunnel (environ 45h contre plus de 70h). Ceci donnait donc l'avantage d'un temps de production un peu moindre. Mais surtout, le four tunnel permettait une production continue, impossible avec le frittage par lots. Après l'étape de frittage, la densification était complétée par un pressage isostatique à chaud (HIP : 1450°C, 2000 bars) ayant pour but de fermer les porosités encore existantes après frittage. Le HIP s'effectuant en atmosphère d'argon, il entraînait un noircissement des têtes (dû à une sous-stoechiométrie en oxygène) qui rendait nécessaire un troisième traitement thermique, dit de blanchiment, sous air et à 1200°C. Suivaient des étapes de rodage (pour obtenir des têtes parfaitement sphériques), polissage (pour obtenir une rugosité très faible : Ra de l'ordre de 2 à 3 nm), usinage du cône morse, marquage laser et stérilisation.

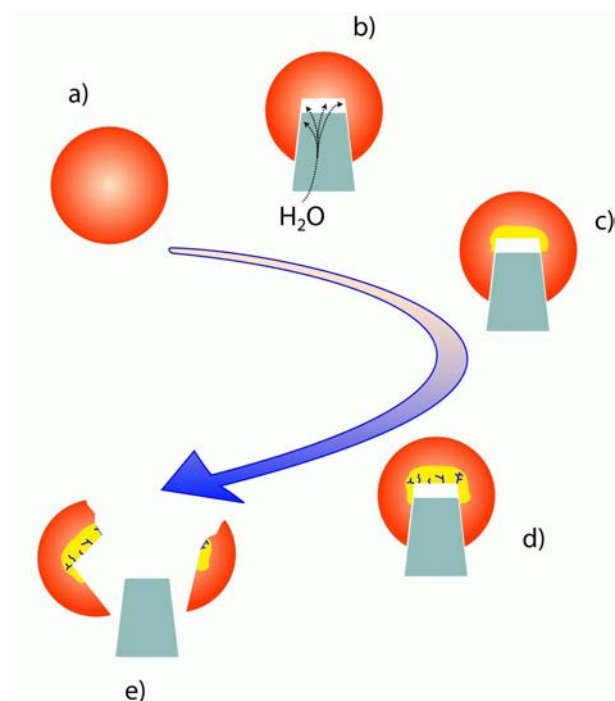


Figure 8 : Schéma présentant la rupture des têtes défectueuses : a) après pressage, frittage et pressage isostatique à chaud, la tête présente un gradient de porosité ; b) après usinage, la partie poreuse – interne – peut entrer en contact avec l'eau ; c) il s'ensuit un vieillissement accéléré ; d) des microfissures apparaissent et grandissent dans la zone vieillie ; e) elles entraînent la rupture de la tête.

La différence principale entre les résultats du frittage batch et ceux du frittage tunnel sur les têtes défectueuses réside dans la densité des têtes juste après frittage^{43,44}. En effet, les têtes frittées dans un four batch possèdent une densité très légèrement supérieure (de l'ordre de 6) à celles frittées en four tunnel. Une densité de 6 est en soit insuffisante. La porosité est donc fermée lors de l'étape de pressage isostatique à chaud, après laquelle la densité est pour toutes les têtes – *bonnes* ou *mauvaises* (ayant cassé en service) – supérieure à 6,08 (norme imposée par le fabricant, voir tableau 3⁴⁵), soit largement supérieure à la valeur alors imposée par la norme ($d=6$). En apparence les *bonnes* et *mauvaises* têtes sont donc identiques sur ce point. Le problème vient du fait que les têtes défectueuses présentent un gradient de porosité : elles sont totalement denses en surface, et plus poreuses à cœur, de telle sorte que la porosité résiduelle à cœur est indétectable par les méthodes classiques (ressuage ou pesée par exemple) (fig. 8-a)). Lors de l'usinage du cône morse dans les têtes défectueuses, la surface poreuse est mise à nu. Après implantation, la zone poreuse est donc en contact avec l'eau présente dans le corps humain (fig. 8-b)), et subit donc un vieillissement plus rapide et plus catastrophique que les zones parfaitement denses (fig. 8-c)). La zone vieillie se microfissure ((fig. 8-d)), créant des défauts qui grandissent au cours du temps du fait du vieillissement. Lorsque les défauts atteignent une taille suffisante, le facteur d'intensité de contrainte devient supérieur au seuil

de propagation K_{I0} , et leur croissance par propagation lente devient possible³³ (auquel cas la rupture peut intervenir en quelques jours). Ils peuvent également provoquer une rupture catastrophique à la suite d'un choc (fig.8-e).

Ce scénario est d'autant plus radical que la zone microfissurée et vieillie est située dans la zone où les contraintes de traction sont les plus fortes⁴⁶ (fig. 9). Contrairement à Piconi et al.⁴⁴ – qui présentent le vieillissement comme ayant peu d'influence sur la rupture des têtes, l'effet principal provenant des défauts dus à la porosité résiduelle à cœur – nous pensons que le vieillissement est primordial. En effet, la porosité résiduelle en elle-même est très fine, pas suffisamment grossière pour donner lieu à propagation lente des fissures. Par contre elle est localisée principalement entre les granules d'atomisation. Elle dessine donc un chemin que les molécules d'eau peuvent emprunter pour accéder en profondeur du matériau. Ceci provoque un vieillissement localisé entre les granules, et c'est l'augmentation de volume due au vieillissement (~5%) qui provoque en premier lieu la fissuration du matériau⁶. La propagation lente des fissures n'intervient qu'une fois que les défauts sont suffisamment grands.

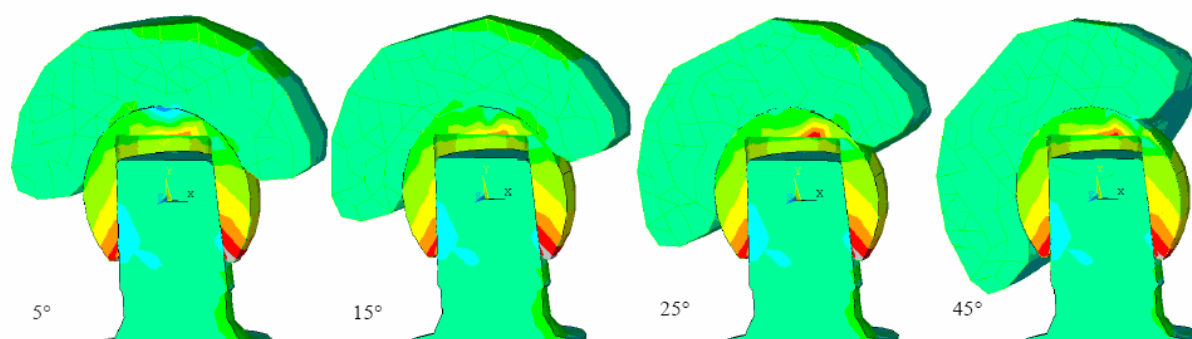


Figure 9 : contraintes simulées par éléments finis dans une tête de prothèse de hanche (les zones rouges correspondent aux contraintes de traction maximales, les bleues aux contraintes de compression maximales).⁴⁶

Insuffisances des normes et des tests.

Nous l'avons vu, toutes les têtes respectaient la norme ISO 13356, et mieux encore les tests plus sévères imposés par le fabricant (tableau 3). Force est donc de constater que ces tests n'étaient pas assez discriminants. Prenons pour exemple les paramètres influençant le vieillissement présents dans la norme : la taille de grains et la densité. La norme imposait une taille de grains inférieure à $0,6 \mu\text{m}$. Or il est connu depuis 20 ans qu'une zircone présentant une telle taille de grain est très sensible au vieillissement⁴⁷. La littérature établissait à la fin des années 80 une taille de grain critique pour la 3Y-TZP (en dessous de laquelle le vieillissement n'a pas lieu) de l'ordre de $0,3\mu\text{m}$ ⁴⁸. On sait d'ailleurs aujourd'hui que même des zircons avec des tailles de grain de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ vieillissent⁴⁹. Imposer une taille de grains inférieure à $0,6 \mu\text{m}$ (ou $0,5\mu\text{m}$ dans le cas du fabricant) est loin d'être suffisant pour supprimer le vieillissement.

Une densité de 6 correspond à une porosité résiduelle de 1,6 % volumique. C'est certes *a priori* assez pour assurer des propriétés mécaniques suffisantes. Mais cela peut masquer facilement quelques gros défauts dans une céramique parfaite (cas très néfaste aussi bien pour les propriétés mécaniques que pour le vieillissement), d'autant plus que ces gros défauts pourront difficilement être repérés par les tests mécaniques de rupture en flexion (à cause de la taille des éprouvettes, très inférieure à celle des têtes). Le test d'épreuve subit par 100% des têtes pourra éventuellement révéler les plus gros, mais pas les défauts sous-critiques susceptibles de grandir d'abord par vieillissement.

	ISO 13356	Têtes Prozyr®	Têtes Metoxit
Composition chimique			
ZrO ₂ + HfO ₂	> 94,5%	> 93,9%	> 64,65%
HfO ₂	≤ 5%	< 2%	< 2%
Y ₂ O ₃	4,95 ± 0,45%	5,1 ± 0,25%	5,3%
Al ₂ O ₃	< 0,5%	< 0,5%	< 0,005%
Autres	< 0,5%	< 0,5%	< 0,03%
Paramètres Matériaux			
Masse volumique	≥ 6 g.cm ⁻³	> 6,08 g.cm ⁻³	> 6,08 g.cm ⁻³
Porosité		0	0
Taille moyenne des grains	≤ 0,6μm	< 0,5μm	< 0,5μm
% phase monoclinique		< 1% vol.	< 5% vol.
Résistance Mécanique			
en flexion	≥ 800 MPa	> 1500 MPa	
en flexion biaxiale	≥ 500 MPa	> 600 MPa	890 MPa
Dimensions / usinage			
Tolérance sur la sphéricité	10 μm	1 μm	0,1 μm
Tolérance sur le diamètre		-20 / -40 μm	-10 / -20 μm
Rugosités			
Ra	0,02 μm	< 5 nm	5 nm
Rp		< 30 nm	20 nm
Rv		> -35 nm	

Tableau 3 : caractéristiques exigées des têtes en zircon par la norme ISO et les différents fabricants (d'après⁴⁵)

La densité de 6,08 imposée par le fabricant correspond à une porosité globale de 3%, apparemment très faible. Cependant, à la lumière des observations de l'équipe de Maccauro et Piconi^{43,44}, ceci peut correspondre à des têtes très poreuses en volume. En effet, cette équipe a noté la présence d'une zone poreuse à l'intérieure des têtes cassées. Un modèle cœur-écorce, avec un cœur poreux et une écorce dense, peut donner une idée approchée de la structure de ces têtes (figure 10a).

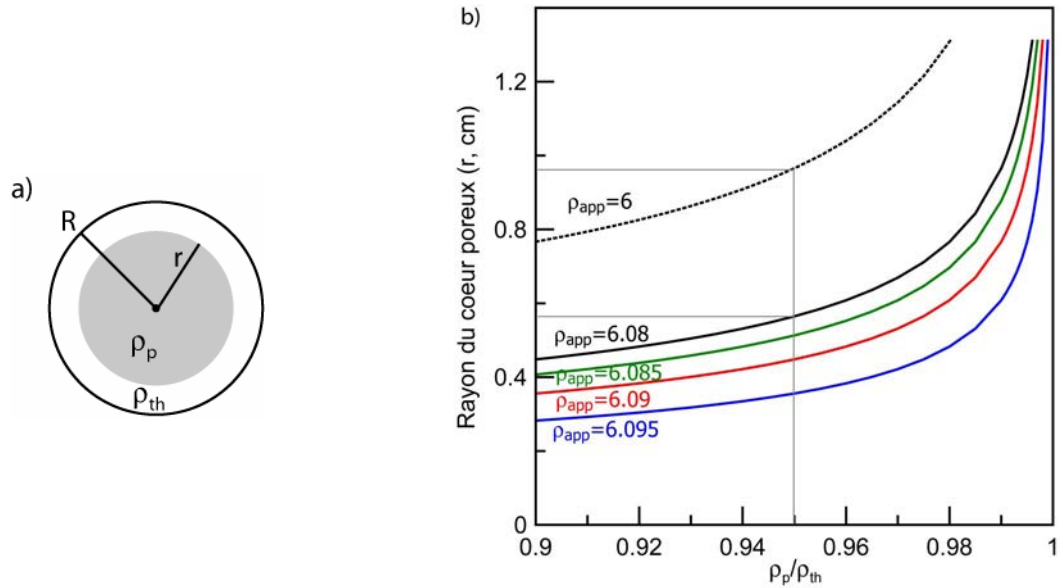


Figure 10 : a) modèle cœur-écorce de la tête utilisé pour le calcul de la densité du cœur poreux au centre de la tête ; b) rayon du cœur poreux interne en fonction de sa densité relative, pour différentes densités apparentes de la tête (pour une tête de diamètre 28 mm, soit $R = 14$ mm).

Nommons R le rayon de la tête, et r le rayon du cœur poreux. Si ρ_{th} , ρ_p et ρ_{app} correspondent respectivement aux densités théorique de la 3Y-TZP (6,1), densité du cœur poreux et densité apparente de la tête, un simple calcul géométrique nous montre que le rayon du cœur est donné par l'équation (4) :

$$r = R \left(\frac{\rho_{app}/\rho_{th} - 1}{\rho_p/\rho_{th} - 1} \right)^{1/3} \quad (4)$$

L'abaque montrée sur la figure 10b (calculée pour une tête de 28 mm de diamètre) signifie par exemple que lorsque la densité apparente est de 6 (valeur exigée par la norme), il peut rester un cœur poreux de près de 2 cm de diamètre et de seulement 95% de la densité théorique (il sera de 1,4 cm de diamètre pour une densité apparente de 6,08). En fonction de la géométrie des prothèses (diamètre et profondeur du cône), cette zone n'est pas toujours totalement enlevée lors de l'usinage du cône, et une porosité de 5%, qui plus est localisée autour des granules, est largement suffisante pour offrir à l'eau un chemin percolant. En effet, on peut effectuer le même genre de calcul autour des granules. Considérons un granule de diamètre D , avec un noyau dense de diamètre d , et calculons la densité de la couronne poreuse du granule ρ_c pour obtenir une densité globale de ρ_p (soit la densité du cœur poreux de la tête). On obtient l'équation 5 :

$$\frac{\rho_c}{\rho_{th}} = \frac{D^3 (\rho_p/\rho_{th}) - d^3}{D^3 - d^3} \quad (5)$$

En considérant $D=40 \mu\text{m}$ ⁴⁴, la figure 11 montre l'abaque obtenu par cette équation pour différentes valeurs du diamètre du noyau (d compris entre 35 et 39 μm).

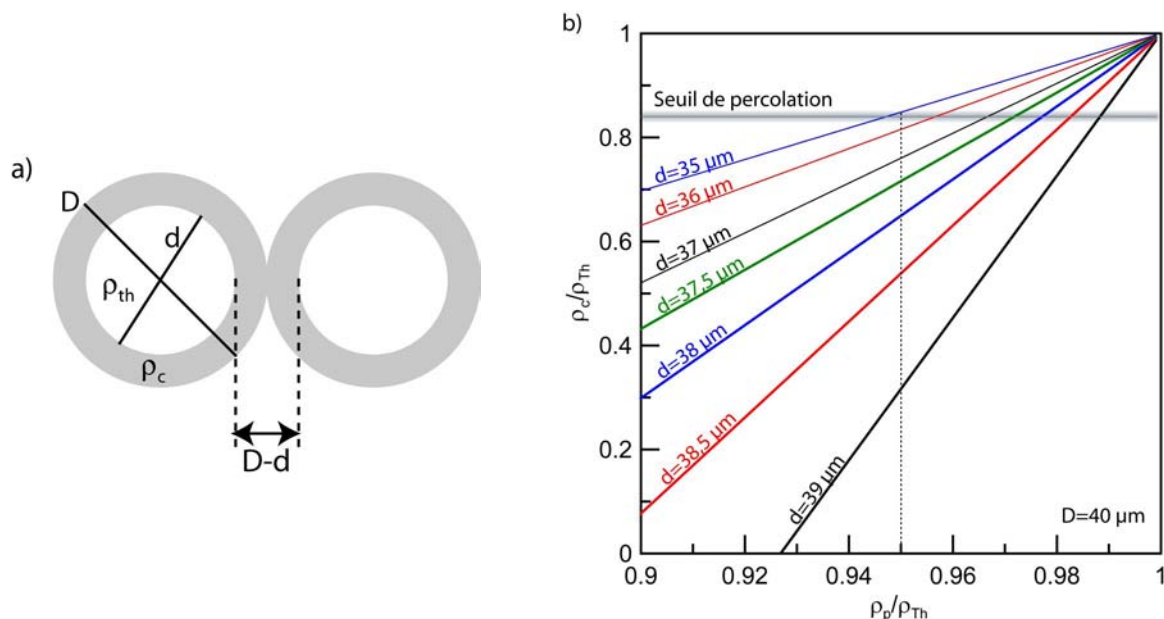


Figure 11 : a) modèle noyau-couronne d'un granule utilisé pour le calcul de la densité de la couronne poreuse autour des granules ; b) densité relative de la couronne poreuse autour des granules en fonction de la densité du cœur poreux au centre de la tête, pour différentes tailles de noyau dense au centre des granules (de 35 à 39 μm), pour un granule de 40 μm de diamètre.

En reprenant l'exemple précédent (densité apparente de 6,08, pour un cœur poreux de 1,4 cm de diamètre et de densité relative $\rho_p / \rho_{th} = 0,95$), on peut voir que la porosité passe sous le seuil de percolation (16% volumique) uniquement si l'épaisseur de la couronne poreuse entre deux granules ($D-d$) est supérieure à 2,5 μm . Pour les valeurs inférieures, la porosité est confinée dans une zone si petite qu'elle est interconnectée. Or une analyse des micrographies publiées par Piconi⁴⁴ montre que l'épaisseur de la couronne poreuse entre deux granules est souvent très inférieure à 5 μm , ce qui tendrait à montrer que la porosité entre les granules est en général percolante ou très proche du seuil de percolation, donc peut permettre un accès de l'eau en profondeur dans la zone poreuse. Il est donc possible que le vieillissement se produise en volume, générant une augmentation du nombre de microfissures entre les granules ; il ne reste alors plus qu'à découper le cœur poreux « suivant les pointillés » pour que la rupture se produise.

On voit donc qu'une norme apparemment restrictive était en fait insuffisante, et que même les tests du fabricant censés garantir une qualité parfaite des têtes ne mettaient pas à l'abri de défauts localisés ni de ruptures imprévues.

Validation expérimentale du mécanisme proposé

Le mécanisme présenté plus haut repose en grande partie sur l'analyse de la littérature. Il est donc important d'en présenter une validation expérimentale. Notamment, l'effet de la porosité sur le vieillissement doit être vérifié. C'est ce que nous avons fait en établissant des cinétiques de vieillissement plusieurs zircons presque identiques mises en forme par pressage : même poudre (Tosoh TZ3Y-S, atomisée), même cycle de frittage (1450°C, 5h, rampes de 5°C/min.) donc même taille de grains (0,6 μm). La seule différence vient du pressage : des cycles de pressage uniaxial à des pressions comprises entre 4 et 20 MPa suivis ou non d'un pressage isostatique à froid à 200MPa ont permis d'obtenir des masses volumiques comprises entre 5,46 et 6,09 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Ceci reproduit le procédé utilisé pour les têtes Prozyr®, et donc reproduit

également (en les accentuant) les défauts de pressage à cœur des têtes. Trois zircons de densités différentes ($6,09$, $5,88$ et $5,46$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, soit respectivement $99,8$, $96,4$ et $90,8\%$ de la densité théorique) ont été choisies parmi celles-ci, polies à la pâte diamantée (jusqu'à des grains de $1\ \mu\text{m}$), puis recuites 30 minutes à 1250°C pour relaxer les éventuelles contraintes résiduelles. La figure 12 montre les cinétiques de vieillissement à 134°C en autoclave pour ces zircons, mesurées par diffraction des rayons X. Elle ne met en évidence aucune différence de comportement entre les trois nuances.

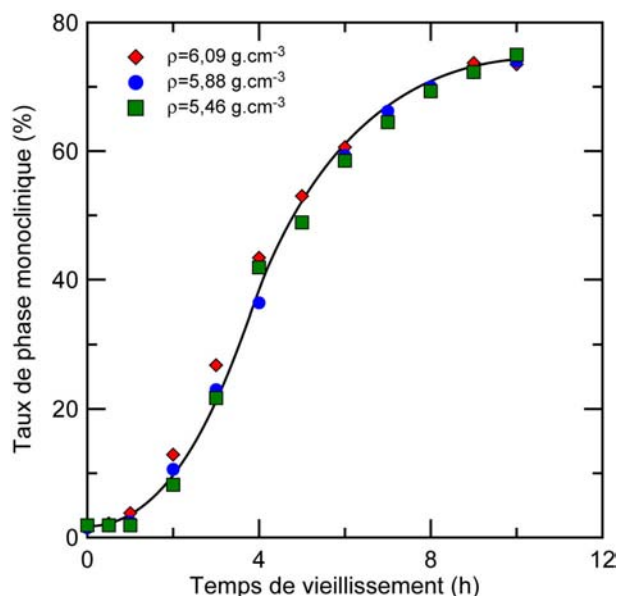


Figure 12 : cinétiques de vieillissement à 134°C de zircons 3Y-TZP avec différentes densités, mesurées par diffraction des rayons X.

Par contre, il faut garder en mémoire que les rayons X utilisés pour l'analyse par diffraction ne pénètrent, pour la zirconie, que sur une profondeur d'environ $5\ \mu\text{m}$. Une observation de sections transverses des échantillons est donc indispensable pour détecter d'éventuels changements en volume. Ceci est montré sur la figure 13. Cette figure permet de distinguer deux comportements différents : alors que à la surface de la zirconie dense (fig. 13a), une couche d'épaisseur se développe tout en laissant intact le cœur du matériau, les défauts présents à la surface de la zirconie la moins dense (fig. 13b et 13c) permettent l'accès d'eau au cœur du matériau, et donc une transformation localement plus profonde. Par contre, la couche de phase monoclinique développée sur les zones sans défauts n'est pas plus épaisse, ce qui explique qu'aucune différence ne soit visible en diffraction X.

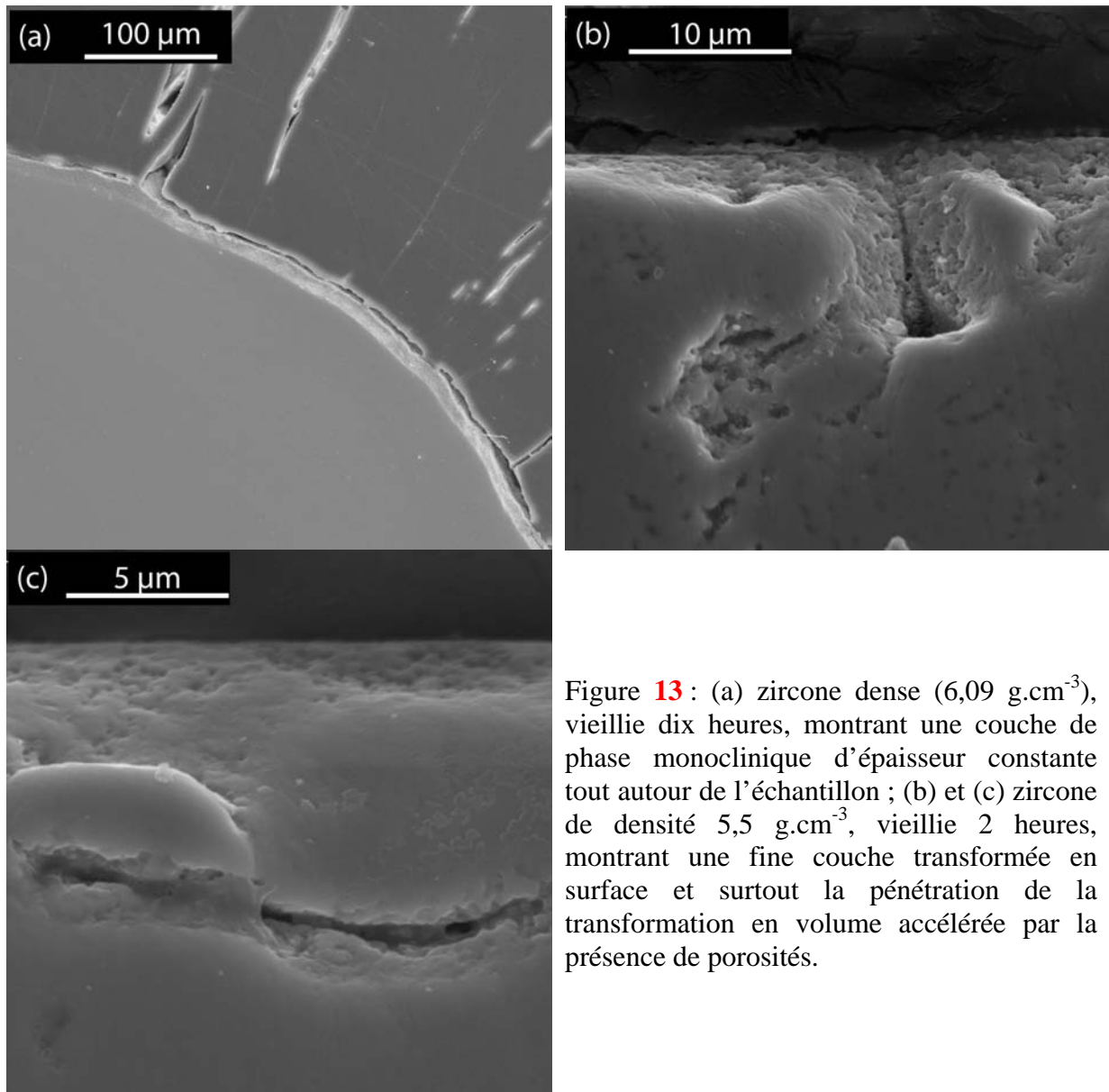


Figure 13 : (a) zircone dense ($6,09 \text{ g.cm}^{-3}$), vieillie dix heures, montrant une couche de phase monoclinique d'épaisseur constante tout autour de l'échantillon ; (b) et (c) zircone de densité $5,5 \text{ g.cm}^{-3}$, vieillie 2 heures, montrant une fine couche transformée en surface et surtout la pénétration de la transformation en volume accélérée par la présence de porosités.

L'observation d'un échantillon présentant un gradient de densité met ceci en lumière d'une manière encore plus flagrante (figure 14a). Après frittage, cet échantillon, mis en forme par pressage uniaxial, est dense dans les coins et poreux à cœur, là où les granules sont mal compactées. Après vieillissement de 10 heures à 134°C , une couche monoclinique d'épaisseur constante ($\sim 15 \mu\text{m}$) se forme sur toute la surface. On devrait dire, sur toutes les surfaces. En effet, la surface extérieure est bien évidemment vieillie (fig. 14b et 14c). Mais le vieillissement affecte aussi la surface des défauts, qu'ils communiquent avec la surface comme c'est le cas sur la figure 13c, ou bien qu'ils en soient apparemment isolés (fig. 14c), ce qui met au passage en évidence le rôle de la diffusion de l'eau dans le vieillissement. Qui plus est, la zone poreuse de l'échantillon est affectée de manière dramatique. Ici les granules se sont densifiées complètement, mais elles sont séparées par des zones micro-poreuses, qui vieillissent exagérément vite (c'est visible sur la figure 14d, où la cohésion des granules entre elles est suffisante pour assurer la tenue mécanique des échantillons). Au centre de l'échantillon, là où les zones intergranulaires sont les plus poreuses, le vieillissement est suffisant pour provoquer une désintégration complète de l'échantillon (figure 14e) sans même l'intervention de contraintes mécaniques extérieures.

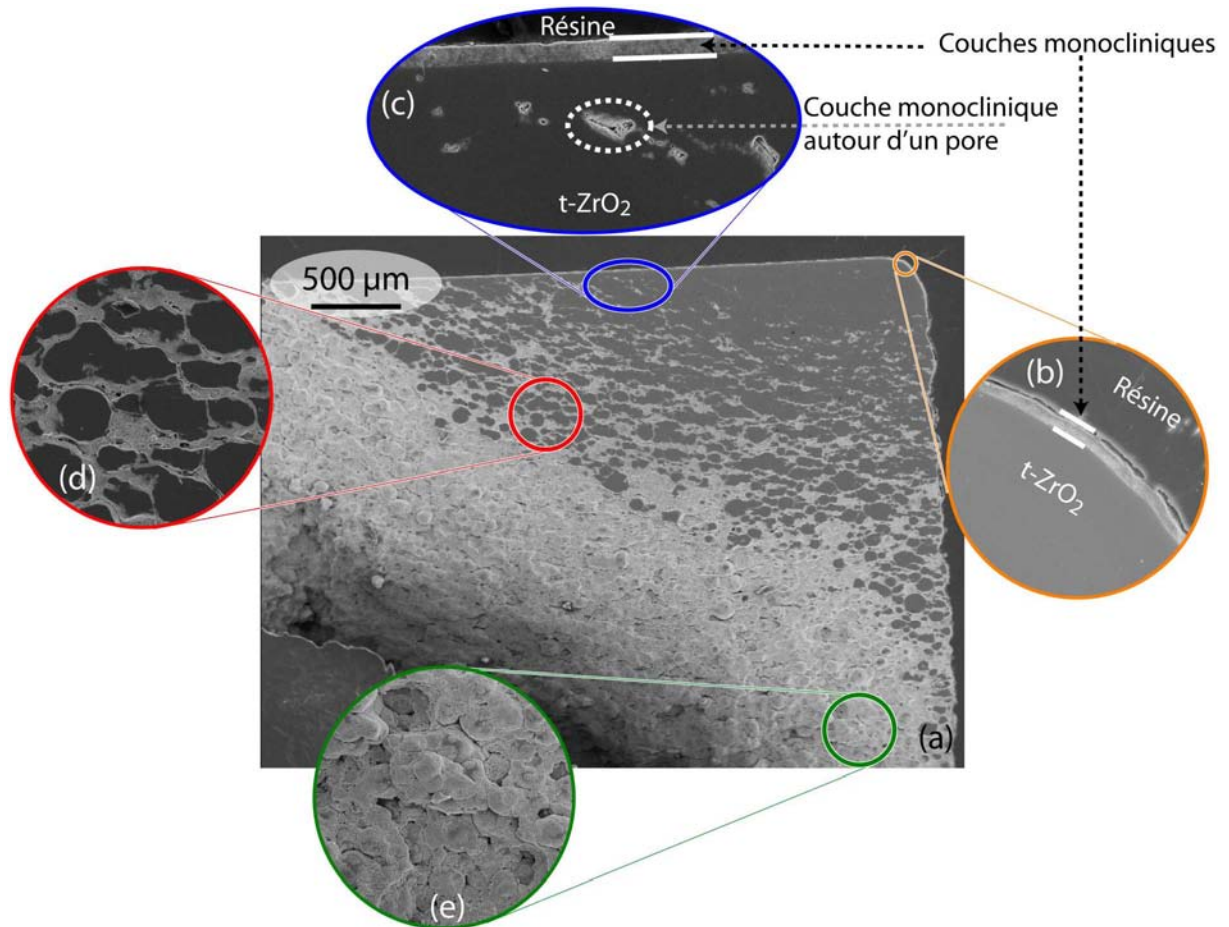


Figure 14 : (a) vue générale en section transverse d'un échantillon de 3Y-TZP présentant un gradient de porosité, après 10h de vieillissement accéléré à 134°C. (b) à (e) détails de zones de moins en moins dense, montrant le vieillissement de plus en plus sévère à mesure que la densité diminue.

En allant plus loin, il faut noter que même un échantillon présentant une bonne densité est susceptible de vieillir à cœur : il suffit de la présence d'une seule fissure pour que l'eau y accède facilement (figure 15).

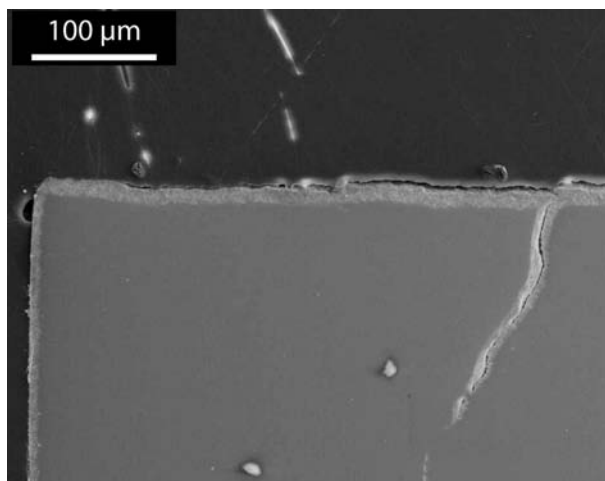


Figure 15 : vieillissement autour d'une fissure dans un échantillon dense. Notons que le vieillissement se produit ici jusqu'à plus de 200μm sous la surface.

Les enseignements du « cas Prozyr® »

Les efforts de recherche préalables aux ruptures ont porté sur deux aspects principaux de la durabilité de la zircone : la propagation lente des fissures et le vieillissement.

De nombreux travaux ont permis d'établir les courbes donnant la vitesse de propagation des fissures en fonction du facteur d'intensité de contrainte (courbe $V-K_I$)^{33,50,51}, établissant même l'existence d'un seuil K_{I0} en dessous duquel aucune propagation de fissure n'est possible⁵⁰, et ce dans différents milieux (air, eau, huile) et sous différentes sollicitations (statiques ou cycliques). Les têtes de prothèses en zircone (incluant les géométries les plus exigeantes mécaniquement comme les têtes de diamètre 22,22mm) étaient donc largement dimensionnées pour résister sans problème aux sollicitations courantes et mêmes à certains chocs sévères.

De même, le vieillissement était bien connu et contrôlé à la surface des têtes^{52,53,54}, comme en témoignent les tests de vieillissement auxquels étaient soumises les têtes Prozyr®.

Au moins deux éléments manquaient cependant à la compréhension du matériau, qui auraient peut-être pu éviter la rupture : la maîtrise du vieillissement de pièces « non idéales » (poreuses, non polies ou soumises à de fortes contraintes) et l'analyse des effets combinés du vieillissement et de la propagation lente de fissures. Cependant, il faut noter que ce sont les ruptures en série de 2001 qui ont mis en évidence ces phénomènes couplés, et contribué à leur connaissance. Il est probable que grâce à la connaissance de ces deux éléments des prothèses en zircone seraient actuellement parmi les plus sûres du marché.

A.1.c) Les mécanismes de dégradation de la zircone

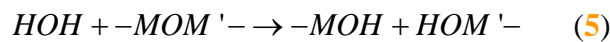
Le « Cas Prozyr® » met donc en lumière l'existence d'interactions entre les deux principaux mécanismes de dégradation de la zircone orthopédique : la propagation lente de fissure et le vieillissement. La propagation lente des fissures a été déjà étudiée en détails^{55,56}, nous en résumerons donc seulement les caractéristiques les plus importantes. Les mécanismes de vieillissement feront par contre l'objet d'une étude plus approfondie, et nous nous attacherons à les caractériser à différentes échelles, depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle macroscopique. Néanmoins, pour comprendre ces dégradations de façon efficace, il est important de garder en mémoire les mécanismes de stabilisation et de renforcement dans la zircone, exposés au paragraphe **A.1.a**.

i) La propagation lente des fissures dans la zircone

Etudier la propagation lente des fissures revient à établir les lois donnant la vitesse de propagation d'une fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte (lois $V-K_I$) dans différents milieux.

La propagation lente des fissures peut se définir comme une propagation pour des facteurs d'intensité de contrainte inférieurs à la ténacité apparente du matériau. Elle se fait avec des vitesses comprises entre 10^{-12} m.s⁻¹ et 10^{-2} m.s⁻¹ (au dessus, on ne peut plus parler de propagation lente). La propagation lente, parfois appelée (peut être improprement) propagation sous critique, a été observée dans le verre depuis le début du 20e siècle, grâce notamment aux travaux de Grenet⁵⁷. Les travaux d'Orowan⁵⁸ ont mis en évidence le rôle clef joué par l'eau dans la propagation. Ayant observé que la contrainte à la rupture d'un verre est trois fois moindre dans l'air que dans le vide, il a proposé que des molécules corrosives (molécules d'eau par exemple) s'adsorbent en fond de fissure et provoquent une chute de l'énergie de surface du matériau, et donc une ouverture plus aisée de la fissure. Il a proposé également que, la vitesse d'arrivée des molécules d'eau en fond de fissure n'étant pas infinie,

cette vitesse puisse limiter la vitesse des fissures. Les travaux ultérieurs ont montré que pour un matériau et un environnement donnés, il existe une relation unique entre la vitesse de la fissure et le facteur d'intensité de contraintes appliqué. On représente donc la propagation lente dans un diagramme $V-K_I$ ou $V-G$ donnant la vitesse de la fissure en fonction de K_I ou G . Un modèle de corrosion sous contrainte dérivant de celui de Charles et al.⁵⁹ a été proposé par Wiederhorn⁶⁰ et Lawn⁶¹ pour décrire la propagation des fissures dans le verre. Il s'applique tout aussi bien dans le cas de la zircon, dont la composante ionique des liaisons est équivalente à celle du verre. Il est fondé sur la participation de deux phénomènes en série : d'abord le transport de molécules corrosives jusqu'au fond de fissure, puis la réaction chimique entre l'eau et la céramique. Cette réaction peut être résumée dans l'équation (5) suivante :



(où M désigne un atome de la céramique: Si pour le verre, Zr ou Y pour la zircon).

Cette réaction se traduit par la rupture des liaisons fortes de la céramique, et donc la propagation d'une fissure. Notons que la présence d'eau n'est pas indispensable. Toute autre molécule polaire (plus exactement contenant une paire d'électron célibataires en regard d'un site donneur de protons) peut jouer le même rôle (c'est le cas de l'ammoniaque et de l'hydrazine en particulier).

C'est par la compétition entre le transport et la réaction qu'on peut expliquer la présence de trois stades (figure 16): le stade I correspond à des vitesses de propagation des fissures contrôlées par la vitesse de réaction de l'eau avec les liaisons de céramique en fond de fissure. Dans le stade II, la vitesse de réaction devient plus grande que la vitesse d'arrivée des espèces corrosives en fond de fissure : c'est donc le transport de l'eau jusqu'au site de réaction qui gère le stade II. Dans le stade III, la charge appliquée est suffisamment forte pour que la rupture se produise dans les conditions du vide. Les stades I et II sont deux processus en série : il y a d'abord transport des molécules corrosives, puis réaction ; c'est donc le processus le plus lent qui contrôle la vitesse de réaction. Les stades II et III sont en parallèle : la rupture des liaisons (dans le vide) s'effectue simultanément avec le transport, les deux phénomènes n'interagissent pas ; c'est alors le processus le plus rapide qui contrôle la vitesse de la fissure.

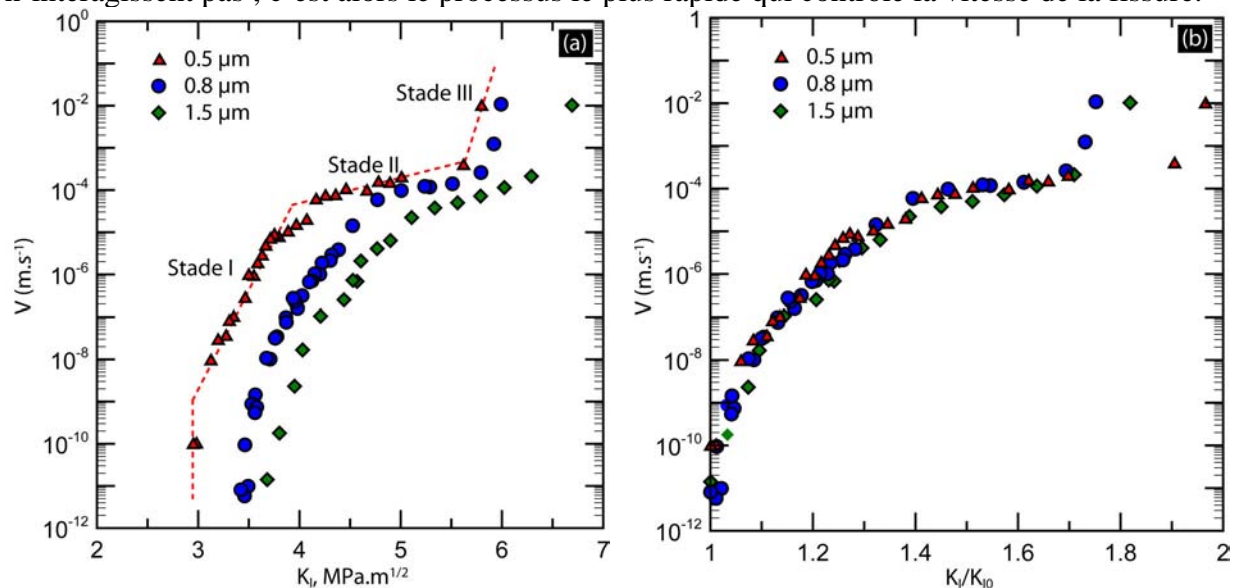


Figure 16 : propagation lente des fissures dans des zircons 3Y-TZP avec différentes tailles de grains.

Ce modèle de corrosion sous contrainte étant détaillé dans l'HDR de J. Chevalier⁵⁵, nous exposerons uniquement les principaux résultats.

Un des points les plus importants de cette analyse est l'existence d'un seuil de propagation, appelé K_{I0} , en dessous duquel (dans un environnement donné) aucune propagation de fissure ne peut avoir lieu. En l'absence de renforcement, on peut relier K_{I0} à l'énergie de création de surface dans un milieu donné par la relation $\gamma = \frac{K_{I0}^2}{E}$, où E est le module d'Young du matériau. L'existence du seuil K_{I0} dans la zircone ne fait plus aucun doute⁶², mais il dépend au premier ordre de l'environnement chimique (par exemple, pour la zircone, γ est de l'ordre de 25 J.m^{-2} dans l'eau et de 31 J.m^{-2} dans le vide⁵⁵). La figure 17 montre d'ailleurs que l'ensemble de la courbe $V-K_I$ est sensible à l'environnement, ce qui se déduit aussi des expressions donnant la vitesse de propagation dans les différents stades⁵⁰.

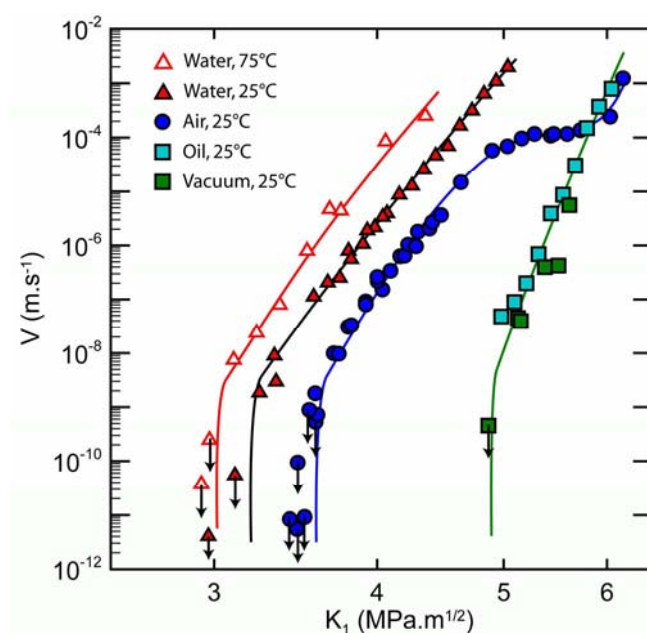


Figure 17 : effet de l'environnement sur la propagation des fissures dans la zircone

Dans la zircone, l'analyse est de plus compliquée par l'existence du renforcement par transformation de phase. Ce phénomène de renforcement permet à la zircone d'obtenir une bonne résistance à la propagation des fissures, comparée aux autres céramiques. Mais on sait que ce renforcement dépend de la taille de grains et de la stabilité intrinsèque de la zircone, via la contrainte critique σ_m^c (équation 3b). La figure 16a montre les lois $V-K_I$ dans une zircone 3Y-TZP avec différentes tailles de grains. On peut tenir compte de l'effet du renforcement en traçant un diagramme donnant la vitesse de propagation en fonction de K_I/K_{I0} . En effet, empiriquement, dans chaque stade la vitesse suit une loi puissance du facteur d'intensité de contrainte, de la forme⁶³ $V = AK_I^n$. En appelant $K_{I\text{tip}}$ le facteur d'intensité de contrainte réel en fond de fissure, on peut écrire l'équation 7 :

$$V = \frac{A}{(1 - C_{sh})^n} K_{I\text{tip}}^n = A_0 K_{I\text{tip}}^n = AK_I^n \quad (7)$$

où A_0 est une caractéristique intrinsèque du matériau (elle ne dépend pas du renforcement). En remarquant que :

$$\frac{K_I}{K_{I_{tip}}} = \frac{K_{I0}}{K_{I0_{tip}}} = \frac{1}{1 - C_{sh}} \quad (8)$$

on aboutit à la forme suivante :

$$V = A_0 K_{I0_{tip}} \left(\frac{K_I}{K_{I0}} \right)^n \quad (9)$$

La encore, $K_{I0_{tip}}$ est une caractéristique du matériau indépendante du renforcement. Donc tracer la vitesse des fissures en fonction de K_I/K_{I0} (diagramme normalisé) produit une sorte de courbe maîtresse, donnant les caractéristiques de la zircone dans un milieu donné mais indépendamment du renforcement (figure 16b).

ii) Le vieillissement de la zircone

Les différents stades du vieillissement ont tous été discutés séparément dans la littérature. Pourtant, sa description – presque – complète, des phénomènes à l'échelle atomique jusqu'à leurs conséquences macroscopiques, n'a été publiée que récemment⁶, signe que l'importance du vieillissement sur la durabilité de la zircone est peut-être encore sous-estimée.

Début du vieillissement : accumulation de contraintes due à la pénétration d'eau

Expérimentalement, le vieillissement d'échantillon en zircone se produit la plupart du temps en atmosphère humide ou dans l'eau. De ce fait, différents modèles essaient d'expliquer comment la transformation de phase q-m est accélérée (voire déclenchée) par la présence d'eau. Les modèles les plus anciens étaient basés sur la réaction entre H_2O et l'yttrine (Y_2O_3) pour former de l'hydroxyde d'yttrium $Y(OH)_3$ pendant le vieillissement⁶⁴, ce qui produirait un manque d'yttrium et conduirait à la déstabilisation du matériau. Ces modèles ont été mis de côté notamment à cause de la lenteur de la diffusion de l'yttrium dans la zircone à des températures proches de l'ambiante. Par contre, le rôle fondamental des contraintes internes associées à la diffusion d'eau dans le réseau de la zircone a été récemment mis en évidence^{65,66}.

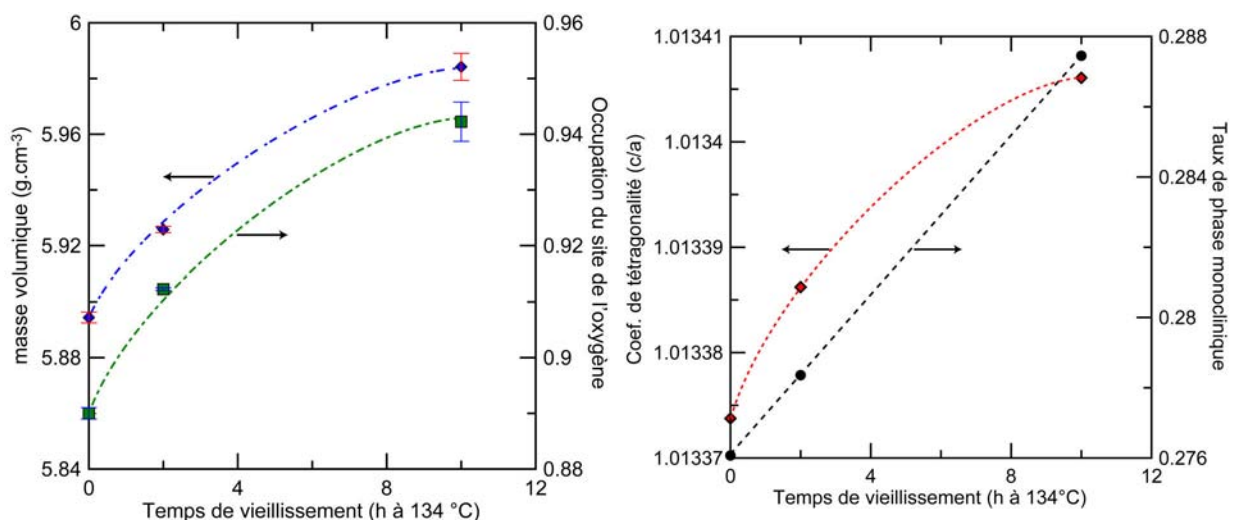


Figure 18 : évolution de la structure d'une poudre de 3Y-TZP au cours du vieillissement (expérience en cours : les variations de paramètres de maille constatées ne sont peut-être pas significatives).

En effet, différents résultats expérimentaux montrent que l'eau (ou des ions hydroxyle) pénètre dans le réseau de la zirconite pendant l'exposition à une atmosphère humide (il est assez probable que l'oxygène issu de l'eau soit placé à la place d'une lacune d'oxygène, et que l'hydrogène soit dans un site interstitiel adjacent⁶⁶). La figure 18, par exemple, montre l'évolution de la structure de poudres de 3Y-TZP au cours du vieillissement. On note une très nette augmentation de la densité des cristallites, conjointement avec le taux d'occupation du site d'oxygène dans la maille quadratique : ceci montre que les lacunes d'oxygène sont petit à petit remplies. Ceci met l'accent sur le rôle crucial que jouent les lacunes d'oxygène initialement présentes dans la zirconite yttrée sur la vitesse de diffusion de l'eau⁶⁷. Dans la zirconite Y-TZP, la présence de nombreuses lacunes d'oxygène (due au caractère trivalent de l'yttrium) résulte en un coefficient de diffusion des radicaux OH plus élevé que dans d'autres zirconites (par exemple stabilisées à la cérium – CeO₂). D'après Schubert et Frey⁶⁶, la pénétration d'eau conduit à une contraction de la maille cristalline, résultant dans l'apparition de contraintes de traction dans les grains de surface qui déstabilisent la phase quadratique en réduisant ΔU_M dans l'équation 1. La transformation martensitique de grains (ou parties de grains) à la surface peut ensuite avoir lieu.

Transformation martensitique en surface

Dans la transformation q-m de la zirconite, il a été montré que plusieurs correspondances de réseaux et invariants de cisaillement peuvent coexister (tableau 2). Il faut néanmoins garder en mémoire que pendant le vieillissement, la transformation se produit en surface. De ce fait, une seule correspondance peut exister, ABC1 (ce qui signifie que les axes a_q , b_q et c_q de la phase quadratique correspondent respectivement aux axes a_m , b_m et c_m de la phase monoclinique²⁹). La figure 3 montre alors une configuration simple de la transformation q-m lorsque la surface libre correspond à un plan (001)_q. Dans cette configuration, toutes les interfaces quadratiques – monocliniques sont des plans d'habitat, et sont inchangés pendant la transformation. Toutes les interfaces entre les variantes monocliniques sont des types {100}_q ou {110}_q et présentent une elongation exactement identique dans la direction [001]_q. Pour cette configuration, tout le changement de volume est exactement relaxé à l'extérieur de la surface libre. De ce fait, aucune contrainte interne n'apparaît. En réalité, les directions de déformation ne sont pas exactement du type [001]_q (tableau 2), et des contraintes internes à peu près négligeables existent. Des contraintes internes plus importantes viennent du fait que généralement, l'orientation de la surface n'est pas (001)_q, et l'angle entre l'axe c_q et la normale à la surface suit une distribution aléatoire. De ce fait une partie du gain en volume n'est pas relaxée à l'extérieur de la surface libre, ce qui favorise l'apparition de contraintes de traction dans la phase quadratique autour de la zone transformée, aidant à la propagation de proche en proche de la transformation q-m. Nous arrivons donc à affiner notre connaissance des zones transformées en premier : il s'agit des zones en traction et où l'orientation de la surface est proche de (001)_q.

La figure 19 confirme cette analyse. Elle montre que la transformation commence en priorité aux angles des grains, où les contraintes résiduelles en traction sont les plus intenses⁶⁸, et qu'un grain ne se transforme pas d'un coup, mais progressivement à mesure que les contraintes dues à la pénétration de l'eau et à la transformation elle-même croissent. La génération de microfissures provoquée par les contraintes de traction résultant de la transformation facilite ensuite la diffusion d'eau en volume^{69,70}.

Extension de la transformation par germination - croissance

On voit donc que la transformation q-m commence à l'intérieur d'un grain, et se propage d'abord à l'intérieur de ce grain. Dans la plupart des cas, la croissance des variantes martensitique est stoppée au joint de grain (bien que si certaines relations d'orientation entre des grains adjacents existent, une variante puisse alors traverser plusieurs grains – figure 20). Mais, même si dans l'immédiat la transformation q-m concerne généralement un seul grain, il a été largement démontré qu'elle s'étend sur toute la surface de la zircone par un mécanisme de germination – croissance : une fois qu'un grain est transformé, les grains autour de lui vont se transformer à leur tour, pendant que d'autres grains isolés distribués « au hasard » sur la surface vont se transformer (on va considérer ici la germination comme étant la transformation d'un grain entier).

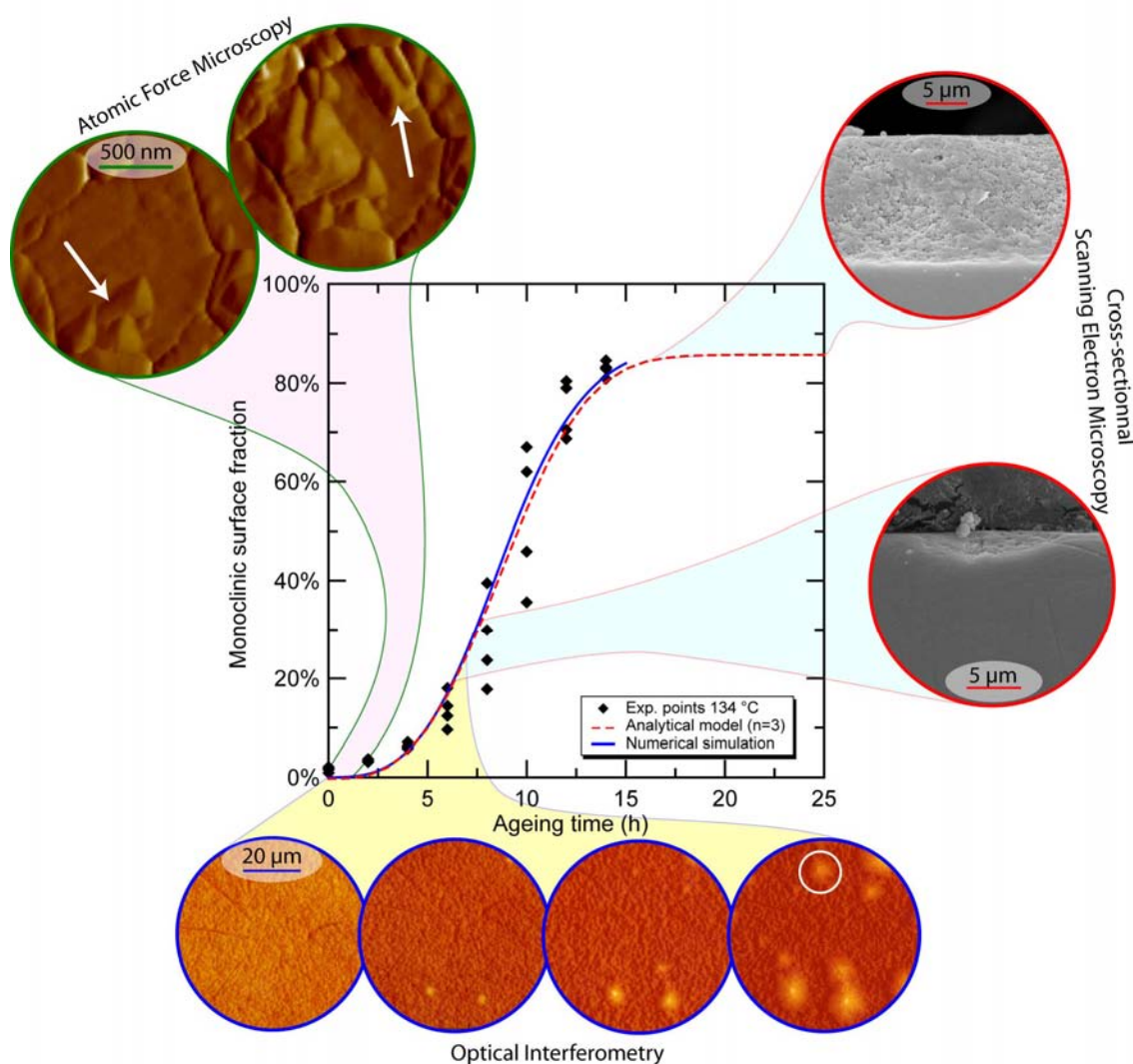


Figure 19 : Description de la transformation q-m à différentes étapes et mesurée avec différentes techniques. Figure centrale : évolution typique du taux de phase monoclinique avec le temps de vieillissement (en autoclave à 134°C) mesurée par diffraction des rayons X, accompagnée de modélisations numériques ou analytiques. Coin supérieur gauche : début de la transformation observé par microscopie à force atomique, montrant que la transformation commence aux joints multiples avant de se propager dans le reste du grain. En bas : observations en interférométrie optique de la cinétique de germination – croissance. A droite : croissance en volume d'un spot monoclinique observée par MEB.

Un mécanisme typique de germination – croissance, observé expérimentalement^{71,52}, est montré sur la figure 19. La germination se produit sur les grains les plus instables (contenant moins d' Y_2O_3 que la moyenne, plus grand et/ou soumis à des contraintes de traction plus élevées). Le nombre de germes augmente avec les contraintes engendrées par la pénétration d'eau. Simultanément, les grains déjà transformés imposent des contraintes de traction aux grains voisins, facilitant leur transformation et provoquant la croissance des zones transformées. Il peut sembler contradictoire de décrire une transformation martensitique par un mécanisme global de germination – croissance ; ceci s'explique par le fait que le processus est contrôlé par la diffusion d'eau.

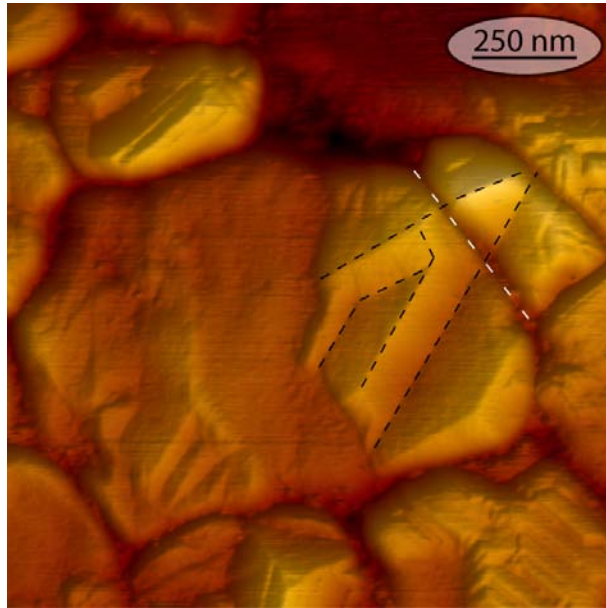


Figure 20 : Variantes martensitiques traversant un joint de grain (topographie AFM). Les pointillés noirs indiquent les interfaces entre les variantes monocliniques se propageant d'un grain à un autre en traversant le joint de grain (pointillés blancs)

Lorsque l'on caractérise le phénomène à une échelle plus globale, on s'attache à mesurer l'évolution du taux de phase monoclinique en surface des pièces. Les études les plus détaillées ont alors montré que les cinétiques de vieillissement suivent des lois sigmoïdales^{52,71,72,73}, liées au processus de germination – croissance. Les cinétiques peuvent être décrites par une loi de Mehl-Avrami-Johnson de la forme (équation 10) :

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(bt)^n\right] \quad (10)$$

dans laquelle α est le degré de transformation de la phase quadratique présente en surface (plus exactement, le rapport monoclinique / quadratique dans le volume analysé par la technique utilisée pour le dosage), t est le temps et n une constante (l'exposant de 'MAJ'). b est un paramètre dépendant de la température. Dans la gamme entre 37°C et 140°C b suit une loi d'Arrhenius :

$$b = b_0 \cdot \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (11)$$

où b_0 est une constante, R la constante des gaz parfaits et T la température (en Kelvin). Q est une énergie d'activation apparente du processus, en ce sens qu'il y a théoriquement une énergie d'activation pour la germination et une autre pour la croissance. Lorsque Q est connu (pour un matériau donné), une correspondance temps – température peut donc être dérivée des équations 10 et 11. Par exemple, on estime que pour les têtes de prothèse Prozyr®, 5 heures

passées sous vapeur d'eau à 134°C représentent un temps de vieillissement *in vivo* de 15 à 20 ans⁷⁴.

Partant de ces constatations expérimentales, une modélisation analytique a été proposée⁵², menant effectivement à une équation donnant le degré de transformation au cours du temps du type MAJ. Dans ce modèle, le vieillissement est caractérisé par une germination constante dans le temps de nouvelles zones transformées, et une vitesse constante de croissance en diamètre et en hauteur des zones monocliniques (à la condition qu'il y ait suffisamment d'espace pour la croissance). Ainsi, la fraction de phase monoclinique f mesurée par diffraction des rayons X ou tout autre méthode d'analyse de surface peut être exprimée en fonction du temps par l'équation 12 :

$$f = f_{t_0} \cdot \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{\pi \cdot \alpha_d^2 \cdot \alpha_h \cdot N_r}{48 \cdot k \cdot l} \right) \cdot t^4 \right] \right) \quad (12)$$

où α_d et α_h sont respectivement les vitesses de croissance des zones monocliniques en diamètre et en hauteur, N_r est le taux de germination (α_d , α_h et N_r dépendent de la température), k est la dilatation linéique accompagnant la transformation q-m (1,3%) et l est l'épaisseur de la couche analysée (5 μm par Diffraction des Rayons X dans des conditions standard: rayonnement Cu $K\alpha$, configuration Bragg-Brentano θ - 2θ , avec $2\theta \sim 30^\circ$). f_{t_0} correspond à la fraction quadratique initiale (avant vieillissement, inférieure à 1 à cause de la présence de jusqu'à 20% de phase cubique après frittage, voir figure 2). Le paramètre b de l'équation 9 peut s'écrire :

$$b = \left(\frac{\pi \cdot \alpha_d^2 \cdot \alpha_h \cdot N_r}{48 \cdot k \cdot l} \right)^{1/4} \quad (13)$$

Considérant que α_d , α_h et N_r sont des paramètres thermiquement activés, avec respectivement des énergies d'activation Q_d , Q_h et Q_N et des paramètres pré-exponentielle α_{d0} , α_{h0} et N_{r0} , on peut montrer que b est effectivement thermiquement activé :

$$b = \left(\frac{\pi \cdot \alpha_{d0}^2 \cdot \alpha_{h0} \cdot N_{r0}}{48 \cdot k \cdot l} \right)^{1/4} \exp \left(- \frac{2Q_d + Q_h + Q_N}{4RT} \right) = b_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (14)$$

Ceci montre bien que Q est une énergie d'activation apparente représentative du mécanisme global de germination – croissance. Dans le matériau étudié, Q_d , Q_h et Q_N sont égales. C'est finalement assez cohérent pour Q_d et Q_h , puisqu'il existe une relation entre la taille des zones transformées et leur hauteur (l'augmentation de volume étant proportionnelle à la taille de la zone transformée et tout ce volume étant relaxé en dehors de la surface). Par contre, il n'existe a priori aucune raison que Q_N soit égale aux deux autres, et on peut donc *a priori* considérer que le matériau modélisé était en ce sens un cas particulier.

Néanmoins, l'équation 12 a été confrontée avec succès à des données expérimentales provenant en particulier des têtes de prothèse Prozyr®^{52,75}. Cependant, cette approche est valide uniquement dans une gamme limitée de taux de germination et de croissance. En effet, certaines zircons vieillissent en suivant des cinétiques de MAJ, mais avec un exposant n différent de 4 (typiquement entre 0,3 et 4), ce qui implique que le modèle décrit ne s'applique pas. Nous avons donc proposé des simulations numériques basées sur la même théorie (vitesses de germination et de croissance constantes). Ces simulations rendent bien compte

des cinétiques, quelques soient les vitesses de germination et de croissance⁷⁵. Elles montrent également que l'exposant de la loi de MAJ est contrôlé non seulement par le mécanisme de germination et croissance⁷⁶, mais aussi (et surtout) par les vitesses respectives de la germination et de la croissance (figure 21). Ainsi, des mesures des vitesses de germination et de croissance aux quelques premières heures de vieillissement accéléré, alliées à la simulation numérique, permettent de prédire de façon relativement précise le comportement du matériau face au vieillissement sur plusieurs années.

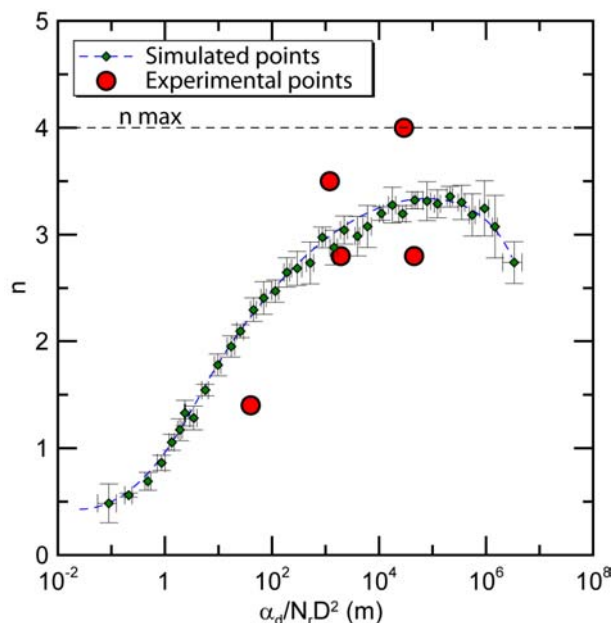


Figure 21 : Variations de l'exposant n de la loi de Mehl-Avrami-Johnson (équation 10) avec les paramètres du mécanisme de germination – croissance : vitesses de germination (N_r), de croissance (α_d) et taille initiale des germes (D).

L'équation 12 rend compte de l'évolution du taux *moyen* de phase monoclinique dans une couche d'épaisseur k . Dans cette couche, il est également possible (et intéressant) de connaître le profil de concentration de phase monoclinique en fonction de la profondeur, pour des vieillissements courts (lorsque la saturation apparente n'est pas encore atteinte). Pour ceci, on fait appel à la diffraction des rayons X en incidence rasante. A partir de plusieurs mesures à incidences différentes, des méthodes de déconvolution⁷⁷ – exposées dans l'annexe A2 – permettent de remonter au profil de concentration.

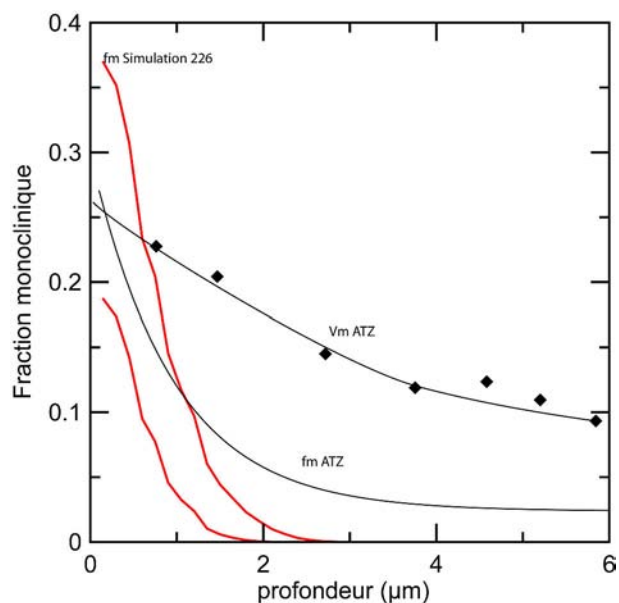


Figure 22 : comparaison entre profil de concentration en phase monoclinique après vieillissement expérimental (en noir) et simulé (en rouge). Cette figure montre seulement le principe de la comparaison. Voir l'annexe A2 pour plus de détails.

Aucune mesure directe du profil de phase monoclinique n'est possible. La seule manière autre que la DRX pour y avoir accès est de simuler numériquement la germination – croissance de la phase monoclinique à partir des paramètres α_d et N_r ⁷⁸, et d'en déduire le profil de phase monoclinique. La comparaison DRX – simulation numérique est donc intéressante. La figure 22 présente une telle comparaison, malheureusement sur des matériaux différents : cette technique mérite d'être évaluée, ce qui est l'objet d'un travail encore en cours.

Dans l'équation 12, une saturation du taux de phase monoclinique f est atteinte lorsque f atteint f_{i0} . Cela signifie uniquement que toute la phase quadratique initialement présente dans le volume analysé (encore une fois, dépendant de la technique utilisée) est transformée, et en aucun cas que la transformation est terminée. En effet, après cette saturation apparente, la transformation progresse en volume⁵³ et peut atteindre des profondeurs importantes (plusieurs centaines de microns, voire quelques millimètres : la profondeur est limitée seulement par le temps et la température). La zone transformée peut alors être observée par Microscopie Electronique en Balayage soit sur des sections transverses (figure 19), soit en révélant les couches « profondes » par des polissages successifs⁷⁹ et en mesurant le taux de phase monoclinique en fonction de la profondeur (figure 23).

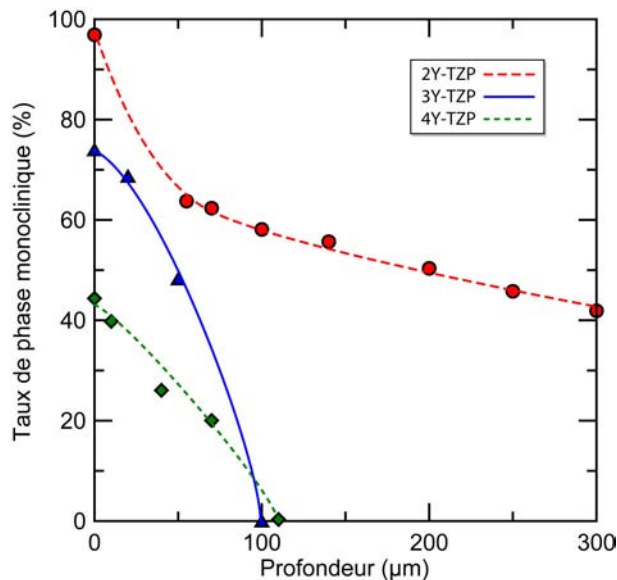


Figure 23 : profils de concentration en phase monoclinique en fonction de la profondeur de 3 différents zircons yttrés, après vieillissement de 50 heures à 200°C en atmosphère humide ($p_{H_2O} = 1,54$ kPa)⁷⁹

Influences de l'élaboration et de la microstructure sur le vieillissement

Porosité :

Les connaissances accumulées sur les mécanismes de vieillissement permettent de réduire son impact jusqu'à un certain point. Pour une zircone donnée, on pourra ralentir les cinétiques de vieillissement en contrôlant en particulier la densité, la taille de grains, la distribution des phases et l'état de contrainte de la surface.

Le point probablement le plus important à surveiller pour limiter le vieillissement est la densité. En effet, une densité faible, et en particulier la présence de porosités ouvertes, offre à l'eau un accès facile au volume du matériau, provoquant le vieillissement non seulement sur la surface externe, mais aussi sur toutes les surfaces internes (surfaces des pores et des fissures). Le matériau perd alors rapidement sa cohésion (figure 11). C'est une partie du problème des têtes Prozyr® cassées. En dépit de son importance cruciale, ce problème est très peu documenté^{80,81}. En effet, la plupart des mesures de vieillissement se font par diffraction des rayons X ou par spectroscopies Raman, deux techniques d'observations de surfaces. L'effet de la porosité ne peut être vu que par des observations en section transverse (au MEB par exemple, figure 19).

Taille de grains :

Par contre, une littérature importante existe sur les effets de la taille de grains sur le vieillissement. Bien que l'existence d'une taille de grains critique (en dessous de laquelle aucun vieillissement n'aurait lieu) soit toujours sujette à discussion, le ralentissement des cinétiques de vieillissement concomitant à la réduction de la taille de grains est reconnu. En pratique, cet effet a été observé aussi sur des têtes explantées⁸². La réduction de la taille de grains n'est pas que bénéfique pour la zircone. Elle se traduit aussi par une réduction du renforcement par transformation de phase, donc une diminution des propriétés mécaniques (en particulier une réduction de la ténacité et du seuil de propagation des fissures). Il existe une relation taille de grain – densité – vieillissement⁸¹, mais qui mérite d'être approfondie (figure 24). En effet, elle fait apparaître une taille de grains critique de l'ordre de 0,36 μm pour une zircone dense, alors que les études les plus récentes montrent que même une zircone avec des grains aussi petits que 110 nm peut se dégrader par vieillissement⁴⁹. D'autre part, il est possible de montrer théoriquement que, considérant le mécanisme de vieillissement décrit plus haut, la taille de grains critique n'existe pas. Reprenons en effet l'équation 1 :

$$\Delta G_{q-m} = \Delta G_c + \Delta U_M + \Delta U_S \quad (1)$$

On a vu que dans certaines conditions (axe c_q perpendiculaire à la surface libre) tout le changement de volume est relaxé au dehors de la surface, donc sans augmentation des contraintes internes. Dans ce cas, ΔU_M est nul. D'autre part, l'interface entre la phase quadratique et la phase monoclinique est cohérente. Comme en plus l'absence d'augmentation des contraintes internes évite toute microfissuration supplémentaire, ΔU_S est très petit. Dans cette configuration, on a donc $\Delta G_{q-m} \approx \Delta G_c < 0$, et des parties des grains dont l'axe c_q est perpendiculaire à la surface peuvent se transformer quelque soit leur taille. Ce calcul a été détaillé dans la thèse de Sylvain Deville⁴⁶, et le résultat est montré sur la figure 25. La taille critique calculée dans le cas de zones transformées cohérentes avec la matrice, de l'ordre de 5 Å, n'a aucune signification physique puisqu'elle correspond grossièrement à 1 maille de zircone.

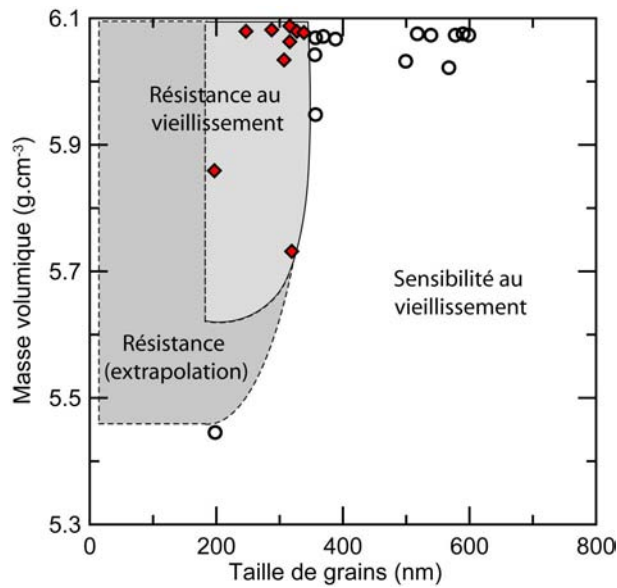


Figure 24 : carte montrant la résistance au vieillissement de la zircone 3Y-TZP dans l'espace masse volumique – taille de grains. D'après Muñoz-Saldaña et al.⁸¹

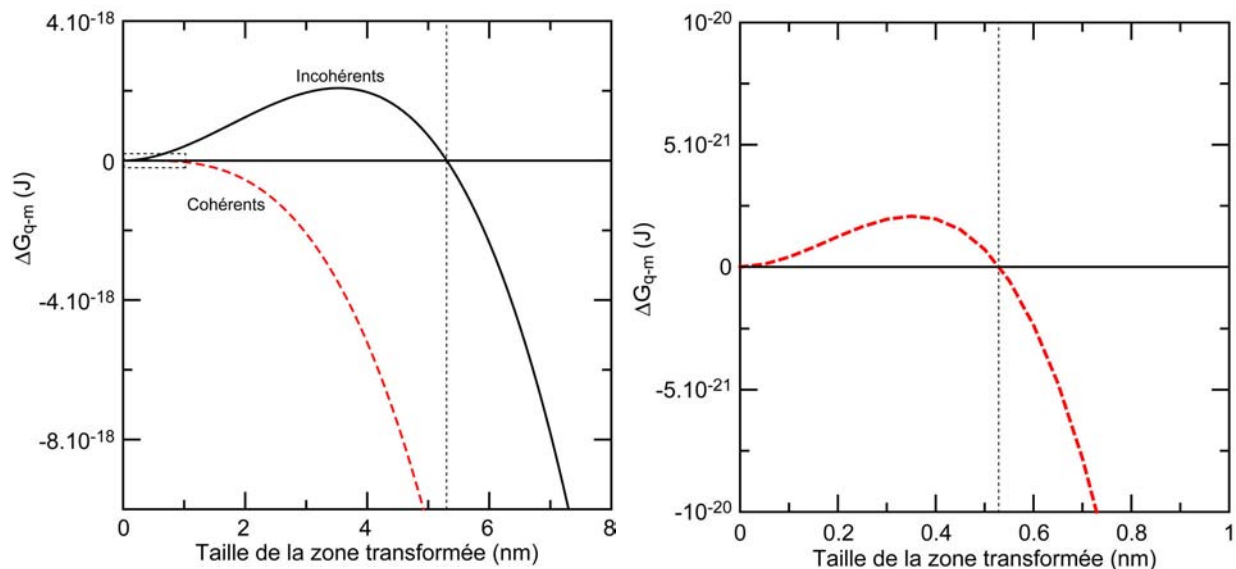


Figure 25 : ΔG_{q-m} en fonction de la taille de la zone transformée, montrant que si l'axe c_q est perpendiculaire à la surface la taille critique varie de quelques nanomètres (pour des zones transformées incohérentes avec la matrice, en traits gras à gauche) à quelques Angstrom (pour des zones transformées cohérentes, en pointillés à gauche, détail entre 0 et 1 nm à droite).

Phase cubique :

La zircone 3Y-TZP frittée aux températures usuelles (entre 1350 et 1500°C) contient jusqu'à 15% de phase cubique (les rampes de refroidissement après frittage sont souvent assez rapide pour que l'on puisse considérer que la répartition des phases évolue peu entre la température de frittage et la température ambiante). Pour les temps de frittage les plus longs et pour les températures les plus élevées, des microstructures bimodales peuvent apparaître. En effet, les grains cubiques croissent plus rapidement que les grains quadratiques, et pompent l'yttrium dans les grains quadratique voisins^{83,84,85}. Les grains quadratiques avoisinant des grains cubiques sont donc appauvris en yttrium, de ce fait leur stabilité est moindre et ils deviennent des sites de germination préférentiels pour le vieillissement⁸⁶. La figure 26 schématise cet effet.

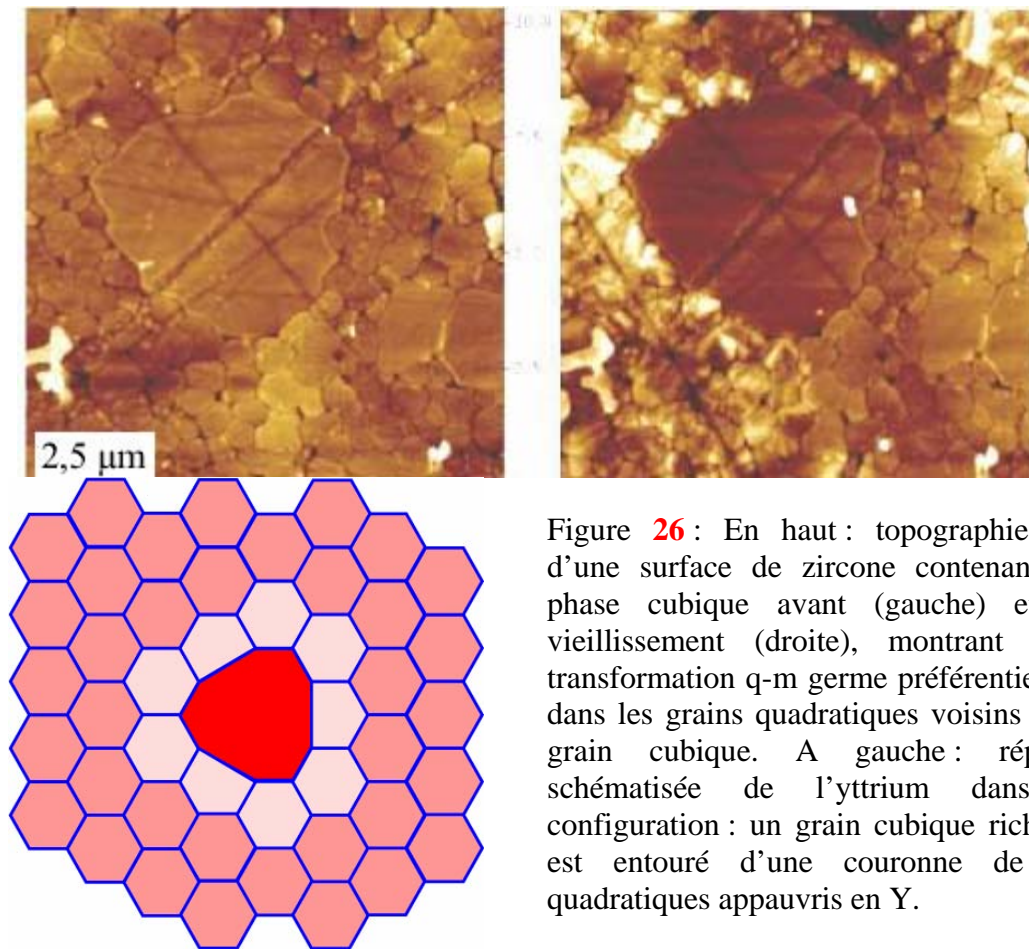


Figure 26 : En haut : topographies AFM d'une surface de zircon contenant de la phase cubique avant (gauche) et après vieillissement (droite), montrant que la transformation q-m germe préférentiellement dans les grains quadratiques voisins du gros grain cubique. A gauche : répartition schématisée de l'yttrium dans cette configuration : un grain cubique riche en Y est entouré d'une couronne de grains quadratiques appauvris en Y.

Etat de surface :

Il est maintenant prouvé que des contraintes de traction à l'échelle des grains peuvent aider au déclenchement de la transformation q-m⁶⁶. Des contraintes de tractions macroscopiques peuvent jouer le même rôle⁸⁷. Il est donc possible de voir des pièces en zircon vieillir plus vite sur leur face en tension. Dans le même ordre d'idée, l'usinage des pièces doit être contrôlé avec précautions⁸⁸. Un polissage (ou un usinage quelconque) suffisamment violent peut mettre les surfaces en compression, et donc en théorie diminuer à court terme la sensibilité au vieillissement. Cependant, les pièces ainsi obtenues sont très rugueuses, donc impropres à une utilisation dans des applications pour lesquelles le comportement en frottement est important (telles les prothèses de hanches ou les joints de robinetterie...). Encore plus important, un usinage trop sévère peut également faire apparaître des microfissures plus ou moins profondes. Ainsi, même si la surface est en compression, l'eau va pouvoir migrer le long des microfissures, atteindre la sous-couche qui – elle – est en traction, et provoquer un vieillissement accéléré en sous-couche, d'autant plus nocif qu'il est *a priori* invisible. Un polissage fin est donc préférable, puisqu'il va mener à une rugosité acceptable. Néanmoins, il va également enlever la couche en compression et permettre l'apparition de contraintes résiduelles de traction le long des rayures résiduelles. Un polissage fin sans rayures ni contraintes résiduelles est donc nécessaire. La figure 27 résume l'effet de l'état de surface sur le vieillissement. La figure 27(a) montre que sur une surface rayée, le vieillissement se produit préférentiellement sur les rayures. Si on soigne un peu plus le polissage, on peut enlever les rayures, mais il peut rester des contraintes résiduelles de traction. C'est ce qu'illustre la figure 27(b) qui montre des spots monocliniques alignés le long de zones en traction représentant la « mémoire » des rayures. Ceci montre bien qu'il faut

distinguer l'effet de la topographie sur le vieillissement de celui des contraintes résiduelles. La confirmation vient de la figure 27(c) : celle-ci montre trois cinétiques mesurées sur le même matériau dont la surface a subi des traitements différents⁸⁹. La première cinétique (diamants bleus) a été mesurée après un polissage normal (jusqu'à une taille de diamant de 1 μm). Le matériau a ensuite repoli à la pâte diamantée 6 μm pour rayer la surface, ce qui accélère le vieillissement (triangles verts). Le matériau rayé a enfin été recuit à 1200°C pendant 30 minutes pour éliminer les contraintes résiduelles. Après un tel traitement, le vieillissement est fortement ralenti (disques rouges). Ceci met bien en évidence que même si une faible rugosité peut accélérer le vieillissement, c'est la présence de contraintes de traction qui joue un rôle déterminant.

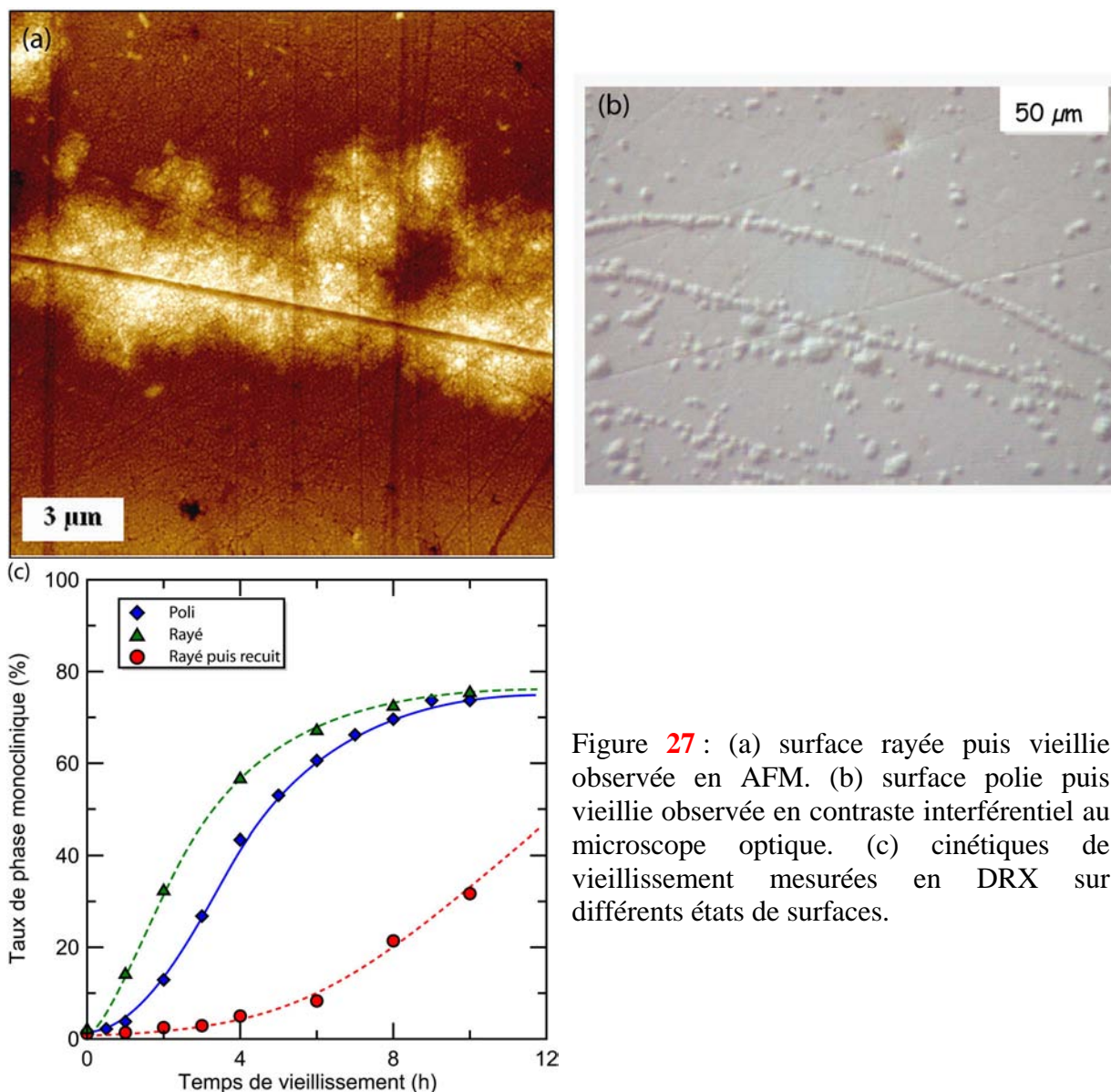


Figure 27 : (a) surface rayée puis vieillie observée en AFM. (b) surface polie puis vieillie observée en contraste interférentiel au microscope optique. (c) cinétiques de vieillissement mesurées en DRX sur différents états de surfaces.

En résumé, le vieillissement de la zircone est accéléré par une microstructure grossière, une faible densité, la présence de contraintes résiduelles de traction et la présence de phase cubique. Non seulement les conditions de frittage, mais également les étapes d'usinage et de polissage, voire les traitements thermiques ultérieurs, doivent donc être parfaitement optimisées pour contrôler au mieux ces caractéristiques.

Techniques de mesure du vieillissement

La connaissance poussée du vieillissement de la zircone a nécessité des caractérisations à différentes échelles, avec pour chacune des échelles des outils adaptés.

Caractérisation de surface: microscopie à force atomique et de l'interférométrie optique

Le microscope à force atomique (AFM) peut être utilisé pour caractériser la morphologie de la surface avant et après transformation^{46,90}. Son principe de fonctionnement sera expliqué dans l'annexe **A1a**. Son intérêt principal réside dans une très bonne résolution spatiale (inférieure au nanomètre en résolution latérale, 0,1 nm en résolution verticale), qui permet de distinguer le tout début de la transformation q-m, lorsqu'elle ne concerne qu'une partie de grain (exemples sur les figures **19** et **20**). Ceci offre également la possibilité de mesurer les angles entre les variantes de phase monoclinique, apportant une caution expérimentale supplémentaire aux modèles de transformation développés à partir d'images de microscopie électronique en transmission.

Le champ de « vue » de l'AFM peut s'étendre jusqu'à environ $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$, permettant l'observation du relief sur des zones plus vastes (plusieurs centaines de grains). Une application typique de cette échelle de caractérisation est la mesure des paramètres de germination et croissance (α_d , α_h et N_r de l'équation **12**), ou bien la mise en évidence du rôle de la rugosité et des rayures sur le vieillissement (figure **26**).

Ces mêmes observations peuvent également être menées à l'aide d'un interféromètre optique⁵² (aussi appelé profilomètre optique). Lors de ce travail nous avons utilisé un profilomètre à décalage de phase, dont le principe de fonctionnement sera explicité dans l'annexe **A1b**. Par rapport à l'AFM, la résolution verticale est à peu près équivalente. Par contre, la résolution horizontale est limitée par la longueur d'onde de la lumière utilisée : comme on utilise plutôt de la lumière visible, la résolution horizontale est de l'ordre du micromètre. Cependant, la facilité d'utilisation de ce genre d'appareil par rapport à l'AFM le rend très utile pour les mesures de routine.

Cet appareil rend possible également l'observation de grands champs de vue, et peut donc renseigner sur la forme globale de l'échantillon.

Caractérisation de la « proche surface » : diffraction de rayons X

Le principe de la diffraction des rayons X est bien connu, et ne gagne en rien à être détaillé ici. Cependant, l'application de la diffraction X à la détermination des phases de la zircone mérite quelques commentaires.

Très tôt des travaux ont montré la possibilité d'utiliser la diffraction pour doser les phases quadratique et monoclinique. Cet outil s'est avéré crucial pour caractériser le vieillissement, car extrêmement bien adapté à l'échelle à laquelle le vieillissement commence : la profondeur analysée en diffraction X est de l'ordre de quelques microns, qui est aussi la profondeur concernée lors des étapes de germination – croissance de la phase monoclinique.

Celle-ci est généralement dosée en utilisant l'équation de Garvie et Nicholson⁹¹ :

$$V_m = \frac{I_{111}^m + I_{111}^t}{I_{111}^m + I_{111}^t + I_{101}^t} \quad (15)$$

Pour aller plus loin dans l'utilisation de la diffraction X, dans l'annexe **A2** est détaillée une méthode permettant de remonter au profil du taux de monoclinique en fonction de la profondeur. Cette méthode est basée sur le fait que le profil mesuré est lié à la transformée de Laplace du profil réel.

Caractérisation en volume : microscopie optique en balayage

La microscopie électronique en balayage est une technique d'observation de surface. Pour imaginer faire des caractérisations en volume, la première étape est donc de préparer des sections transverses des matériaux à observer. Dans le cas de la zircone, cette préparation n'est pas anodine : en effet pour observer la progression du vieillissement il s'agit d'observer des zones monocliniques dans une zircone majoritairement quadratique. Or d'une part la découpe elle-même fait apparaître de la phase monoclinique, et d'autre part les zones monocliniques d'intérêt sont microfissurées et ont tendance à s'arracher au polissage. Un polissage très fin est donc nécessaire, d'abord pour éliminer la transformation due à la découpe, puis pour révéler les zones monocliniques intéressantes sans les enlever. Un polissage jusqu'au diamant 1 μm peut suffire à cela, suivi d'un dépôt d'or d'environ 5 nm pour rendre la surface conductrice (voir la figure 19, réalisée avec cette préparation en mode électrons secondaires, qui montre sur sa droite une couche monoclinique et un germe de phase monoclinique en surface).

Il est cependant possible d'aller encore plus loin dans la gamme de polissage (polissage vibratoire à la silice colloïdale), et de réaliser un dépôt conducteur en carbone d'environ 10 – 15 nm à la place du dépôt d'or. Cette préparation optimisée, alliée à l'observation en électrons rétrodiffusés, permet d'obtenir des images comme celle présentée sur la figure 28, dans laquelle la zone monoclinique apparaît comme une couche plus blanche en surface des pièces en zircone, et qui permettent une mesure très précise de la taille des zones monocliniques.

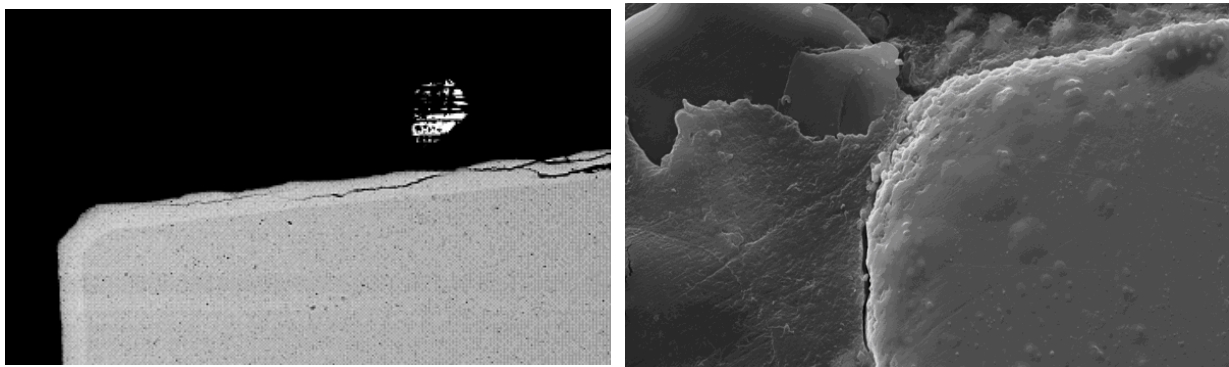


Figure 28 : observation en section transverse en MEB d'une même zone comportant une couche de phase monoclinique. A gauche : préparation optimisée et observation des électrons rétrodiffusés ; A droite : préparation normale et observation en mode électrons secondaires.

Le contraste blanc de la phase monoclinique dans ces conditions reste un peu mystérieux : la phase monoclinique étant moins dense, elle devrait apparaître légèrement plus sombre en électrons rétrodiffusés. Les simulations monte-carlo montre que même l'occupation des lacunes d'oxygène par des molécules d'eau ne suffit pas à rendre la zircone monoclinique suffisamment dense pour observer un tel contraste. En revanche il est possible que ce contraste soit dû plutôt aux différences de conductivité électronique entre la phase quadratique (plus conductrice) et la phase monoclinique.

iii) Mécanismes couplés

Combinaison diffusion – vieillissement – fissuration

Les problèmes de rupture des têtes Prozyr® TH montrent que considérer séparément chacun des mécanismes de dégradation des pièces en zircon est insuffisant pour prévoir leur durée de vie. Il est nécessaire de comprendre l'influence de chaque mécanisme sur les autres. En particulier, les ruptures des têtes Prozyr® TH mettent en jeu une combinaison entre le vieillissement et la propagation lente de fissures. Ce qui suit présente un essai de modélisation analytique décrivant la taille des défauts en fonction du temps et prédisant la durée de vie.

Modèle de base

Supposons une pièce soumise à une contrainte de traction constante σ_t , plongée dans l'eau (ceci à le mérite de mieux représenter les conditions *in vivo*, et de donner des lois de propagation lente des fissures avec un seul stade). Reprenons le formalisme de l'équation 12. On peut assimiler la taille des défauts créés par le vieillissement à la profondeur des plus gros spots monocliniques. Ainsi, en première approximation il est possible d'écrire la taille du défaut (s) en fonction du temps de vieillissement (t) et des cinétiques de croissances des spots monocliniques (équation 16):

$$s(t) = \alpha_d t \quad (16)$$

Les défauts vont grandir suivant cette loi jusqu'à ce que le plus grand atteigne la taille nécessaire pour grandir par fissuration lente, c'est-à-dire jusqu'à ce que :

$$\sigma_t \sqrt{\pi s} = K_{I0} = \sigma_t \sqrt{\pi \alpha_d t} \quad (17a)$$

Autrement dit :

$$t = t_1 = \frac{1}{\pi \alpha_d} \left(\frac{K_{I0}}{\sigma_t} \right)^2 \quad (17b)$$

A cet instant, le défaut aura une longueur :

$$s_1 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{I0}}{\sigma_t} \right)^2 \quad (17c)$$

Puis, au delà de cette valeur, on peut considérer que la croissance des défauts par vieillissement est négligeable devant leur croissance par propagation lente de fissure. Aussi, leur vitesse de croissance peut être décrite par l'équation empirique 18* :

$$V = AK_I^n \quad (18)$$

La taille du défaut s dépendant du temps, K_I en dépend aussi. On arrive donc à une équation différentielle :

$$\frac{ds}{dt}(t) = A\pi^{\frac{n}{2}} \sigma_t^n (s(t))^{\frac{n}{2}} \quad (19a)$$

Avec pour conditions aux limites :

$$s(t_1) = s_1 \quad (19b)$$

*Il serait possible d'utiliser l'expression en sinus hyperbolique déduite du mécanisme de corrosion sous contrainte, mais ceci fera l'objet de prochains développements...

La solution en est :

$$s(t) = 4^{\frac{1}{n-2}} \left(2s_1 \left(\frac{1}{s_1} \right)^{\frac{n}{2}} - (n-2) A \pi^{\frac{n}{2}} \sigma_t^n (t-t_1) \right)^{\frac{-2}{n-2}} \quad (20)$$

Le défaut va donc croître suivant cette loi jusqu'à ce qu'il atteigne sa taille critique donnée par :

$$s_c = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_t} \right)^2 \quad (21).$$

On peut en déduire le temps à rupture :

$$t_r = \frac{1}{(n-2) \pi^{\frac{n}{2}} \sigma_t^n} \left[(n-2) A \pi^{\frac{n}{2}} \sigma_t^n t_1 + 2s_1^{\frac{2-n}{2}} - s_c^{\frac{2-n}{2}} \right] \quad (22)$$

La figure 29a montre les lois de taille de défaut en fonction du temps pour différents chargements (entre 100 et 1000 MPa), prenant en compte les lois de propagation de fissure de la figure 17 (dans l'eau à 25 °C, en supposant qu'ils ne sont pas très différents à 37 °C) et les paramètres de vieillissement de Chevalier et al.⁵² extrapolés à 37 °C. Il en ressort clairement que la durée de vie des pièces en zircon à 37 °C est beaucoup plus influencée par la propagation de fissures que par le vieillissement : quelques années sont nécessaires pour qu'un défaut de taille suffisante apparaisse par vieillissement, mais une fois que K_I est supérieur au seuil, la rupture est très rapide. La figure 29b montre d'ailleurs que le temps nécessaire à la rupture par propagation lente ($t_r - t_1$) est deux ordres de grandeurs inférieur au temps à la rupture total. La dégradation des propriétés mécaniques par vieillissement est donc très lente. Notons tout de même que l'influence des contraintes sur le vieillissement n'est pas prise en compte ici, car encore inconnue.

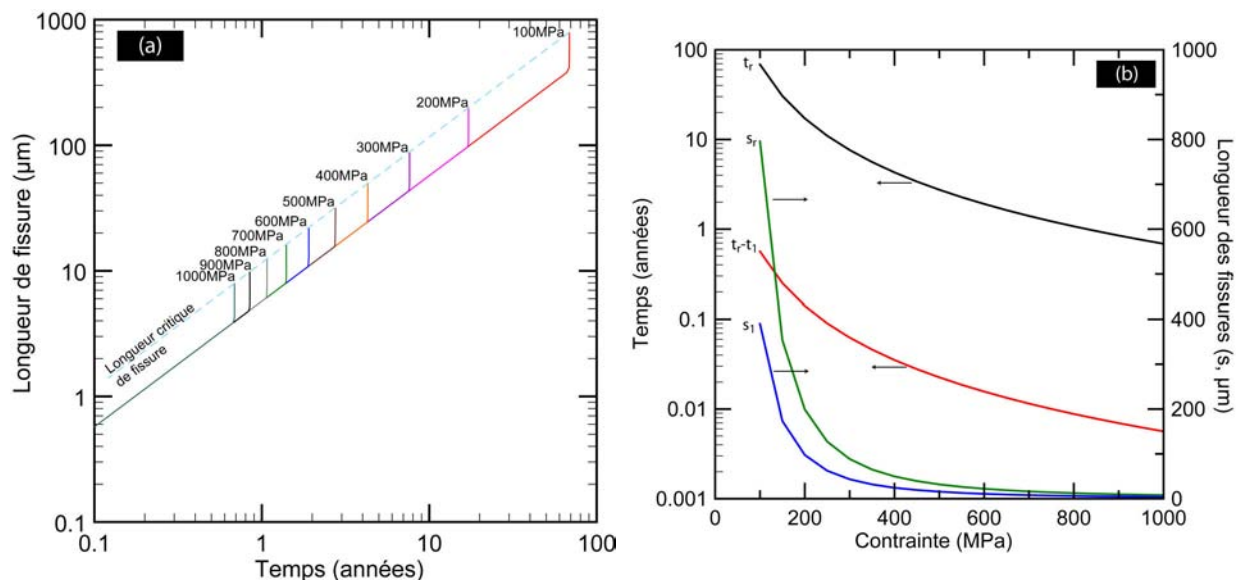


Figure 29 : dégradation combinée par vieillissement et fissuration lente. (a) : évolution de la longueur des défauts avec le temps à différentes contraintes appliquées (équations 16 et 20); (b) temps à la rupture (t_r), temps pendant lequel la croissance des défauts est contrôlée par la fissuration lente ($t_r - t_1$), taille des défauts critiques (s_r) et à la transition (s_1) en fonction de la contrainte appliquée (équations 17b, 17c, 21 et 22).

Notons tout de même que pour des contraintes appliquées élevées (supérieures à 300MPa alors que la contrainte maximale dans une tête de prothèse est de l'ordre de 100MPa au maximum), le vieillissement peut causer l'apparition de défauts susceptibles de s'étendre par propagation lente de fissure en une dizaine d'années, et donc est susceptible de mener à la rupture d'une tête *in vivo*.

On voit donc que la combinaison entre le vieillissement et la fissuration ne suffit pas à expliquer à elle seule la rupture des têtes. La présence de porosités percolante en leur centre, qui favorise la diffusion d'eau, est également un élément clef.

Ordre de grandeur du temps de pénétration de l'eau

Nous pouvons donc supposer un triple mécanisme : l'eau pénètre dans la porosité percolante au centre de la tête et fait en même temps vieillir le matériau jusqu'à l'apparition d'un défaut de taille suffisante pour que la rupture ait lieu par propagation lente de fissure.

Grâce à loi de Washburn⁹² (équation 23, dans laquelle γ est la tension de surface de l'eau et η sa viscosité dynamique), il est possible de calculer le temps t mis par l'eau pour pénétrer une certaine longueur h de capillaire de rayon r donné.

$$h(t)^2 = \frac{r\gamma}{2\eta}t \quad \text{ou} \quad t = h(t)^2 \frac{2\eta}{r\gamma} \quad (23)$$

La figure 30, qui reprend cette équation, montre que si l'on considérait que la porosité formait un capillaire rectiligne de diamètre submicronique (voir microstructure des zones poreuses⁴³ sur la figure 30), une tête de prothèse serait traversée de part en part par l'eau en quelques minutes ou heures. Ce temps est négligeable à l'échelle de la durée de vie de la prothèse.

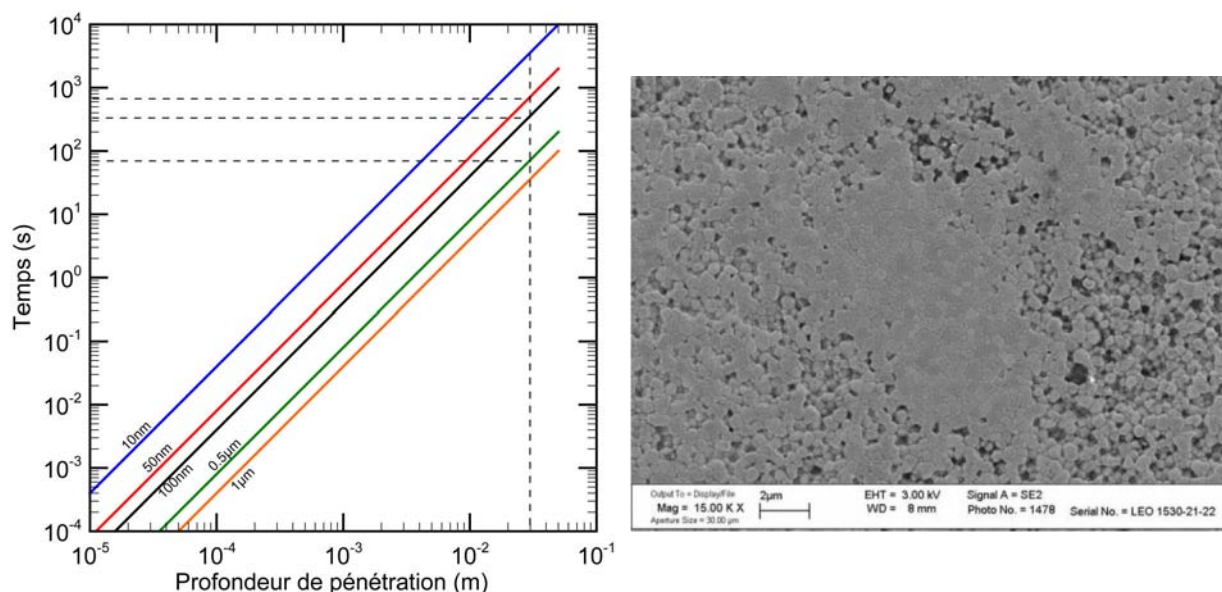


Figure 30 : à gauche, temps mis par l'eau pour atteindre une profondeur de pénétration donnée dans des capillaires de différents diamètres, à 37 °C ; à droite, microstructure des zones poreuses dans les têtes Prozyr® TH, montrant des diamètres de pores de l'ordre de 0.4 µm, d'après Maccauro et al.⁴³.

Cependant il faut aussi tenir compte du fait que la pénétration se fait par un chemin percolant. La longueur « utile » de ce chemin percolant est donnée par la longueur de l'épine dorsale de la porosité percolante (on pourrait aussi parler de tortuosité). L'épine dorsale ayant une structure fractale, sa longueur h dépend de son rayon de giration (que l'on prendra égal à la

profondeur de pénétration P_p) avec un exposant fractal D_B compris entre 1.74⁹³ et 2⁹⁴. De plus, les porosités ne sont pas rectilignes : en première approximation on peut considérer que l'eau doit contourner les grains, et ne peut pas passer à travers, ce qui multiplie son chemin par un facteur $\pi/2$. D'où l'équation 24 :

$$h = \frac{\pi}{2} \frac{P_p^{D_B}}{L_0^{D_B-1}} \quad (24)$$

où L_0 est une constante ayant la dimension d'une longueur. On peut calculer une borne supérieure de L_0 en considérant que pour les tout petits chemins (de longueur inférieure à la moitié de la taille de grains par exemple), la profondeur de pénétration est égale à la longueur de l'épine dorsale, ce qui mène directement à une longueur L_0 inférieure à la moitié de la taille de grains.

Finalement, le temps mis par l'eau pour atteindre une profondeur P_p s'écrit comme suit :

$$t = \frac{\pi^2 \eta}{2r\gamma} \frac{P_p^{2D_B}}{L_0^{2D_B-2}} \quad (25)$$

Cette équation est reprise sur la figure 31.

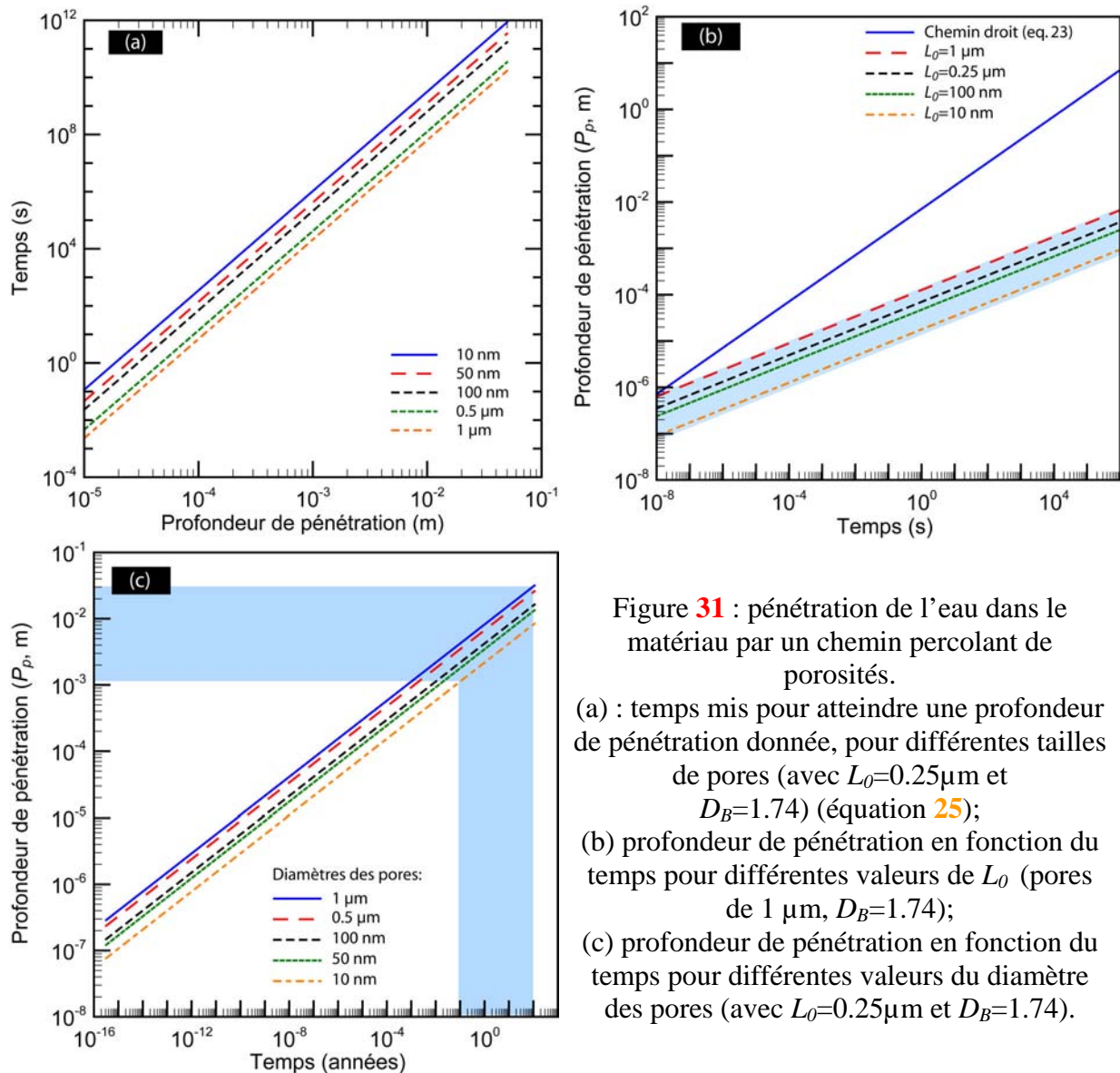


Figure 31 : pénétration de l'eau dans le matériau par un chemin percolant de porosités.
 (a) : temps mis pour atteindre une profondeur de pénétration donnée, pour différentes tailles de pores (avec $L_0=0.25\mu\text{m}$ et $D_B=1.74$) (équation 25);
 (b) profondeur de pénétration en fonction du temps pour différentes valeurs de L_0 (pores de 1 μm, $D_B=1.74$);
 (c) profondeur de pénétration en fonction du temps pour différentes valeurs du diamètre des pores (avec $L_0=0.25\mu\text{m}$ et $D_B=1.74$).

La figure 31 montre que la pénétration de l'eau dans le matériau est beaucoup plus longue si l'on prend en compte la dimension fractale de la percolation (de plusieurs ordres de grandeurs pour les profondeurs de pénétration supérieures à 100 μm). D'autre part, le paramètre L_0 , si il reste dans des dimensions physiquement raisonnables (ici il est pris entre 10 nm et 1 μm) joue assez peu sur le résultat (au maximum d'un facteur 10, négligeable devant le changement global, sauf aux toutes petites longueurs). L'aire grisée dans la figure 31c indique les conditions « normales » d'une prothèse : taille de porosité inférieure au micromètre et durée d'utilisation entre 1 mois et 100 ans. On voit que dans ces conditions, l'eau peut pénétrer sur une profondeur de quelques millimètres dans la prothèse.

Ainsi, quelque soit le modèle de pénétration de l'eau envisagé, on voit que la pénétration d'eau n'est pas un facteur limitant : en effet, dans tous les cas de figure elle est bien plus rapide que la rupture, au moins pour les contraintes usuelles dans les prothèses (de l'ordre de 100MPa). On pourra donc négliger dans ce qui suit le temps mis par l'eau pour atteindre les surfaces à vieillir.

Modèle de base avec défaut préexistant

Il existe au moins un cas dans lequel la porosité peut être considérée comme un canal rectiligne : celui où une fissure préexiste. Donnons à cette fissure une longueur initiale s_i . Alors les équations 16 et 17 se réécrivent comme suit :

$$s(t) = \alpha_d t + s_i \quad (26a)$$

$$\sigma_t \sqrt{\pi s(t)} = K_{I0} = \sigma_t \sqrt{\pi (\alpha_d t + s_i)} \quad (26b)$$

$$t = t_1 = \frac{1}{\alpha_d} \left[\frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{I0}}{\sigma_t} \right)^2 - s_i \right] \quad (26c)$$

En considérant que le temps de remplissage de la fissure (au plus quelques heures) est négligeable devant le temps de propagation, il suffit de remplacer t_1 par sa nouvelle valeur dans les équations 20 et 22 pour obtenir les graphiques de la figure 32 (tracés pour une contrainte de 100 MPa).

La figure 32 montre que la présence de défauts initiaux accélère la rupture. En revanche, même des gros défauts de 150 μm laissent envisager une durée de vie des pièces de plus de 40 ans, et encore plus de 30 ans pour des défauts de 200 μm . *A priori*, la présence de défauts et leurs interactions avec le vieillissement et la propagation lente de fissures n'influencent donc pas la durée de vie des prothèses en zircone, puisque celles-ci sont en général reprises au bout de 15 à 20 ans. Néanmoins, avec de tels défauts l'ordre de grandeur de la rupture « naturelle » et celui du temps in vivo deviennent dangereusement proches.

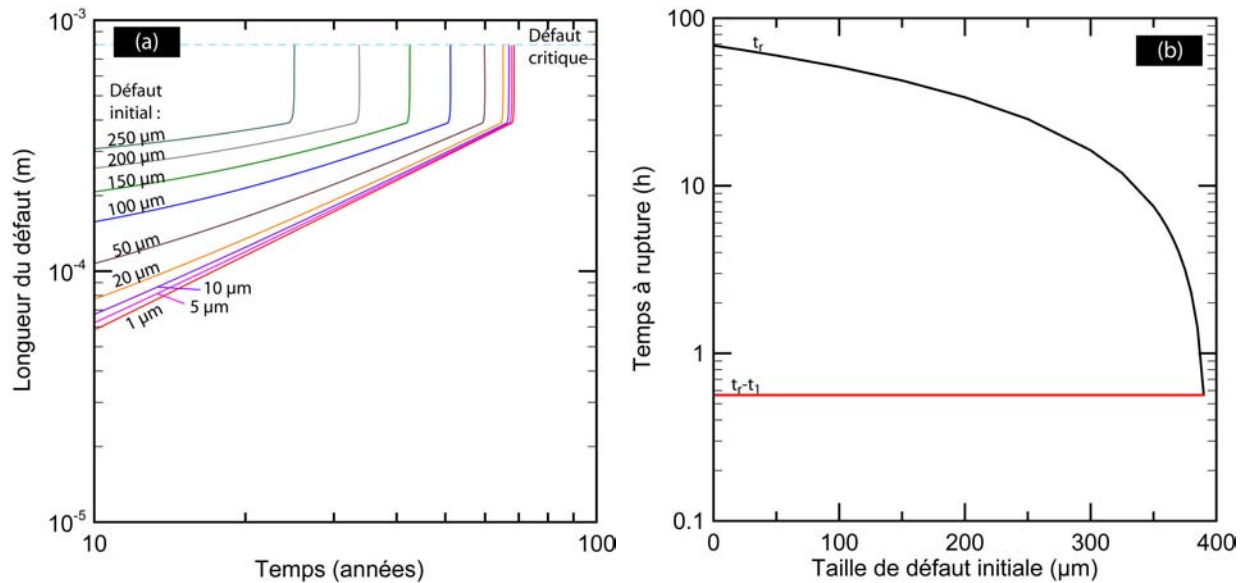


Figure 32 : (a) taille des défauts en fonction du temps déduite de l'équation 20, en présence de défauts initiaux de différentes tailles ; (b) temps à la rupture déduits de l'équation 22 en fonction de la taille initiale des défauts.

Représentation pour une contrainte appliquée de 100 MPa, à 37 °C dans l'eau

Prise en compte de la porosité fermée

On peut également envisager la possibilité d'un mécanisme dans lequel la porosité reste fermée, donc n'est pas complètement percolante, mais le devient sous l'action du vieillissement : le vieillissement permet de microfissurer l'espace entre deux porosités. L'eau pénètre par capillarité dans les pores de surface, fait vieillir le « fond » des pores, ce qui lui permet de rejoindre le pore suivant et de recommencer le même mécanisme. On a ainsi nettement ralenti la pénétration de l'eau par rapport au cas « capillarité seule », mais on l'a accéléré par rapport au cas sans porosité. Tout ceci peut être modélisé par l'équation 16 en y remplaçant α_d par un terme prenant en compte la porosité locale (intergranulaire), la taille du défaut s par le chemin à parcourir pour que l'eau atteigne une profondeur s , et en considérant qu'une porosité est remplie par l'eau en un temps négligeable :

$$s(t) = \frac{4}{\pi^2} \frac{\alpha_d}{(1-p)} t = \beta t \quad (27)$$

Dans l'équation 27, p désigne le taux linéaire de porosité dans la zone poreuse entre les granules, et β est une vitesse de croissance apparente des zones monocliniques. Pour prévoir le temps à la rupture et l'accroissement de la taille du défaut avec le temps, il faut donc remplacer α_d par β dans les équations 16 à 22. Ceci ne prend en compte que l'influence de la porosité sur la vitesse de vieillissement. Il faudrait également prendre en compte l'influence de la porosité sur la vitesse de propagation de fissure. Ceci se fait en remplaçant A par $A/(1-p)$ dans les équations 19 à 22. Le résultat de ces calculs est tracé sur la figure 33. Les temps à rupture sont diminués par rapport au modèle de matériau sans porosité, mais seulement de 20% environ au maximum si l'on veut rester dans les microstructures réalistes.

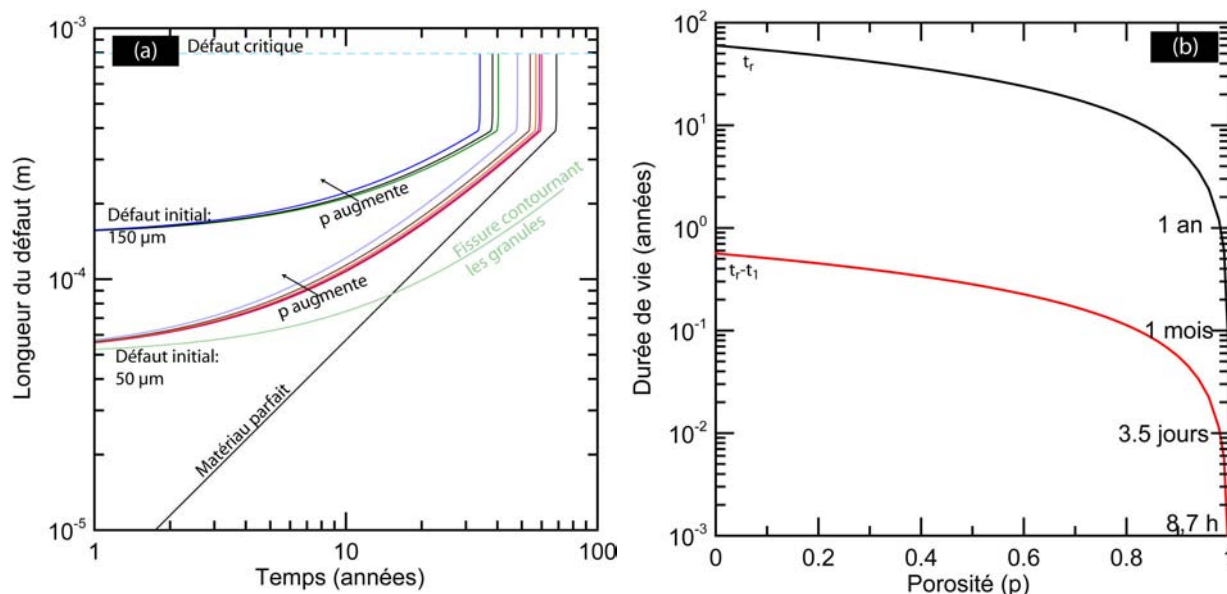


Figure 33 : (a) taille des défauts en fonction du temps déduite de l'équation 20, en présence de défauts initiaux de 50 ou 150 μm , en tenant compte de la porosité (50 μm : $p=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$; 150 μm : $p=0.05, 0.1, 0.2$), et comparaison avec une fissure contournant les granules (en clair ; défaut initial 50 μm , $p=0.05$) ; (b) temps à la rupture déduits de l'équation 22 en fonction de la porosité, pour un défaut initial de 50 μm .

Représentation pour une contrainte appliquée de 100 MPa, à 37 °C dans l'eau

Conclusion

Prendre en compte les combinaisons vieillissement – fissuration – diffusion nécessite aussi de modéliser un peu plus précisément la microstructure exacte du matériau. Cela permet de calculer des temps à rupture réalistes, généralement bien plus courts que ce qui est attendu en considérant chacun des mécanismes pris séparément. La leçon de ce chapitre est que la rupture peut être atteinte en des temps (~60 ans) commensurables avec les durées d'utilisation des prothèses en zircon, même en utilisation normale.

Autres interactions

Ce qui précède combine les lois de vieillissement et de fissuration en un modèle de dégradation unique. Comme les deux phénomènes se produisent à des échelles de temps assez différentes, on peut considérer qu'aucun des deux phénomènes n'agit sur l'autre (bien que la combinaison des deux agisse sur la dégradation).

En revanche il existe d'autres interactions qui sont encore mal connues. Ce sont en particulier les interactions vieillissement – frottement, vieillissement – choc et vieillissement – traitements thermiques. Seules les deux premières, qui mettent en jeu les sollicitations mécaniques, sont à considérer dans le cas de prothèses orthopédiques.

L'interaction vieillissement – frottement se comprend facilement : les contraintes mécaniques mises en jeu lors du frottement ainsi que les effets thermiques accélèrent le vieillissement, et la dégradation de la surface qui en résulte augmente le coefficient de frottement, ce qui exacerbe les contraintes et les effets thermiques. On peut voir un exemple du résultat sur la figure 6c, qui montre un taux de phase monoclinique plus important aux endroits frottants. Si le principe de cette interaction va de soit, elle n'est encore pas quantifiée dans la littérature (et fait l'objet de certains de nos travaux en cours).

Les effets des chocs sur le vieillissement sont du même ordre et pas encore quantifiés non plus.

A.2] Alternatives à la zircone yttrée

A.2.a) Nouvelles approches de la zircone : Comment éviter le vieillissement ?

Dans la zircone 3Y-TZP habituellement utilisée comme biocéramique, on peut ralentir le vieillissement mais jamais le supprimer complètement. Pour ceci, il faudra utiliser d'autres matériaux monolithiques ou composites à base de zircone.

i) Augmenter la stabilité intrinsèque de la Y-TZP

La première solution venant à l'esprit est d'augmenter le taux d'yttrium ou de réduire la taille de grains afin d'augmenter la stabilité intrinsèque du matériau. Ceci augmente certainement la résistance au vieillissement⁹⁵, mais cette résistance améliorée vient d'une inhibition de la transformabilité de la phase quadratique, qui résulte en une détérioration des propriétés mécaniques (ténacité et contrainte à la rupture, figure 4)³¹. De plus, comme le montre le diagramme de phase de la figure 2, la proportion de phase cubique augmente avec le taux d'yttrium. Ceci conduit encore à une baisse des propriétés mécaniques : en plus de la moindre transformabilité de la phase quadratique, plus de phase cubique signifie moins de phase quadratique, à l'origine du renforcement par transformation de phase. D'autre part, comme exposé plus haut, un appauvrissement en yttrium des grains quadratiques entourant les grains cubiques peut se produire, ce qui peut déstabiliser localement la phase quadratique et faciliter la germination du vieillissement⁸⁶ ; néanmoins à notre connaissance ce scénario n'a pas encore été observé.

ii) Stabilisation par co-dopage

Le dopage secondaire par un deuxième oxyde (ou co-dopage) est une voie possible pour améliorer la Y-TZP. Le co-dopage peut avoir des effets sur la stabilité de la zircone par deux mécanismes distincts. En introduisant une phase secondaire, on peut jouer sur la croissance des grains et les contraintes internes ; c'est le cas en particulier pour les co-dopages à la silice, à l'alumine par exemple. En changeant la structure ou la nature des défauts, on joue également sur les contraintes internes et sur la mobilité des défauts, donc sur la stabilité intrinsèque de la zircone ; c'est le cas des co-dopages aux oxydes pentavalents (changement d'environnement des lacunes d'oxygène) et à la cériine. De nombreux systèmes ternaires à base de zircone yttrée ont été testés, parmi lesquels ZrO_2 - Y_2O_3 -(Al_2O_3 , SiO_2 , ou CeO_2) sont les plus étudiés. Des études existent aussi en nombre plus réduit sur les systèmes ZrO_2 - Y_2O_3 -(Sc_2O_3 / Er_2O_3 / PrO_2 / V_2O_5 / Nb_2O_5 / Ta_2O_5).

Formation d'une phase secondaire

Co-dopage yttrium - alumine

La présence de petites quantités d'alumine dans la zircone 3Y-TZP (entre 0,15 et 3%) résulte en un ralentissement des cinétiques de vieillissement^{96,97} et accroît la température à laquelle le vieillissement est le plus rapide⁹⁸, tout en accroissant la ténacité et la contrainte à la rupture⁹⁹. Ceci est en particulier dû à une amélioration de la densification, offrant la possibilité de fritter

à des températures inférieures et d'obtenir des tailles de grains plus faibles. Lorsque des traces d'alumine sont présentes, l'alumine ségrège aux joints de grains, et peut y former une phase vitreuse en présence d'autres éléments (silicium notamment)^{100,101}. Lorsque de l'alumine est présente en quantité importante (au dessus de 0,5 wt.%), des particules d'alumine se forment également. Lors du frittage, les joints entre deux grains de zircone vont traverser les particules d'alumine, qui vont tendre à pomper les impuretés (en particulier la silice) « nettoyant » de ce fait les joints de grains, mais aussi à freiner le mouvement des joints de grains.

Co-dopage yttrium - silice

L'influence de la silice est plus controversée. Lange et al.⁶⁴ ou Schmauder and Schubert⁶⁸ ne relèvent aucun effet sur les propriétés mécaniques ou le vieillissement. Par contre, d'autres équipes (dont la nôtre) ont montré qu'un refroidissement lent après frittage de zircons 3Y-TZP contenant de petites quantités de silice permet la formation de grains arrondis et d'une phase vitreuse aux joints triples, résultant en une diminution des contraintes internes et conduisant à une amélioration de la résistance au vieillissement^{102,103,104}. L'effet des traitements thermiques sur la microstructure des zircons dopés silice est primordial : en effet, à haute température une phase vitreuse contenant de la silice, de l'yttrium et du zirconium est présente aux joints de grains. Un refroidissement rapide gèle cette configuration, alors qu'un refroidissement lent permet à la phase vitreuse de se retirer des joints de grains, et à l'yttrium et au zirconium présents dans la phase vitreuse de se déposer sur les grains environnants¹⁰⁵. La phase vitreuse se retrouve alors majoritairement aux joints multiples, permettant l'apparition des grains arrondis.

Ces effets de l'alumine et de la silice sont pris en compte par les fabricants de poudres. Tosoh par exemple commercialise une poudre (TZ3Y-E) contenant de faibles quantités d'alumine et de silice, frittant à plus basse température. Les pièces obtenues à partir de cette poudre sont moins sensibles au vieillissement que les pièces obtenues à partir d'une poudre ultra pure¹⁰⁶, sans que cette amélioration soit suffisante pour garantir une résistance au vieillissement suffisante.

Changement de la nature des défauts

Co-dopage yttrium - cérium

Le co-dopage au cérium et à l'yttrium a probablement été le plus examiné, en particulier dans des systèmes à base de Ce-TZP (dans lesquels la présence d'yttrium provoque une diminution de la mobilité des joints de grains résultant en une taille de grain plus petite, donc augmentant la stabilité du matériau). La présence de Ce en solution solide dans la Y-Ce-TZP est probablement à l'origine d'une stabilisation stérique par les gros cations Ce^{4+} qui s'ajoute à la stabilisation par les lacunes d'oxygène de la Y-TZP. Dans ce système, on peut obtenir des matériaux en phase quadratique avec un dopage de 4 mol.% CeO_2 et 1 mol.% Y_2O_3 ¹⁰⁷. L'ajout de cérium à la Y-TZP augmente la taille de grain^{108,109,110} mais améliore la résistance au vieillissement^{110,111}. Pour des tailles des grains de l'ordre du micromètre, il apparaît qu'une composition de l'ordre de 7Ce-1.25Y-TZP offre un bon compromis entre propriétés mécaniques ($K_{IC} \sim 10-17 \text{ MPa.m}^{1/2}$ et $\sigma_R \sim 750-900 \text{ MPa}$ en flexion) et résistance au vieillissement (extrapolé d'après les résultats de Lin et al.^{112,113}) (figure 34). D'après les mêmes auteurs, les compositions 8Ce-xY-TZP et 5.5Ce-yY-TZP ne vieillissent pas pour $x > 1 \text{ mol\% } Y_2O_3$ et $y > 2 \text{ mol\% } Y_2O_3$. Cependant ces études ne sont pas menées à taille de grain constante. A notre connaissance il n'existe pas encore de carte composition – taille de grain – vieillissement dans le système Ce-Y-TZP. Il est donc difficile pour le moment de connaître le meilleur système.

Co-dopage yttrium - niobium

L'idée d'ajouter des oxydes pentavalents à la zircone yttriée vient en particulier du fait qu'un des mécanismes à l'origine du vieillissement est l'occupation de lacunes d'oxygène par des ions hydroxyles ou par des molécules d'eau. Doper à la fois par un oxyde pentavalent et par un oxyde trivalent permet de réduire le nombre de lacunes d'oxygène¹¹⁴, donc a priori la sensibilité au vieillissement du matériau.

L'oxyde de niobium paraît être un des dopants pentavalents les plus intéressants. En effet, l'addition de 5% d'oxyde de niobium Nb₂O₅ à une 3Y-TZP¹¹⁵ décroît la sensibilité au vieillissement à l'air (sans présence de vapeur d'eau) et améliore la ténacité. Ceci tiendrait d'une part au fait que la stabilité à long terme de la phase quadratique est améliorée par la diminution du nombre de lacunes d'oxygènes par rapport à la 3Y-TZP. D'autre part, la présence d'oxydes pentavalents conduirait à une tétragonalité (rapport *c/a*) élevée de la phase quadratique¹¹⁴, ce qui entraîne des contraintes internes plus importantes facilitant la transformation de phase q-m sous contrainte, et donc favorisant le renforcement par transformation de phase et la résistance à la propagation de fissures. Néanmoins, il a été montré que non seulement la quantité de lacunes d'oxygènes diminue, mais en plus la mobilité des lacunes restantes est diminuée aussi (les lacunes sont piégées dans des défauts du type $(Y_{Zr}^- V_O^{2+} Y_{Zr}^-)^0$, autrement dit elles sont associées aux ions yttrium très peu mobiles à température ambiante^{116,117}). La cinétique de diffusion des ions OH⁻, jouant sur le vieillissement, pourrait donc être elle aussi affectée. De plus, un ordre entre les cations dopants (Y et Nb) peut apparaître, se traduisant par l'apparition de YNbO₄ à haute température¹¹⁸ (au dessus de 1400°C) qui pourrait déstabiliser la zircone en la privant de stabilisant. Un système contenant autant de niobium que d'yttrium pourrait être optimal du point de vue du vieillissement. Cependant, si de tels systèmes on déjà été étudiés pour leurs propriétés thermiques^{114,119}, leur stabilité face au vieillissement hydrothermal reste inconnue.

Co-dopage yttrium - tantale

Quant à l'oxyde de tantale (Ta₂O₅), de la même façon que l'oxyde de niobium, lorsqu'il est associé à l'oxyde d'yttrium et en concentration égale il est capable de stabiliser complètement la phase quadratique en augmentant la tétragonalité¹¹⁴. Lorsque la concentration d'yttrium est supérieure, il se forme un système biphasé : une phase quadratique dans laquelle les concentrations en Tantale et en Yttrium sont égale (donc *a priori* sans lacunes d'oxygène), et une phase cubique concentrant l'yttrium en excès (donc les lacunes d'oxygènes). De tels systèmes offrent en théorie une bonne résistance au vieillissement hydrothermal, mais cela reste à vérifier.

Notons que certains auteurs observent que le tantale et le niobium déstabilisent la phase quadratique^{120,121}, mais leurs mesures sont menées sur des matériaux peu denses et de microstructure assez grossière (tailles de grains de 6 à 8 μm), ce qui explique l'omniprésence de la phase monoclinique directement après frittage.

Co-dopage yttrium - vanadium

Les autres dopants pentavalents n'offrent pas le même intérêt. Le vanadium par exemple est capable de stabiliser la zircone sous forme quadratique^{122,123}. Néanmoins, il apparaît que lorsque on ajoute du V₂O₅ à la zircone, le vanadium se retrouve sous forme V⁴⁺ en substitution du zirconium¹²⁴, donc ne produit pas d'effets sur la quantité de lacunes. De plus, le vanadium est susceptible de réagir avec l'yttrine lors du frittage (pour former YVO₄)¹²⁵, ce qui risque de déstabiliser la zircone^{126,127}.

iii) Stabilisation de la zirconite à l'aide d'autres dopants

Stabiliser la zirconite uniquement à l'aide d'autres oxydes que l'yttrium pourrait être une voie aussi prometteuse. Parmi les différents oxydes testés, seuls quelques uns permettent d'obtenir une zirconite suffisamment stable à température ambiante, et ce soit sous forme de TZP (tetragonal zirconia polycrystal, qui est comme son nom l'indique un polycrystal de zirconite quadratique), soit sous forme de PSZ (partially stabilized zirconia, dans laquelle des précipités quadratiques sont dispersés dans une matrice de zirconite cubique).

Autres Tetragonal Zirconia Polycrystals

Stabilisation au cérium

Il est bien connu que le dopage à l'oxyde de Cérium (CeO_2) stabilise la phase quadratique de la zirconite. En revanche, deux inconvénients des Ce-TZP ont jusqu'ici gêné leur application : leur moindre dureté et leur moindre contrainte à la rupture lorsqu'on les compare à la Y-TZP. Cependant, les zirconites cériées présentent deux avantages sous-exploités : une meilleure ténacité¹²⁸ et une bien meilleure résistance au vieillissement⁴⁶. Les compositions les plus courantes varient de 9% à 16% molaires d'oxyde de cérium (CeO_2). En dessous de 9%, la stabilisation n'est pas effective et les pièces éclatent au frittage. Au dessus de 16%, la phase quadratique est trop stable et les propriétés mécaniques sont basses. La composition optimale pour les propriétés mécaniques à température ambiante semble être de 12 mol% CeO_2 (cf. tableau 4).

Un relatif désintérêt des céramistes pour ce matériau fait qu'il est difficile de trouver dans la littérature des zirconites cériées de microstructure optimisée. La plupart des zirconites cériées à peu près denses présentent des tailles de grains supérieures à $1 \mu\text{m}$ ^{129,130}. On note une variation non linéaire de la ténacité avec la taille de grains, avec par exemple un optimum de $13 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ autour de $2 \mu\text{m}$ pour une 9 Ce-TZP¹³¹. Mais les zirconites cériées sub-microniques sont encore très rares¹³².

Le vieillissement de la Ce-TZP, très lent mais bien réel, est probablement dû à la présence de lacunes d'oxygènes. En effet, le Cérium dans la zirconite cériée peut être graduellement réduit de Ce^{+4} à Ce^{+3} à haute température et sous vide (10^{-1} à 10^{-2} Pa), en atmosphère inerte (Ar, He) ou pauvre en oxygène^{133,134}, et la présence de petites quantités de lacunes d'oxygène n'est donc pas à exclure même dans les matériaux frittés sous air. On n'a par contre aucune donnée sur les effets de la taille de grain et du taux de cérium sur le vieillissement.

La réduction du cérium joue aussi un grand rôle sur les propriétés mécaniques. En effet, il a été montré que des pièces frittées sous atmosphère réductrice peuvent casser au frittage, ce qui peut être dû soit à une sous-stabilisation (donc transformation q-m catastrophique), soit à une sur-stabilisation (donc transformation q-m complètement inhibée et pas de renforcement par transformation de phase). Or, certains auteurs montrent qu'après réduction, la Ce-TZP voit sa capacité à la transformation sous contrainte (donc la ténacité) diminuée¹³⁵, ce qui tend à prouver la seconde hypothèse. *A contrario*, Zhao et al. obtiennent des propriétés mécaniques améliorées par un frittage sous atmosphère réductrice¹³⁶. La différence provient des conditions de réduction : dans le deuxième cas, la réduction a été faite à haute température en même temps que le frittage, ce qui a permis au Cérium de diffuser. Une partie du cérium a formé une nouvelle phase (ZrCeO_4). De plus, il a été montré que le cérium +III a tendance à ségréger aux joints de grains¹³⁷. Ces deux effets combinés provoquent un appauvrissement des grains quadratiques en cérium, et il est donc plus facile de les déstabiliser sous contrainte, d'où les meilleures propriétés mécaniques. Dans la première étude¹³⁵ par contre, la réduction a été faite à basse température (1000°C) sous hydrogène, ce qui a empêché la diffusion du cérium. La réduction a donc introduit de nouvelles lacunes d'oxygène, ce qui a eut pour effet de sur-stabiliser la zirconite et de diminuer ses propriétés mécaniques. Notons que dans leur étude, Zhao et al.¹³⁶ observent aussi une Ce-TZP frittée sous vide dans une matrice de

graphite. Ce dernier matériau est complètement monoclinique après frittage. L'explication la plus plausible est celle d'une réduction exacerbée du cérium, et donc d'une migration exagérée du Ce^{3+} vers les joints de grains.

Une exploitation intéressante de la réduction du cérium a été tentée par Zhu¹³⁸ : stabiliser la zircone avec $CeO_{1.5}$ au lieu de CeO_2 . Cet auteur a montré que les zircons stabilisés avec $CeO_{1.5}$ sont moins transformable (à taux de cérium équivalent) que celles stabilisées avec CeO_2 , et qu'il est possible de stabiliser de la zircone avec moins de 9% de $CeO_{1.5}$ (alors que c'est la limite inférieure avec CeO_2). Ces résultats sont tout à fait cohérents avec le mécanisme de stabilisation de la zircone quadratique proposé plus haut (cf paragraphe **A1a.ii**) : stabilisation par diminution de la surpopulation d'oxygène autour des cations zirconium. En effet les deux causes possibles de la diminution de cette surpopulation sont ici présente : d'une part dilatation du réseau cationique par la présence de gros ions Ce^{3+} , d'autre part diminution de la quantité d'oxygène grâce à la réduction. En revanche, la présence de lacunes d'oxygène en quantité importante rend probablement ces matériaux sensibles au vieillissement.

Un intérêt connu depuis longtemps¹³⁹ des zircons contenant beaucoup de cérium est leurs bonnes propriétés mécaniques à basse température. En effet, la température T_0 (q-m) de ces zircons se situe proche de la température ambiante. Elles n'offrent donc leurs propriétés mécaniques optimales que lorsque la température de test est suffisamment éloignée de T_0 (q-m), donc suffisamment basse. Cet effet semble ne pas exister dans les 10Ce-TZP et 12 Ce-TZP (pour lesquelles $T_0 > 120K$ ¹⁴⁰, et qui présentent une certaine quantité de transformation de phase spontanée même à 77K¹⁴¹). Les compositions optimales se situent entre 14.5 et 16.5 mol% CeO_2 ^{141,142}, pour lesquelles la température T_0 (q-m) se situe en dessous de 44K. Dans ces conditions aussi bien la contrainte à la rupture que la ténacité augmentent en passant de la température ambiante à 77K, puis à 4.2K. Notons que cette augmentation a lieu même à 77K, au dessus de T_0 (q-m), ce qui pose la question de la **variation de T_0 (q-m) avec la contrainte appliquée**, de façon similaire à ce qui se passe dans les métaux (en particulier dans les alliages à mémoire de forme). Cette variation mériterait d'être étudiée, dans toutes les zircons dopées et non dopées...

Stabilisation au scandium

La stabilisation de la zircone en phase quadratique par 3 à 10% de Sc_2O_3 est connue depuis longtemps¹⁴³. Malgré ceci, elle reste peu utilisée, peut être en raison du prix prohibitif de l'oxyde de scandium (15 à 30 000 \$ le kilogramme, contre 10 fois moins pour de l'oxyde d'yttrium de même pureté¹⁴⁴...). La zircone stabilisée au scandium peut présenter des propriétés mécaniques largement comparables à celles de la zircone yttrée^{145,146}. En effet, l'ion Sc^{3+} est d'une taille très proche de celle de l'ion Zr^{4+} (0,87 Å contre 0,84 Å)¹⁴⁷, et de fait il est possible que la composante de la stabilisation liée à l'effet stérique soit faible. Néanmoins les Sc-TZP comportent, à dopage équivalent, autant de lacunes d'oxygènes que la zircone yttrée. Elles sont donc sensibles aussi au vieillissement¹⁴⁸ (figure 34). L'utilisation la plus adaptée du scandium dans la zircone semble être en co-dopage avec l'yttrium^{147,149}, afin d'améliorer la tenue mécanique de capteurs de gaz en conservant une conductivité ionique élevée¹⁴⁹.

Stabilisation à l'antimoine, au bismuth et au neptunium

L'antimoine¹⁵⁰ (sous forme Sb^{3+}) stabilise la zircone en se substituant au zirconium. Il est par contre très difficile de fritter des poudres de zircons stabilisés à l'antimoine, à cause de la formation de Sb_4O_6 , volatil à haute température, et dont le départ déstabilise la phase

quadratique. La stabilisation par le bismuth¹⁵¹ n'est pas non plus satisfaisante, puisqu'elle est inopérante au dessus de 800°C (rendant impossible le frittage), sauf lorsque la zircone se trouve sous la forme de films minces¹⁵². Le neptunium est très soluble dans la zircone, et lui confère une stabilité améliorée en atmosphère réductrice¹⁵³. Cependant, ni Bi, ni Sb ni Np ne sont envisageables dans des applications courantes, particulièrement celles mettant en jeu la santé.

Partially stabilized Zirconia : Stabilisation au calcium ou au magnésium

Les zircons stabilisés au Calcium (Ca-PSZ), et au magnésium (Mg-PSZ) sont très courantes. Sur la Mg-PSZ, la Y-TZP présente l'avantage de posséder des contraintes à la rupture supérieures (tableau 4). Cet avantage doit être relativisé : en effet, la contrainte à la rupture est mesurée sur des échantillons parfaitement polis. On sait que les pièces réelles ne remplissent pas forcément ce critère. Par exemple, dans une tête de prothèse de hanche, les zones soumises aux contraintes de traction les plus importantes sont situées au voisinage du cône (usiné dans la tête, et non poli). De ce fait, la ténacité, ou mieux encore, le seuil de propagation K_{I0} sont des grandeurs probablement plus cruciales que la contrainte à la rupture pour prévoir la durabilité des matériaux. Vues sous cet angle, la Mg-PSZ¹⁵⁴ redevient une alternative intéressante à la Y-TZP, présentant des ténacités et seuils plus élevés sans trop sacrifier en contrainte à la rupture (figure 35). De plus, en comparaison de la Y-TZP, la Mg-PSZ¹⁵⁵ est presque immunisée contre le vieillissement (figure 34). Notons au passage que la Mg-PSZ est présentée comme un biomatériau depuis 1984¹⁵⁶.

La stabilité face à l'humidité de la zircone stabilisée au calcium (Ca-PSZ) est comparativement bien moins étudiée, bien que ce matériau soit connu depuis longtemps et qu'il ait permis la découverte du phénomène de renforcement par transformation de phase. A notre connaissance, la seule étude qui s'y rapporte plus ou moins¹⁵⁷ mentionne une possible augmentation de la quantité de phase monoclinique pendant quelques jours à température ambiante, avant saturation (figure 34). Cependant, cette augmentation serait plutôt due à la transformation de précipités quadratiques de taille juste supérieure à la taille critique pour une transformation spontanée vers la phase monoclinique. Notons cependant que les propriétés mécaniques peuvent être sévèrement affectées par cette transformation spontanée.

Aucune étude sur le vieillissement à long terme en atmosphère humide de la Ca-PSZ n'a été trouvée, et seulement quatre semblent exister pour la Mg-PSZ^{158,159,160,161}. Les trois premières montrent que l'exposition pendant des temps supérieurs à 10 jours à un milieu aqueux au dessus de 200°C provoque une migration du magnésium vers l'eau, et donc une déstabilisation de la surface et la transformation q-m (figure 34). On ne peut donc exclure un vieillissement hydrothermal de ces matériaux. Un tel phénomène semble néanmoins peu gênant pour les applications usuelles : ces matériaux étant utilisés industriellement depuis longtemps, on peut penser que d'éventuels problèmes dus au vieillissement auraient été détectés. Les premières mesures sur des têtes de prothèse en Mg-PSZ explantées après 5 ans ne montrent aucun vieillissement¹⁶¹. Ce point est néanmoins à réexaminer en fonction de ce que l'on a appris dernièrement sur les Y-TZP.

Comme les autres zircons, les Mg-PSZ présentent des propriétés mécaniques améliorées à basse température^{162,163}.

Matériaux	Ténacité (K_{IC} , $MPa\sqrt{m}$)	Seuil (K_{I0} , $MPa\sqrt{m}$)	Contrainte à la rupture (MPa)	Dureté Vickers
3Y-TZP	5.4	3.5	1000	1200-1300
Mg-PSZ	8	6	600	1000
12Ce-TZP	7.8	5.1	700	1000-1100
8Ca-PSZ	6		600	
4Sc-TZP			1500	

Tableau 4 : propriétés mécaniques typiques de différentes zircons

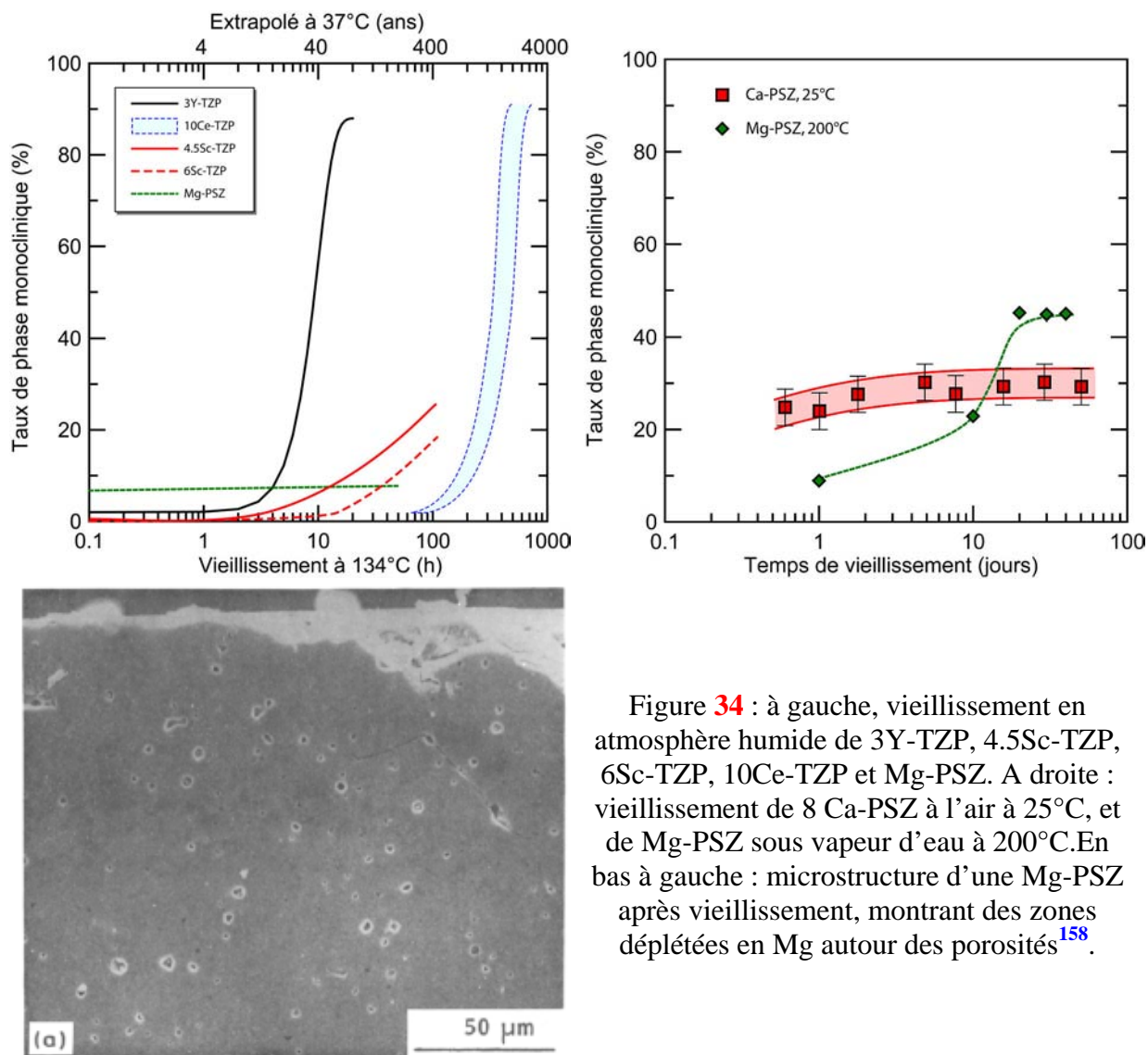


Figure 34 : à gauche, vieillissement en atmosphère humide de 3Y-TZP, 4.5Sc-TZP, 6Sc-TZP, 10Ce-TZP et Mg-PSZ. A droite : vieillissement de 8 Ca-PSZ à l'air à 25°C, et de Mg-PSZ sous vapeur d'eau à 200°C. En bas à gauche : microstructure d'une Mg-PSZ après vieillissement, montrant des zones dépletées en Mg autour des porosités¹⁵⁸.

iv) Stabiliser la surface des pièces en zircon

Sur les zircons monolithiques, la dégradation due au vieillissement commence systématiquement par une transformation de phase q-m en surface. D'autre part, cette même transformation de phase est à l'origine des bonnes propriétés mécaniques des TZP lorsqu'elle se produit en volume, au voisinage d'une fissure. Il est donc *a priori* possible de conserver de bonnes propriétés mécaniques et d'améliorer la résistance au vieillissement en stabilisant uniquement la surface. Il a d'ailleurs été montré que des traitements de nitruration réduisent significativement le vieillissement de pièces en Y-TZP tout en préservant leurs propriétés mécaniques^{164,165}. Lors de ces traitements la diffusion d'azote (en substitution de l'oxygène) dans la zircon entraîne la formation d'une couche de zircon cubique (ou quadratique en phase t' selon les auteurs^{166,167}) plus ou moins épaisse (entre quelques microns et 1 mm pour une nitruration de 10h à 1600°C), supprimant le vieillissement¹⁶⁸ (900h dans l'eau 100°C ne provoquent aucun changement structural mesurable en surface par spectroscopie Raman). Cependant, juste sous la surface se forme un mélange des phases quadratique et cubique, susceptible de se transformer vers la phase monoclinique lors d'un vieillissement à l'air entre 600°C et 800°C¹⁶⁸. Ce phénomène de transformation en sous couche n'a pas été étudié aux températures usuelles pour le vieillissement hydrothermal (entre l'ambiante et 250°C), mais est potentiellement néfaste (au bout de quelques années, un vieillissement sous la surface risque d'entraîner le détachement de grandes parties de la surface).

La stabilisation de la surface peut se faire également par cémentation¹⁶⁹, mais il apparaît qu'un traitement de carbo-nitruration serait le plus efficace¹⁷⁰, apportant la même stabilité en surface que les traitements au carbone seul ou à l'azote seul, mais à des températures de 100 à 300°C inférieures, ce qui permet de conserver des microstructures fines à cœur des pièces. Notons un grand déficit d'études sur ces systèmes, qui mériterait d'être comblé...

A.2.b) Autres matériaux céramiques

Ces matériaux sont mentionnés ici par souci d'exhaustivité, mais n'ayant pas (encore ?) fait l'objet d'études approfondies de ma part, le chapitre qui leur est consacré sera court.

i) Les composites alumine – zircon

Composites microniques

L'idée des composites alumine – zircon est au départ de tirer parti des avantages de deux matériaux : la dureté et l'inertie chimique de l'alumine, et le renforcement par transformation de phase de la zircon. La manière la plus évidente de réaliser ceci est de créer une dispersion homogène de grains de zircon dans une matrice alumine. Une fissure se propageant dans un tel matériau provoquera la transformation q-m des grains de zircon, et sera donc ralentie par les contraintes de compression résultant de la transformation. Ceci nécessite deux conditions : d'une part, que les grains de zircon soient quadratiques au départ, et d'autre part qu'ils soient susceptibles de se transformer sous contrainte. Ces deux conditions sont remplies lorsque les grains de zircon ont une taille comprise entre deux valeurs critiques : taille inférieure à la taille de transformation q-m spontanée, et supérieure à la taille en dessous de laquelle aucune transformation n'est possible. Ces deux tailles dépendent évidemment de la stabilité de la zircon utilisée, mais les composites réalisés suivant cette philosophie présentent généralement des tailles de grains de quelques dixièmes de microns.

Dans les composites alumine – zircon, la stabilisation de la zircon est obtenue grâce à la présence de la matrice d'alumine, très rigide. De ce fait, le dopage à l'yttrium n'est pas

nécessaire, et on peut éviter la présence de lacunes d'oxygène et donc le vieillissement (matériau A10Z0Y de la figure 35). Cependant, même dans les composites contenant de la zircono yttrée, le vieillissement est fortement ralenti. Il peut même être évité si la quantité de zircono est suffisamment faible (en dessous du seuil de percolation) pour que la transformation quadratique – monoclinique, une fois initiée, ne se propage pas de grain en grain.

Des composites alumine – zircono à renforcement par transformation de phase sont déjà implantés depuis quelques années. Il s'agit par exemple du matériau Biolox Delta® développé par Ceramtec. Ils montrent une résistance au vieillissement améliorée¹⁷¹ (mais pas complète – matériau ZTA de la figure 35a – car le taux de zircono est légèrement au dessus du seuil de percolation), et une résistance à la fissuration excellente (tableau 5 et figure 35b).

Matériaux	Ténacité (K_{IC} , MPa \sqrt{m})	Seuil (K_{I0} , MPa \sqrt{m})	Contrainte à la rupture (MPa)	Dureté Vickers
A10Z0Y	5.8	4	700-900	1800
Micro-Nano Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	6	5	600	1800
Nano-Nano Ce-TZP- Al ₂ O ₃	8.4	4.6	900	1300

Tableau 5 : propriétés mécaniques de quelques aluminos – zircons

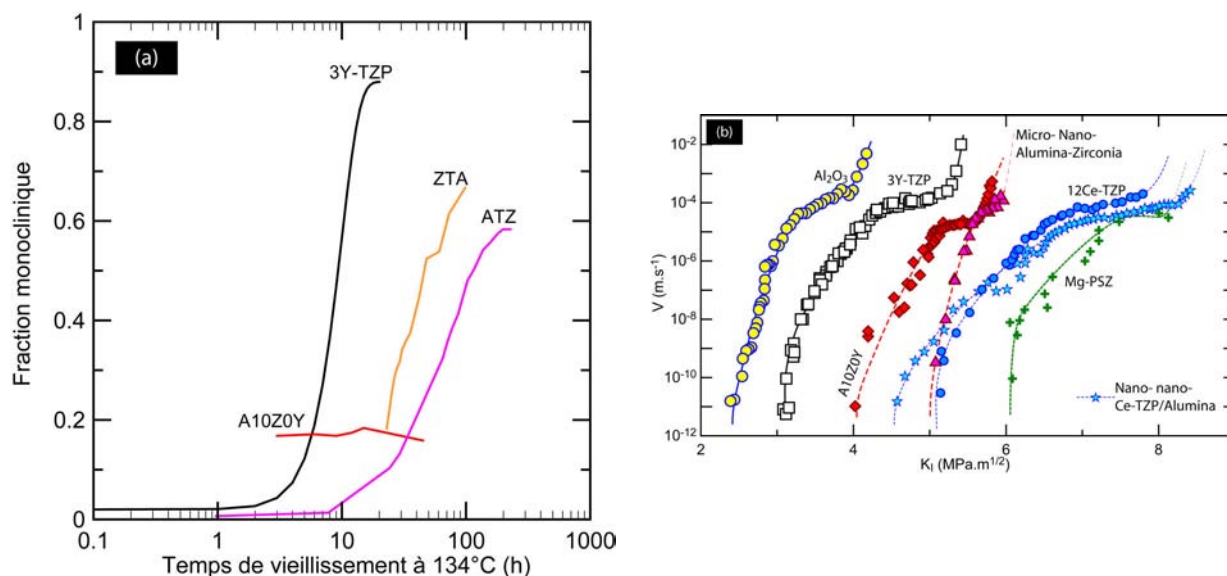


Figure 35. (a) : comportement au vieillissement de différentes aluminos-zircons ; (b) : comportement à la fissuration de ces mêmes matériaux (ZTA non représentée).

Il existe d'autres composites alumine – zircono, basés eux sur une matrice de zircono contenant des particules d'alumine¹⁷², qui présentent une dureté améliorée par rapport à la zircono et un vieillissement moins important, mais toujours présent (matériau ATZ dans la figure 35).

Composites « nano »

Une autre façon d'aborder les composites alumine-zircone est de tirer parti des effets de taille en élaborant des composites nanostructurés. Deux voies sont possibles : les composites nano – nano, tel le composite Ce-TZP – Alumine de la figure 35, et les composites nano – micro. Dans le premier cas, les deux phases ont une taille de grain similaire, quelques centaines de nanomètres au maximum. Dans le deuxième cas, des grains de zircone de taille inférieure à la centaine de nanomètre sont dispersés (principalement en intragranulaire) dans une matrice micrométrique d'alumine. Aucun de ces deux composites n'est sensible au vieillissement¹⁷³. Mais leur comportement face à la fissuration est totalement différent.

Le composite nano – micro est en effet presque insensible à la propagation lente de fissure : son seuil de propagation est à peine inférieur à sa ténacité¹⁷⁴. Ceci rend son comportement similaire à celui d'une céramique non oxyde telle que le nitrure de silicium, et rend le composite nano – micro très fiable. Le renforcement par transformation de phase étant quasiment inexistant dans ce matériau, à cause de la petite taille des grains de zircone, le renforcement provient très probablement de la présence de contraintes internes très importantes autour des grains de zircone. Ces contraintes internes apparaissent lors du refroidissement suite au frittage, à cause de la différence des coefficients de dilatation entre la zircone et l'alumine. Les fissures se propageant dans le matériau sont donc très fréquemment déviées pour éviter les zones en compression.

Le composite nano – nano est plus sensible à la propagation lente : meilleure ténacité, mais seuil de fissuration moins élevé¹⁷⁵, et est donc potentiellement un peu moins intéressant pour les applications orthopédiques.

ii) Les céramiques non – oxydes

Les céramiques non oxydes, telles que le nitrure de silicium et le carbure de silicium, présentent l'avantage sur les oxydes d'être presque insensibles à la propagation lente de fissure (K_{Ic} et K_{I0} étant approximativement identiques), et sur la zircone en particulier de ne pas présenter de phénomène de vieillissement. Ceci permet une meilleure fiabilité des pièces (risque de rupture retardée moins important). Elles possèdent aussi les meilleures propriétés tribologiques de toutes les céramiques, ce qui en fait des matériaux très appréciés pour la réalisation de roulements dans l'industrie. Les meilleures propriétés sont atteintes par les matériaux renforcés *in situ*, qui présentent des microstructures contenant des grains allongés capables de ponter les fissures (le terme *in situ* vient du fait que le renforcement n'est pas la conséquence de la présence d'une deuxième phase). Les principales propriétés mécaniques du nitrure de silicium sont rappelées dans le tableau 6¹⁷⁶.

Trois facteurs expliquent l'introduction tardive des nitrures en orthopédie malgré leurs propriétés si intéressantes.

Le premier est que la zircone semblait jusqu'à récemment être le matériau parfait pour l'orthopédie. Pourquoi alors en chercher un nouveau ?

Le deuxième est que l'introduction d'un nouveau matériau dans le domaine biomédicale est sujette à validation des autorités de contrôle sanitaire, et que cette validation est longue et coûteuse.

Le troisième est que l'élaboration des céramiques non – oxydes est difficile et coûteuse : elles doivent être frittées à plus haute température que les oxydes, et sous atmosphère inerte. De plus, ces céramiques étant très dures, leur usinage est difficile.

Matériaux	Ténacité (K_{IC} , MPa \sqrt{m})	Seuil (K_{I0} , MPa \sqrt{m})	Contrainte à la rupture (MPa)	Dureté Vickers
Si ₃ N ₄	10	?	1000	2500

Tableau 6 : propriétés mécaniques optimales du nitrure de silicium

Ces trois points ont maintenant trouvé leur réponses : la zircone a montré ses limites, la biocompatibilité du nitrure de silicium est validée, et l'utilisation de nano-poudres alliée à des moyens de prototypage et de frittage rapide rendent accessible l'élaboration de nitrure de silicium.

En conséquence, des implants en Si₃N₄ pour la réalisation de têtes de prothèse de hanche sont actuellement développés (par Amedica Corp., Salt Lake City, UT) et en cours de tests cliniques¹⁷⁶.

Conclusion et perspectives de recherche *sur les matériaux céramiques inertes pour l'orthopédie*

Ce chapitre est conçu comme un état de l'art sur les céramiques à vocation orthopédique. La partie **A1** en particulier se veut aussi exhaustif que possible sur la zircone biomédicale, allant des aspects purement matériaux (transformation de phase, renforcement...) aux propriétés d'usage, en insistant sur les mécanismes de dégradation. Ce chapitre montre que l'avenir de la zircone monolithique en orthopédie est pour le moins incertain. S'il existe, cet avenir passe par le remplacement de la zircone yttrée utilisée jusqu'ici par des zircons cériés ou stabilisés au magnésium. La zircone peut toujours apporter beaucoup aux matériaux orthopédiques, mais surtout en temps que phase largement minoritaire dans des composites qu'elle contribue largement à renforcer. En effet, la désaffection pour la zircone provient en grande partie de sa sensibilité au vieillissement, qui peut être totalement supprimée dans ces composites.

L'amélioration de la fiabilité des prothèses de orthopédiques en céramique reste un enjeu important. En l'état actuel des connaissances, les composites alumine – zircone semblant présenter un excellent compromis biocompatibilité / propriétés mécaniques, je compte développer ma recherche en l'orientant vers ces composites. Ceci est déjà commencé notamment par l'encadrement d'une thèse sur le sujet (K. Deheuvels) et par le projet ANR Opt-Hip, qui vise à développer de nouveaux implants orthopédiques à base de céramiques, avec une durée de vie significativement plus longue que les implants actuels, et rendant possible une chirurgie moins invasive.

Pour atteindre ce but je compte utiliser trois approches simultanées.

1- Développement de nouveaux matériaux et de nouveaux implants : l'utilisation de moyens de frittage rapide (SPS) rendra possible l'obtention de monolithes ou de composites nanométriques, micrométriques, ou de composites alumine-zircone micro-nano. Le développement de nouveaux matériaux céramiques plus résistants permettra de proposer de nouveaux implants avec des dimensions plus faibles, donc moins invasifs.

2- Développement d'outils de caractérisation. Les outils existants ne rendant pas suffisamment compte de l'environnement global in-vivo, de nouveaux outils permettant de combiner chocs, usure et vieillissement physique du matériau sont en développement, afin de simuler au mieux les conditions régnant lors de la marche. De plus, une attention spéciale sera portée à la caractérisation biologique des nouveaux matériaux, par l'étude de leur influence sur les ostéoclastes (ce qui n'a jamais été entrepris), responsables directs de l'ostéolyse autour des implants actuels.

3- Développement d'outils de modélisation. Si les contraintes mécaniques sont assez bien connues dans les implants, il reste à réaliser un travail important sur l'influence de l'environnement. J'aimerais mettre en place une modélisation multi-échelle du comportement des implants, depuis la corrosion du matériau par les molécules d'eau jusqu'aux contraintes macroscopiques engendrées par le frottement et les chocs, en passant par les effets de la microstructure.

Les deux derniers points nécessitent des coopérations qui sont déjà lancées, notamment avec D. Hartmann et P. Jurdic de l'Université Lyon 1 pour les aspects biologie, et T. Albaret (Lyon 1) et R. Estevez (INSA) pour les aspects de modélisation.

La modélisation devra également s'appuyer sur une meilleure connaissance des premiers stades du vieillissement de la zircone, en particulier de l'interaction eau - zircone.

Bibliographie du Chapitre A

- ¹ Rieger W. *Ceramics in orthopedics- 30 years of evolution and experience*. In World Tribology Forum in Arthroplasty, C. Rieker, S. Oberholzer, U. Wyss (eds.), Hans Huber Verlag, Bern, Suisse.
- ² Uchida M, Kim HM, Kokubo T, Nawa M, Asano T, Tanaka K, Nakamura T. 2002. *Apatite-forming ability of a zirconia/alumina nano-composite induced by chemical treatment*. J Biomed Mater Res 60: 277–282
- ³ Campbell P, Shen F-W, McKellop H. 2004. *Biologic and tribologic considerations of alternative bearing surfaces*. Clin. Orthop. 418 : 98-111
- ⁴ Willmann G. 2000. *Ceramic femoral head retrieval data*. Clin. Orthop. 379 : 173-77
- ⁵ Cales B. 2000. *Zirconia as a sliding material: histologic, laboratory, and clinical data*. Clin. Orthop. 379 : 94-112
- ⁶ Chevalier J, Gremillard L, Deville S. 2007. *Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants*, Annu. Rev. Mater. Res. 37 : 1-32
- ⁷ Howard CJ, Kisi EH, Roberts RB, Hill RJ. 1990. *Neutron diffraction studies of phase transformations between tetragonal and orthorhombic zirconia in magnesia-partially-stabilized zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 73 [10] : 2828-2833
- ⁸ Howard CJ, Hill RJ. 1991. *The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data*, J. Mater. Sci. 26 (1) : pp. 127-134
- ⁹ Argyriou DN, Howard CJ. 1995. *Re-investigation of Ytria-Tetragonal Zirconia Polycrystal (Y-TZP) by Neutron Powder Diffraction - a Cautionary Tale*, J. Appl. Crystallogr. 28 : 206-208
- ¹⁰ Ruff O, Ebert F. 1929. *Contributions on the ceramics of highly fireproof material I: The forms of zirconium dioxide*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie, 180 [1] : 19-41
- ¹¹ Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. 2009. *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*, J. Am. Ceram. Soc., to be published.
- ¹² Duwez P, Brown FH, Odell F. 1951. *The Zirconia-Yttria System*, J. Electrochem. Soc., 98 [9] : 356-362
- ¹³ Yashima M, Kakihana M, Yoshimura M. 1996. *Metastable-Stable Phase Diagrams in the Zirconia Containing Systems Utilized in Solid Oxide Fuel Cell Applications*, Sol. State Ionics, 86-88 : 1131-1149
- ¹⁴ Lakiza S, Fabrichnaya O, Zinkevich M, Aldinger F. 2006. *On The Phase Relations in the ZrO₂-YO_{1.5}-AlO_{1.5} System*. J. Alloys Comp., 420 : 237-245
- ¹⁵ Fabrichnaya O, Aldinger F. 2004. *Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO₂ - Y₂O₃-Al₂O₃*, Zeitschrift für Metallkunde / Materials Research and Advanced Techniques 95 : 27-39
- ¹⁶ Scott HG. 1975. *Phase relationships in the zirconia-yttria system*. J. Mater. Sci. 10 : 1527-35.
- ¹⁷ Garvie RC. 1978. *Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals*, J. Phys. Chem. 82 [2] : 218-224
- ¹⁸ Pitcher MW, Ushakov SV, Navrotsky A, Woodfield BF, Li G, Boerio-Goates J, Tissue BM. 2005. *Energy crossovers in nanocrystalline zirconia*, J. Am. Ceram. Soc. 88 [1] : 160-167
- ¹⁹ Suresh A, Mayo MJ, Porter WD, Rawn CJ. 2003. *Crystallite and grain-size-dependent phase transformations in yttria-doped zirconia*, J. Am. Ceram. Soc., 86 [2] : 360-362
- ²⁰ *Phase Diagrams for Zirconium and Zirconia Systems*, Edited by H.M. Ondik and H.F. McMurdie, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998, ISBN 978-1574980554
- ²¹ Gupta TK, Bechtold JH, Kuznicki RC, Cadoff LH, Rossing BR. 1977. *Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia*, J. Mater. Sci. 12: 2421-2426
- ²² Li P, Chen IW, Penner-Hahn JE. 1994. *Effect of dopants on zirconia stabilization - An X-ray absorption study: I, trivalent dopants*, J. Am. Ceram. Soc. 77 [1] : 118-128
- ²³ Guo X. 2004. *Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules*, Chemistry of Materials 16 [21] : 3988-3994
- ²⁴ Fabris S, Paxton AT, Finnis MW. 2002. *A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only*, Acta Mat. 50 [20]: 5171-5178
- ²⁵ Li P, Chen IW, Penner-Hahn JE. 1994. *Effect of dopants on zirconia stabilization - an X-ray absorption study: II, Tetravalent dopants*, J. Am. Ceram. Soc., 77 [5] : 1281-1288
- ²⁶ Li P, Chen IW, Penner-Hahn JE. 1994. *Effect of dopants on zirconia stabilization - an X-ray absorption study: III, Charge compensating dopants*, J. Am. Ceram. Soc., 77 [5] : 1289-1295
- ²⁷ Kawata K, Maekawa H, Nemoto T, Yamamura T. 2006. *Local structure analysis of YSZ by Y-89 MAS-NMR*, Solid States Ionics, 177: 1687–1690
- ²⁸ Kelly PM, Rose LRF. 2002. *The martensitic transformation in ceramics – Its role in transformation toughening*. Progress in Materials Science. 47 : 463-557

- ²⁹ Deville S, Guenin G, Chevalier J. 2004. *Martensitic transformation in zirconia Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief*. Acta Mater. 52 : 5697-707
- ³⁰ Lange FF. 1982. *Transformation toughening. 1 Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations*. J. Mater. Sci., 17 : 225-34
- ³¹ Green DJ, Hannink RHJ, Swain MV. 1989. *Transformation toughening of ceramics*, pp. 137-144. Boca Raton, FL : CRC Press. 232 pp.
- ³² McMeeking RM, Evans AG. 1982. *Mechanics of transformation-toughening in brittle materials*, J. Am. Ceram. Soc. 65 [5] : 242-246
- ³³ Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi, G. 1999. *Subcritical crack propagation in 3Y-TZP ceramics: Static and cyclic fatigue*. J. Am. Ceram. Soc. 82 (11) : 3129-3138
- ³⁴ Hernigou P, Bahrami T. 2003. *Zirconia and alumina ceramics in comparison with stainless-steel heads*, J. Bone Joint Surg. [Br] 85-B: 504-509
- ³⁵ Bergmann G, Graichen F, Rohlmann A, Verdonschot N, Van Lenthe GH. 2001. *Frictional heating of total hip implants. Part I. measurements in patients*. Journal of Biomechanics 34 : 421-428.
- ³⁶ Liao Y-S, McKellop H, Lu Z, Campbell P, Beny P. 2003. *The effect of frictional heating and forced cooling on the serum lubricant and wear of UHMW polyethylene cups against cobalt-chromium and zirconia balls*. Biomaterials, 24 : 3047-3059.
- ³⁷ Haraguchi K, Sugano N, Nishii T, Miki H, Oka K, Yoshikawa H. 2001. *Phase transformation of a zirconia ceramic head after total hip arthroplasty*. J Bone Joint Surg [Br], 83-B: 996-1000
- ³⁸ Gremillard L, Chevalier J. 2008. *Durability of Zirconia-based Ceramics and Composites for Total Hip Replacement*. Key Engineering Materials, 361-363 : 791-794
- ³⁹ Phillips L. 2006. *Une étude des prothèses totales de hanche céramiques explantées*. Rapport de stage, INSA-Lyon.
- ⁴⁰ Panagiotopoulos EC, Kallivokas AG, Koulioumpas I, Mouzakis DE. 2007. *Early failure of a zirconia femoral head prosthesis: Fracture or fatigue?* Clinical Biomechanics 22 : 856-860
- ⁴¹ Willmann G. 2000. *Ceramic femoral head retrieval data*. Clin. Orthop. Relat. Res. 379 : 22-28
- ⁴² Masonis JL, Bourne RB, Ries MD, McGalden RW, Salehi A, Kelman DC. 2004. *Zirconia femoral head fractures: a clinical and retrieval analysis*. The Journal of Arthroplasty. 19 : 898 - 905
- ⁴³ Maccauro G, Piconi C, Burger W, Pilloni L, De Santis E, Muratori F, Learmonth ID. 2004. *Fracture of a Y-TZP ceramic femoral head: analysis of a fault*. J. Bone Joint Surg. B. 86 : 1192-96
- ⁴⁴ Piconi C, Maccauro G, Pilloni L, Burger W, Muratori F, Richter HG. 2006. *On the fracture of a zirconia ball head*. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 17: 289-300
- ⁴⁵ Dambreville A, Philippe M, Ray A. 2000. *La céramique de zircon ou « la nuit, tous les chats sont gris »*. Maîtrise orthopédique. Site WEB accédé le 10 octobre 07 : http://www.maitrise-orthop.com/corpusmaitri/orthopaedic/mo78_zircone/index_vf.shtml
- ⁴⁶ Deville S. 2004. *Etude des mécanismes de renforcement et de dégradation des céramiques biomédicales à base de zircon : du macroscopique au nanoscopique; Contribution de la microscopie à force atomique*. Thèse INSA de Lyon 2004ISAL 0041
- ⁴⁷ Lu HG, Chen SY. 1987. *Low temperature ageing of t-ZrO2 polycrystals with 3mol% Y2O3*. J. Am. Ceram. Soc. 70 : 537-41
- ⁴⁸ Watanabe M, Iio S, Fukuura I. 1984. *Aging behavior of Y-TZ*. In: Advances in ceramics 12: Science and Technology of Zirconia II. The American Ceramic Society, Columbus (OH): 391-8
- ⁴⁹ Eichler J, Rödel J, Eisele U, Hoffman M. 2007. *Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Submicrometer 3Y-TZP: Fracture Strength and Hydrothermal Degradation*. J. Am. Ceram. Soc. 90 (9) : 2830-6
- ⁵⁰ Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi G, Cales B. 1997. *Subcritical crack growth and thresholds in a 3Y-TZP ceramic under static and cyclic loading conditions*. Ceram. Int. 23 (3) : 263-66
- ⁵¹ Drouin JM, Cales B, Chevalier J, Fantozzi G. 1997. *Fatigue behavior of zirconia hip joint heads: Experimental results and finite element analysis*. J. Biomed. Mater. Res. 34 (2) : 149-55
- ⁵² Chevalier J, Cales B, Drouin JM. 1999. *Low-temperature aging of Y-TZP ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 82 : 2150-54
- ⁵³ Lilley E. 1990. *Review of low temperature degradation in Y-TZPs*. Ceram. Trans. 10 : 387-406
- ⁵⁴ Cales B, Stefani Y, Lilley E. 1994. *Long term in vivo and in vitro aging of a zirconia ceramic used in orthopaedy*. J. Biomed. Mater. Res. 28 : 619-24
- ⁵⁵ Chevalier J. 2001. *Caractérisation mécanique et optimisation des biocéramiques*, mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches, INSA-Lyon, 6 juillet 2001.
- ⁵⁶ Olagnon C, Chevalier J, Pauchard V. 2006. *Global description of crack propagation in ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (15) : 3051-3059
- ⁵⁷ Grenet L. 1889. *Recherches sur la résistance mécanique des verres*, Bull. Soc. Encour. Ind. Nat. 4 : 838-48
- ⁵⁸ Orowan E. 1944. *The fatigue of glass under stress*, Nature 154 : 341-9

- ⁵⁹ Charles RJ, Hillig WB. 1962. *The kinetics of glass failure by stress corrosion*, in symposium sur la résistance mécanique du verre et les moyens de l'améliorer, Union Sciences Continentales du Verre, Charleroi, Belgique, p. 502-11
- ⁶⁰ Wiederhorn SM. 1969. *Fracture of ceramics*, in NBS special publication, mechanical and thermal properties of ceramics, vol. 303 p. 217-41
- ⁶¹ Lawn B. 1993. *Fracture of brittle solids*, 2^e ed. Cambridge University Press, Cambridge, Angleterre. 378 pages
- ⁶² Chevalier J. 1996. *Etude de la propagation des fissures dans une zircone 3Y-TZP pour applications biomédicales*, thèse, 161 pages, INSA de Lyon.
- ⁶³ Munz D, Fett T. 2000. *Ceramics : mechanical properties, failure behaviour, materials selection*. : Springer series in materials science, Berlin, Allemagne, 300 pages
- ⁶⁴ Lange FF, Dunlop GL, Davis BI. 1986. *Degradation during aging of transformation – toughened ZrO₂-Y₂O₃ materials at 250°C*. J. Am. Ceram. Soc. 69 : 237-40
- ⁶⁵ Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. 1987. *Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP*. J. Mater. Sci. L. 6 : 465-67
- ⁶⁶ Schubert H, Frey F. 2005. *Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: Neutron experiments and stability considerations*. J. Europ. Ceram. Soc. 25 : 1597-602
- ⁶⁷ Bartolomé JF, Montero I, Díaz M, López-Esteban S, Moya JS, Deville S, Gremillard L, Chevalier J, Fantozzi G. 2004. *Accelerated aging in 3-mol%-yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics sintered in reducing conditions*. J. Am. Ceram. Soc. 87 : 2282-85
- ⁶⁸ Schmauder S, Schubert H. 1986. *Significance of internal stresses for the martensitic transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals during degradation*. J. Am. Ceram. Soc. 69 : 534-40
- ⁶⁹ Lilley E. 1990. *Review of low temperature degradation in Y-TZPs*. Ceram. Trans. 10 : 387-406
- ⁷⁰ Deville S, Guenin G, Chevalier J. 2004. *Martensitic transformation in zirconia Part II. Martensitic growth*. Acta Mater. 52 : 5709-21
- ⁷¹ Tsubakino H, Kuroda Y, Niibe M. 1999. *Surface relief associated with isothermal martensite in zirconia-3-mol%-yttria ceramics observed by atomic force microscopy*. J. Am. Ceram. Soc. 82 : 2921-23
- ⁷² Tsubakino H, Sonoda K, Nozato R. 1993. *Martensite transformation behaviour during isothermal ageing in partially stabilized zirconia with and without alumina addition*. J. Mater. Sci. L. 12 : 196-98
- ⁷³ Zhu WZ, Lei TC, Zhou Y. 1993. *Time-dependent tetragonal to monoclinic transition in hot-pressed zirconia stabilized with 2 mol % yttria*. J. Mater. Sci. 28 : 6479-83
- ⁷⁴ Chevalier J, Drouin JM, Cales B. 1997. *Low temperature ageing behavior of zirconia hip joint heads*. Bioceramics vol. 10 : Proc. International Symposium on Ceramics in Medicine, 10th, Paris, pp. 135-138. Elsevier, Cambridge University Press, UK.
- ⁷⁵ Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Deville S, Fantozzi G. 2004. *Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics*. J. Europ. Ceram. Soc. 24 : 3483-89
- ⁷⁶ Christian JW. 1965. *The theory of transformations in metals and alloys*, 2nd edition. pp. 1-19. Oxford, UK: Pergamon Press
- ⁷⁷ Gremillard L, Grandjean S, Toulbi L, Chevalier J. 2009. *A new method to measure monoclinic depth-profile in zirconia-based ceramics*. A paraître dans International Journal of Materials Research
- ⁷⁸ Gremillard L, Grandjean S, Chevalier J. 2009. *Monoclinic depth profile in zirconia ceramics : comparison between experiments and simulation*. A Ecrire
- ⁷⁹ Sato T, Ohtaki S, Endo T, Shimada M. 1988. *Changes in crystalline phase and microstructure on the surface of Yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (T-TZP) by annealing in humid conditions*. In: Advances in ceramics 24: Science and Technology of Zirconia III . The American Ceramic Society, Columbus (OH): 501-8
- ⁸⁰ Masaki T. 1986. *Mechanical properties of Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals after aging at high temperature*. J. Am. Ceram. Soc. 69 : 519-22
- ⁸¹ Muñoz-Saldaña J, Balmori-Ramirez H, Jaramillo-Vigueras D, Iga T, Schneider GA. 2003. *Mechanical properties and low-temperature aging of tetragonal zirconia polycrystals processed by hot isostatic pressing*. J. Mater. Res. 18 : 2415-2426
- ⁸² Chevalier J. 2006. *What future for zirconia as a biomaterial*. Biomaterials 27 : 535-543
- ⁸³ Ruiz L, Readey MJ. 1996. *Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP*. J. Am. Ceram. Soc. 79 : 2331-40
- ⁸⁴ Zhu WZ. 1998. *Effect of cubic phase on the kinetics of the isothermal tetragonal to monoclinic transformation in ZrO₂(3mol%Y₂O₃) ceramics*. Ceram. Int. 24 : 35-43
- ⁸⁵ Matsui K, Horikoshi H, Ohmichi N, Ohgai M, Yoshida H, Ikuhara Y. 2003. *Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal*. J. Am. Ceram. Soc. 86 : 1401-08
- ⁸⁶ Chevalier J, Deville S, Munch E, Jullian R, Lair F. 2004. *Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis*. Biomaterials 25 : 5539-45

- ⁸⁷ Li J, Zheng Q, Hashida T. 2001. *Degradation of yttria-stabilized zirconia at 370K under a low applied stress*. Mat. Sci. Eng. A. 297 : 26-30.
- ⁸⁸ Deville S, Chevalier J, Gremillard L. 2006. *Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia*. Biomaterials 27 : 2186-92
- ⁸⁹ Notin L, Michaut S. 2002. *Identification des mécanismes de vieillissement dans la zircone biomédicale*. Projet de Fin d'Etudes, INSA-Lyon.
- ⁹⁰ Deville S, Gremillard L, Chevalier J, Fantozzi G. 2005. *A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia*. J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. 72B: 239-245
- ⁹¹ Garvie RC, Nicholson PS. 1972. *Phase Analysis in Zirconia Systems*. J. Am. Ceram. Soc. 55:3
- ⁹² Washburn EW. 1921. *The dynamics of capillary flow*. The Physical Review 17 (3) : 273-283
- ⁹³ Gouyet JF, 1996. *Physique et structures fractales*. 2^e édition. Editions Masson, Paris. ISBN 2-225-8277-X
- ⁹⁴ Gefen Y, Aharony A, Mandelbrot BB, Kirkpatrick S. 1981. *Solvable Fractal Family, and Its Possible Relation to the Backbone at Percolation*, Phys. Rev. Lett. 47, 1771 - 1774
- ⁹⁵ Sato T, Shimada M. 1985. *Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water*. J. Am. Ceram. Soc. 68 : 356-59
- ⁹⁶ Tsubakino H, Nozato R, Hamamoto M. 1991. *Effect of alumina addition on the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia-3 mol% yttria*. J. Am. Ceram. Soc. 74 : 440-43
- ⁹⁷ Ross IM, Rainforth WM, McComb DW, Scott AJ, Brydson R. 2001. *The role of trace additions of alumina to yttria-tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP)*. Scripta Mat. 45 : 653-60
- ⁹⁸ Li JF, Watanabe R. 1997. *Influence of a small amount of Al₂O₃ addition on the transformation of Y₂O₃-partially stabilized ZrO₂ during annealing*. J. Mater. Sci. 32 : 1149-53
- ⁹⁹ Kihara M, Ogata T, Nakamura K, Kobayashi K. 1988. *Effects of Al₂O₃ addition on mechanical properties and microstructure of Y-TZP*. J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed. : 635-42.
- ¹⁰⁰ Tsubakino H, Fujiwara T, Satani K, Ioku S. 1997. *Composition of grain boundary phase formed in zirconia-6 mol % yttria containing alumina*. J. Mater. Sci. L. 16: 1472-75.
- ¹⁰¹ Gremillard L, Bruneau AC, Chevalier J, Epicier T, Fantozzi G. 2002. *Influence of silica and alumina doping on the mechanical properties of zirconia ceramics used for joint prostheses applications*. Key Eng. Mater. 206-213: 1633-36.
- ¹⁰² Mecartney ML. 1987. *Influence of an amorphous second phase on the properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP)*. J. Am. Ceram. Soc. 70 : 54-58
- ¹⁰³ Gremillard L, Epicier T, Chevalier J, Fantozzi G. 2000. *Microstructural study of silica-doped zirconia ceramics*. Acta Mater. 48 : 4647-52
- ¹⁰⁴ Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Fantozzi G. 2002. *Improving the durability of a biomedical-grade zirconia ceramic by the addition of silica*. J. Am. Ceram. Soc. 85 : 401-07
- ¹⁰⁵ Gremillard L, Epicier T, Chevalier J, Fantozzi G. 2005. *Effect of cooling rate on the location and chemistry of glassy phases in silica-doped 3Y-TZP ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc. 25 : 875-82
- ¹⁰⁶ Bruneau AC. 2001. *Etude de la microstructure et des propriétés mécaniques de zircons dopés alumine pour applications biomédicales*. Projet de fin d'étude. INSA-Lyon
- ¹⁰⁷ Huang SG, Vleugels J, Li L, Van der Biest O, Wang PL. 2005. *Composition design and mechanical properties of mixed (Ce,Y)-TZP ceramics obtained from coated starting powders*. J. Eur. Ceram. Soc. 25: 3109-3115
- ¹⁰⁸ Schmid HK. 1991. *Diffusion-induced grain-boundary migration in ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals*. J. Am. Ceram. Soc. 74 : 387-94
- ¹⁰⁹ Lee JK, Kim YJ, Kim H. 1998. *Formation of irregular grain shapes by ceria doping in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics*. Materials Letters. 33 : 279-82
- ¹¹⁰ Boutz MMR, Winnubst AJA, Van Langerak B, Olde Scholtenhuis RJM, Kreuwel K, Burggraaf AJ. 1995. *Effect of ceria co-doping on chemical stability and fracture toughness of Y-TZP*. J. Mater. Sci. 30 : 1854-62
- ¹¹¹ Duh JG, Lee MY. 1989. *Fabrication and sinterability in Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂*. J. Mater. Sci. 24 : 4467-74
- ¹¹² Lin JD, Duh JG. 2002. *Correlation of mechanical properties and composition in tetragonal CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ system*. Mater. Chem. Phys. 78 : 246-52
- ¹¹³ Lin JD, Duh JG, Lo CL. 2002. *Mechanical properties and resistance to hydrothermal aging of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics*. Mater. Chem. Phys. 77 : 808-18
- ¹¹⁴ Raghavan S, Wang H, Porter WD, Dinwiddie RB, Mayo MJ. 2001. *Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides*. Acta Mater 49 : 169-179
- ¹¹⁵ Lee DY, Kim DJ, Cho DH, Lee MH. 1998. *Effect of Nb₂O₅ and Y₂O₃ alloying on the mechanical properties of TZP ceramics*. Ceram. Int. 24 : 461-65
- ¹¹⁶ Wang Z, Chen ZQ, Zhu J, Wang SJ, Guo X. 2000. *Evidence of defect associates in yttrium-stabilized zirconia polycrystals*. Radiation Physics and Chemistry 58 : 697-701

- ¹¹⁷ Guo X, Wang Z. 1998. *Effect of niobia on the defect structure of yttria-stabilized zirconia*. J. Eur. Ceram. Soc. 18: 237-240
- ¹¹⁸ Li P, Chen IW, Penner-Hahn JE. 1994. *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants*. J. Amer. Ceram. Soc 77 (5) : 1289-1295
- ¹¹⁹ Raghavan S, Wang H, Dinwiddie RB, Porter WD, Vaßen R, Stöver D, Mayo MJ. 2004. *Ta₂O₅/Nb₂O₅ and Y₂O₃ co-doped zirconias for thermal barrier coatings*. J. Am. Ceram. Soc. 87 (3) : 431-37
- ¹²⁰ Huang X, Wang D, Lamontagne M, Moreau C. 2008. *Experimental study of the thermal conductivity of metal oxides co-doped yttria stabilized zirconia*. Mater. Sci. Eng. B 149 : 63-72
- ¹²¹ Huang X, Zakurdaev A, Wang D. 2008. *Microstructure and phase transformation of zirconia-based ternary oxides for thermal barrier coating applications*. J. Mater. Sci. 43:2631-2641
- ¹²² Valentin C, Folgado JV, Alarcon J. 2001. *Low-temperature metastabilization of tetragonal V⁴⁺-containing ZrO₂ solid solutions*. Mater. Res. Bull. 36 : 1615-1627
- ¹²³ Zhang P, Wu G, Chi X, Wang Y, Liu S. 2006. *Preparation and Properties of Toughened Yellow Zirconia Ceramics*. Inorganic Materials 42 (6) : 681-683
- ¹²⁴ Alarcon J. 2001. *Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrO₂ solid solutions pigmenting system from gels*. J. Mater. Sci. 36 : 1189-1195
- ¹²⁵ Susnitzky DW, Hertl W, Carter CB. 1989. *Vanadia-induced transformations in yttria-stabilized zirconia*. Ultramicroscopy 30 (1-2) : 233-241
- ¹²⁶ Dariol G, Poletto A, Genel Ricciardiello F, Kucich Podda L. 1997. *Solubility of Erbium Praseodimium and Vanadium in ZrO₂, ZrO₂-CeO₂ and ZrO₂-Y₂O₃*. Key Eng. Mater. 132-136 :771-774
- ¹²⁷ Hertl W. 1988. *Vanadia reactions with yttria stabilized zirconia*. J. Appl. Phys. 63 (11) : 5514-5520
- ¹²⁸ El Attaoui H. 2003. *Influence du renforcement sur le comportement en fatigue statique et cyclique des céramiques monolithiques de type alumine et zircone*, thèse, INSA-Lyon, France, 2003.
- ¹²⁹ Lee J-K, Kang H-H. 2000. *Ceria-stabilized zirconia ceramics with irregular grain shapes*. Materials Letters 42 : 215-220
- ¹³⁰ Latella BA, Atanacio AJ, Liu T. 2002. *Fatigue damage mechanisms in CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂*. J. Mater. Sci. L. 21 : 879-882
- ¹³¹ Gogotsi GA, Zavada VP, Swain MV. 1996. *Mechanical property characterization of 9 Mol% Ce-TZP ceramic material – II. fracture toughness*. J. Eur. Ceram. Soc. 16 : 545-551
- ¹³² Chevalier J, Lallemand L, Reveron H.... **A ECRIRE**
- ¹³³ Huang HG, Li L, Vleugels J, Wang PL, Van der Biest O. 2003. *Thermodynamic Prediction of the Nonstoichiometric Phase Zr_{1-z}Ce_zO_{2-x} in the ZrO₂ – CeO_{1.5} – CeO₂ System*. J. Eur. Ceram. Soc. 23 (1): 99-106
- ¹³⁴ Huang HG, Li L, Van der Biest O, Vleugels J. 2005. *Influence of the Oxygen Partial Pressure on the Reduction of CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ Ceramics*. Solid State Sci. 7 (5) : 539-44
- ¹³⁵ Matsuzawa M, Abe M, Horibe S, Sakai J. 2004. *The effect of reduction on the mechanical properties of CeO₂ doped tetragonal zirconia ceramics*. Acta Mater. 52 : 1675-1682.
- ¹³⁶ Zhao C, Vleugels J, Basu B, Van Der Biest O. 2000. *High toughness Ce-TZP by sintering in an inert atmosphere*. Scripta Mater 43 : 1015-1020
- ¹³⁷ Schmid HK, Pennefather R, Meriani S, Schmid C. 1992. *Redistribution of Ce and La during processing of Ce(La)-TZP/Al₂O₃ composites*. J. Eur. Ceram. Soc. 10 : 381-392
- ¹³⁸ Zhu HY. 1994. *CeO_{1.5}-stabilized tetragonal ZrO₂*. J. Mater. Sci. 29 : 4351-4356.
- ¹³⁹ Gupta TK, Andersson CA. 1984. *Low temperature mechanical properties of CeO₂-alloyed tetragonal zirconia*. Advances in Cryogenic Engineering 30 : 367-373
- ¹⁴⁰ Zhu HY. 1994. *X-Ray diffraction study of the t-to-m phase transformation in 12-mol%-Ceria-doped zirconia at low temperature*. J. Am. ceram. Soc. 77 [9] : 2458-2460
- ¹⁴¹ Li LF, Li YY, Sbaizero O, Meriani S. 1997. *ZrO₂-CeO₂ alloys as candidate structural materials for cryogenic applications*. J. Am. Ceram. Soc. 80 [4] : 1005-1008
- ¹⁴² Li LF, Hong CS, Li YY, Zhang Z. 1996. *Martensitic transformation in ZrO₂-based ceramics at cryogenic temperatures*. Cryogenics 36 : 7-11
- ¹⁴³ Ruh R, Garrett HJ, Domagala RF, Patel VA. 1977. *The System Zirconia-Scandia*. J. Amer. Ceram. Soc. 60 (9-10) : 399-403
- ¹⁴⁴ <http://yhst-32734505661793.stores.yahoo.net/rare-earth-compounds.html>, accédé le 26 mai 2008.
- ¹⁴⁵ Hirano M, Inagaki M, Mizutani Y, Nomura K, Kawai M, Nakamura Y. 2000. *Improvement of Mechanical and Electrical Properties of Scandia-Doped Zirconia Ceramics by Post-Sintering with Hot Isostatic Pressing*. J. Am. Ceram. Soc. 83 (10) : 2619-21
- ¹⁴⁶ Hirano M, Watanabe S, Kato E, Mizutani Y, Kawai M, Nakamura Y. 1999. *High Electrical Conductivity and High Fracture Strength of Sc₂O₃-Doped Zirconia Ceramics with Submicrometer Grains*. J. Am. Ceram. Soc. 82 (10) : 2861-64

- ¹⁴⁷ Jang JW, Kim DJ, Lee DY. 2001. *Size effect of trivalent oxides on low temperature phase stability of 2Y-TZP*. J. Mater. Sci. 36 : 5391 – 5395
- ¹⁴⁸ Hirano M, Kato E. 1999. *Transformation of Sc₂O₃-doped tetragonal zirconia polycrystals by aging under hydrothermal conditions*. J. Mater. Sci. 34 : 1399 – 1405
- ¹⁴⁹ Meyer D, Eisele U, Satet R, Rödel J. 2008. *Codoping of zirconia with yttria and scandia*. Scripta Mater. 58 : 215–218
- ¹⁵⁰ Gulino A, Egdell RG, Fragala I. 1996. *Low temperature stabilization of tetragonal zirconia by antimony*. J. Mater. Chem. 6 : 1805-09
- ¹⁵¹ Gulino A, La Delfa S, Fragalà I. 1996. *Low-temperature stabilization of tetragonal zirconia by bismuth*. Chemistry of materials. 8 : 1287-91
- ¹⁵² Gulino A, Compagnini G, Egdell RG, Fragalà I. 1999. *Thin films of tetragonal zirconia with Bi doping: Deposition, characterisation and thermal behaviour*. Thin Solid Films 352 (1-2) : 73-76
- ¹⁵³ Kinoshita H, Kuramoto KI, Uno M, Yanagi T, Yamanaka S, Mitamura H, Banba T. 2000. *Phase stability of yttria-stabilized zirconia with dissolved cerium and neptunium oxides under oxidizing and reducing atmospheres*. J. Am. Ceram. Soc. 83 : 391-96
- ¹⁵⁴ Nagl MM, Lhanes L, Fernandez R, Anglada M. 1996. *The fatigue behaviour of Mg-PSZ and ZTA ceramics*. In: Bradt R.C. et al., editors. Fracture mechanics of ceramics, vol. 12. New York: Plenum Press, 61–76.
- ¹⁵⁵ Roy ME, Whiteside LA, Katerberg BJ, Steiger JA. 2007. *Phase transformation, roughness, and microhardness of artificially aged yttria- and magnesia-stabilized zirconia femoral heads*. J. Biomed. Mater. Res. A 83A : 1096–1102
- ¹⁵⁶ Garvie RC, Urbani C, Kennedy DR, McNeuer JC. 1984. *Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics*. J. Mater. Sci. 19 (10) : 3224-3228
- ¹⁵⁷ Dickerson RM, Swain MV, Heuer AH. 1987. *Microstructural evolution in Ca-PSZ and the room temperature instability of tetragonal ZrO₂*. J. Am. Ceram. Soc. 70 (4) : 214-20
- ¹⁵⁸ Sato T, Endo T, Shimada M, Mitsudome T, Otabe N. 1991. *Hydrothermal corrosion of magnesia partially-stabilized zirconia*. J. Mater. Sci. 26 : 1346-1350
- ¹⁵⁹ Swain MV. 1985. *Stability of Mg-PSZ in high temperature steam environment*. J. mater.Sci. L. 4 : 848-850
- ¹⁶⁰ Drennan J, Hartshorn A J, Thompson SW. 1993. pp. 144-151 in : Badwal SPS, Bannister M J, Hannink RHJ, eds. *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster, PA: Technomic. 880 pp.
- ¹⁶¹ Roy ME, Whiteside LA, Katerberg BJ, Steiger JA, Nayfeh T. 2007. *Not all zirconia femoral heads degrade in vivo*. Clinical Orthopaedics and Related Research 465 : 220-226
- ¹⁶² Hanninck RHJ, Swain MV. 1994. *Progress in transformation toughening of ceramics*. Annu. Rev. Mater. Sci. 24 : 359-4
- ¹⁶³ Yoshimura M. 1999. *Mechanical properties of Mg-PSZ at cryogenic temperature*. Scripta Mater. 40 (2) : 171-175
- ¹⁶⁴ Chung TJ, Song H, Kim GH, Kim DY. 1997. *Microstructure and phase stability of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals heat treated in nitrogen atmosphere*. J. Am. Ceram. Soc. 80 : 2607-12
- ¹⁶⁵ Feder A, Casellas D, Llanes L, Anglada M. 2002. *Fracture resistance of surface-nitrided zirconia*. Key Eng. Mater. 206-213 : 660-72
- ¹⁶⁶ Deghenghi G, Chung TJ, Sergio V. 2003. *Raman investigation of the nitridation of yttria-stabilized tetragonal zirconia*. J. Am. Ceram. Soc. 86 (1) : 169-173
- ¹⁶⁷ Chung TJ, Song H, Kim GH, Kim DY. 1997. *Microstructure and Phase Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals Heat Treated in Nitrogen Atmosphere*. J. Am. Ceram. Soc. 80 (10) : 2607–12
- ¹⁶⁸ Feder A, Alcalá J, Llanes L, Anglada M. 2003. *Microstructure, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP*. J. Eur. Ceram. Soc. 23 : 2955-62
- ¹⁶⁹ Zhao Z, Liu C, Northwood DO. 2002. *The role of carbon in the phase stability of 3Y-TZP at low temperatures*. Key Eng. Mater. 233-236 : 655-60
- ¹⁷⁰ Zhao Z, Liu C, Northwood DO. 2001. *Carbonitriding of tetragonal zirconia*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 22 (4) : 59-66
- ¹⁷¹ Pezzotti G, Yamada K, Sakakura S, Pitto RP. 2008. *Raman spectroscopic analysis of advanced ceramic composite for hip prosthesis*. Journal of the American Ceramic Society 91 (4) : 1199-1206
- ¹⁷² Schneider J, Begand S, Kriegel R, Kaps C, Glien W, Oberbach T. 2008. *Low-Temperature Aging Behavior of Alumina-Toughened Zirconia*. J. Am. Ceram. Soc., 91 [11] : 3613–3618
- ¹⁷³ Ban S, Sato H, Suehiro Y, Nakanishi H, Nawa M. 2008. *Biaxial flexure strength and low temperature degradation of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite and Y-TZP as dental restoratives*. Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials 87 (2) : 492-498
- ¹⁷⁴ Chevalier J, Deville S, Fantozzi G, Bartolomé JF, Pecharroman C, Moya JS, Diaz LA, Torrecillas R. 2005. *Nanostructured ceramic oxides with a slow crack growth resistance close to covalent materials*, Nano Letters 5 (7) : 1297-1301

¹⁷⁵ Benzaid R, Chevalier J, Saâdaoui M, Fantozzi G, Nawa M, Diaz LA, Torrecillas R. 2008. *Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia-alumina nanocomposite for medical applications*, Biomaterials 29 (27) : 3636-3641

¹⁷⁶ Rahaman MN, Yao A, Bal BS, Garino JP, Ries MD. 2007. *Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement*, J. Am. Ceram. Soc. 90 (7) : 1965-1988

DEVELOPPEMENT DE COMPOSITES A BASE DE CERAMIQUES POUR LA SUBSTITUTION OSSEUSE.....	73
Introduction générale	73
B.1] Nouveaux matériaux céramiques pour la substitution osseuse	75
B.1.a) Composites à gradient de fonction : les composites alumine – hydroxyapatite auto-recouverts	75
i) Introduction	75
ii) Microstructure	75
iii) Propriétés mécaniques	78
iv) Conclusion	79
B.1.b) Composites homogènes : les vitrocéramiques bioactives poreuses.....	80
i) Introduction : le bioverre 45S5.....	80
ii) Transformations thermo-structurales du bioverre 45S5.....	81
iii) Frittage du bioverre 45S5.....	86
Etude expérimentale	86
Etude théorique et modélisation.....	88
Influence de la vitesse de montée en température sur le frittage	92
iv) Elaborations de blocs poreux en bioverre 45S5	93
v) Conclusion	94
B.2]Composites céramique – polymère	95
B.2.a) Composites à base d'alumine, d'hydroxyapatite et de verre bioactif.	95
i) Introduction : choix des matériaux et élaboration	95
ii) Architecture et microstructure.....	95
iii) Propriétés mécaniques	97
Module d'élasticité	97
Comportement à la rupture	98
iv) Conclusion	101
B.2.b) Approche « interfaciale » vers des composites Bioverre- Polymère.	103
i) Energie de surface du polycaprolactone.....	103
ii) Mouillage du PCL sur le bioverre.....	103
iii) Conclusion	106
Conclusions et perspectives de recherche	107
Bibliographie du chapitre B	108



Développement de composites à base de céramiques pour la substitution osseuse

Introduction générale

Les substituts osseux peuvent être utilisés pour remplacer un os malade, ou y suppléer quand l'os naturel manque. Leurs principales applications sont le comblement osseux après (par exemple avoir enlevé une tumeur ou autour d'implants orthopédiques), les inserts tibiaux (utilisés pour l'ostéotomie tibiale) et la reconstruction cranio-faciale. La substitution osseuse fait appel à trois grandes familles de matériaux : l'os autologue, l'os provenant d'un corps étranger, ou bien des matériaux synthétiques. La plupart des substitutions ou augmentations osseuses sont réalisées par autogreffe (le greffon est un morceau d'os prélevé sur le patient à traiter lui-même, le plus souvent sur la crête iliaque). L'avantage principal de cette procédure est la parfaite compatibilité entre le greffon et l'hôte. En revanche, cette procédure nécessite une opération supplémentaire qui peut s'avérer douloureuse, et la quantité d'os disponible est très loin d'être infinie. Les allogreffes (où le greffon provient d'une banque d'os) ne présentent pas ces désavantages, mais sont susceptibles de provoquer des problèmes de compatibilité, voire la transmission de maladies.

Les substituts osseux synthétiques ne présentent pas ces inconvénients : ils sont compatibles avec tous les patients (sauf exception), sont disponibles en très grandes quantités, ne nécessitent pas de seconde opération... Ils sont la plupart du temps composés de céramiques poreuses, qui reproduisent au mieux la structure et la composition de l'os à remplacer. Parmi ces céramiques, les plus courantes sont l'hydroxyapatite et le phosphate tricalcique. Leur composition très proche de celle de la partie minérale de l'os leur assure une très bonne ostéo-conductivité. En revanche, leurs propriétés mécaniques sont très faibles, ce qui rend impossible leur utilisation en sites chargés mécaniquement. Ils sont alors utilisés en combinaison avec des structures métalliques, qui assurent la rigidité de l'assemblage, alors qu'eux-mêmes assurent la « fonction biologique ». Même la manipulation par le chirurgien lors de la pose du substitut peut entraîner leur fracture. Il est très difficile de trouver des matériaux synthétiques monolithiques présentant à la fois de bonnes propriétés biologiques et de bonnes propriétés mécaniques.

La deuxième partie de ce mémoire a donc pour but d'examiner différentes solutions pour répondre mieux à ce cahier des charges. L'idée maîtresse étant que la bioactivité est une propriété plutôt reliée à la surface alors que les propriétés mécaniques dérivent de l'ensemble de la structure, il est possible de concevoir des matériaux composites (homogènes ou à gradient de fonctions) améliorés sur les deux fronts.

Les deux premières solutions restent dans le champ des céramiques et vitrocéramiques. Dans ce cadre, nous évoquerons le développement de céramiques composites et l'optimisation de vitrocéramiques poreuses à base de bioverre.

Le concept de pièces composites tirant leurs propriétés mécaniques d'un cœur solide et leur bioactivité de leur surface revêtue de phosphate de calcium existait bien avant nos travaux (on peut citer l'exemple d'implants métalliques revêtus d'hydroxyapatite), mais est encore peu appliqué aux matériaux poreux, pour lesquels les méthodes classique d'obtention

de dépôts (comme le dépôt plasma) ne fonctionnent pas toujours. Nous décrirons une méthode simple pour obtenir de tels composites poreux en alumine revêtue de phosphate tricalcique¹.

Les bioverres quant à eux sont déjà utilisés sous forme de granules, mais pas encore sous forme de blocs poreux. L'élaboration de ces blocs nécessite des traitements thermiques susceptibles de faire partiellement cristalliser les verres de départ, et donc de modifier leurs propriétés. Nous présenterons ici les différentes étapes nécessaires à l'élaborations de mousses de bioverre, depuis la caractérisation des évolutions structurales de bioverre 45S5 lors des traitements thermiques jusqu'à la mise en forme en passant par le frittage^{2,3,4}. Les propriétés biologiques des produits obtenus⁵ ne seront pas discutées dans ce mémoire.

La troisième solution aborde le champ encore largement inexploré des composites céramiques – polymères co-continus. Il s'agit de fabriquer composites céramiques – polymères composés d'un squelette céramique poreux revêtu d'une couche de polymère biocompatible. En effet, en examinant les matériaux naturels, on constate que certains d'entre eux peuvent présenter des propriétés mécaniques très élevées, tout en étant constitués d'un assemblage de briques élémentaires fragiles. L'exemple le plus célèbre est la nacre, constituée à 95 % de carbonate de calcium (très fragile) et pourtant très résistante, grâce à un « effet composite » qui introduit de multiples mécanismes de renforcement^{6,7}. D'où l'idée de renforcer une mousse céramique par une phase de polymère. Nous examinons ici les propriétés mécaniques⁸ de ces composites, basés sur différentes céramiques (alumine, phosphate de calcium et bioverre).

Présentant assez rapidement différents matériaux, la deuxième partie ne sera pas aussi approfondie que la première, et nous prions le lecteur de nous pardonner la frustration éventuelle qu'il pourra ressentir.

B.1] Nouveaux matériaux céramiques pour la substitution osseuse

B.1.a) Composites à gradient de fonction : les composites alumine – hydroxyapatite auto-recouverts

i) Introduction

Cette partie reprend et résume un travail mené en collaboration avec Romaric Casadei lors de son stage au Lawrence Berkeley National Laboratory et publié dans le Journal of Materials Sciences¹.

De nombreuses techniques pour produire des céramiques poreuses (à porosité ouverte) existent. Les exemples le plus courant sont le gel-casting^{9,10,11} (où des suspensions de céramiques dans une solution contenant des monomères passent à un état de gel par polymérisation in-situ), ajout d'agents porogènes¹², prototypage rapide¹³, bullage de barbotines¹⁴, réplication de mousses polymères^{15,16}, bullage de polymères précurseurs de céramiques suivi de céramisation¹⁷, mais bien d'autres techniques existent^{18,19,20,21}. Nous avons choisi d'utiliser la réplication de mousses polymères pour produire des mousses d'alumine revêtues de phosphate tri-calcique.

L'idée est ici de remédier à la fragilité des mousses de phosphates de calcium tout en gardant leurs bonnes propriétés biologiques. En effet, l'alumine choisie pour le squelette du composite possède une ténacité plus de quatre fois supérieure à celle des phosphates de calcium, et les cellules voient la surface du squelette, constituée de phosphate de calcium.

A cette fin, nous avons préparé des barbotines de différentes compositions, toutes basées sur une dispersion de poudre alumine (Ceralox HPA05) dans l'eau, et avec différentes quantité de phosphate tricalcique β déficient en calcium (Fluka) (ce β -TCP présente un eutectique à 1287 °C, permettant un frittage de l'alumine en phase liquide). Ces barbotines ont été ensuite utilisées pour réaliser des échantillons massifs, et pour fabriquer des céramiques poreuses.

ii) Microstructure

La figure 1 montre les microstructures des échantillons denses. Elle permet de constater qu'une partie du TCP présent a été expulsé du volume du matériau pour venir revêtir la surface (la diffraction des rayons X confirme que le TCP n'a pas changé de phase). Ceci est observé aussi bien directement après frittage, sur les sections transverses (figure 1e-f) qu'après l'attaque thermique sur les échantillons polis (fig. 1a-d). Dans ce dernier cas la couche de surface a été enlevée par polissage, et s'est donc reconstituée pendant l'attaque thermique : le volume du matériau a joué un rôle de réservoir de phosphate de calcium. Après attaque thermique, on observe nettement une croissance des grains d'alumine en présence de TCP (~8 μm sans TCP, ~12 μm avec TCP, avec de nombreux grains plus gros que 20 μm), ce qui est cohérent avec un mécanisme de frittage en phase liquide. En revanche, une microfissuration importante et la présence de porosités laissent entrevoir des propriétés mécaniques assez faibles. D'autre part, le recouvrement de la surface n'est pas proportionnel à la quantité de TCP : on observe déjà un recouvrement maximal (aux erreurs de mesure près) pour 5 % de TCP dans le composite (figure 2). Au-delà de 5 % de TCP, il est possible (mais nous n'avons pas pu le vérifier) que l'épaisseur de la couche de TCP recouvrant la surface augmente.

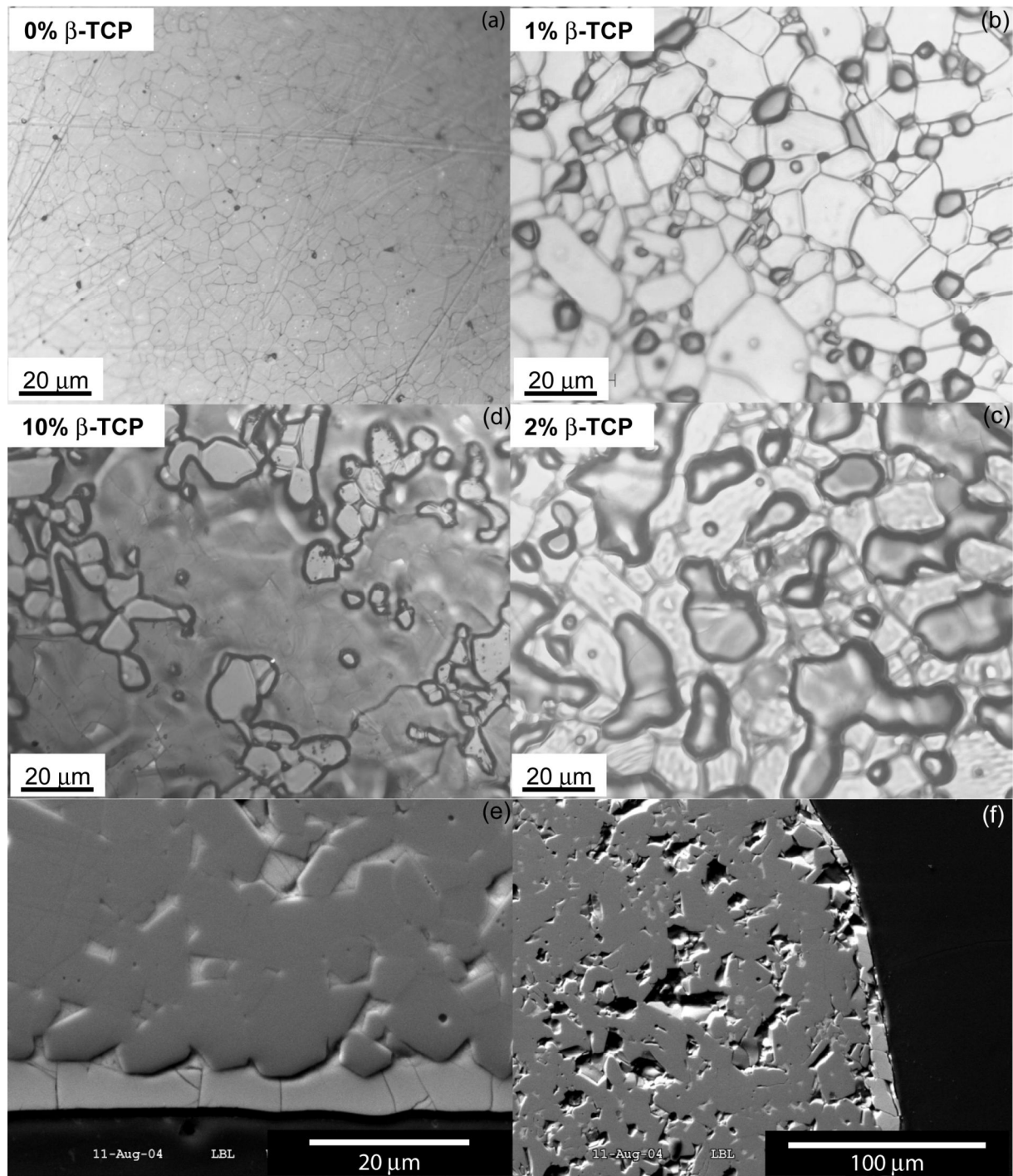


Figure 1 : microstructure des échantillons dense d'Alumine-TCP. a-d) : surface (microscopie optique); e-f) : section transverse des échantillons contenant 10 % de TCP ; (e) montre une couche microfissurée de $\sim 6 \mu\text{m}$ de TCP à la surface, (f) montre la microstructure assez poreuse du composite (observations MEB).

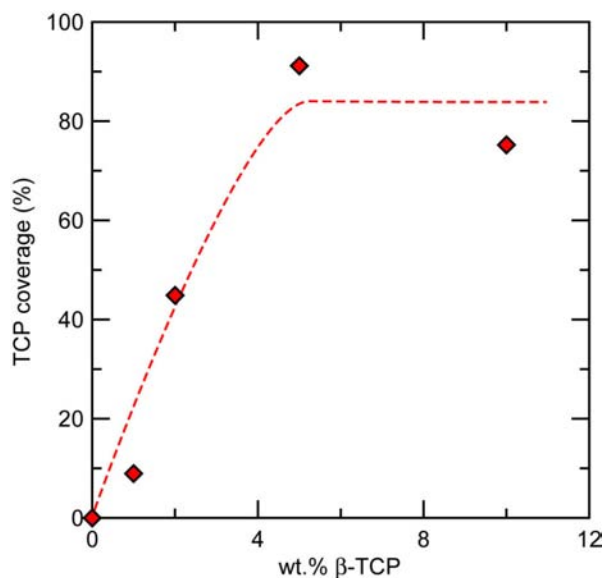


Figure 2 : recouvrement de la surface des composites Alumine-TCP par du TCP

On retrouve les mêmes phénomènes, quantitativement différents, en observant la microstructure des mousses céramiques de mêmes compositions (figure 3). Le revêtement est alors beaucoup plus mince (de l'ordre du micromètre) et une plus grande quantité de TCP est nécessaire pour obtenir le même recouvrement. En effet, aucun recouvrement par du TCP n'a été observé pour les teneurs en TCP inférieures à 20 % massiques. Comme dans le cas des matériaux denses, en présence de TCP la densification n'est pas tout à fait complète, en dépit de la haute température de frittage.

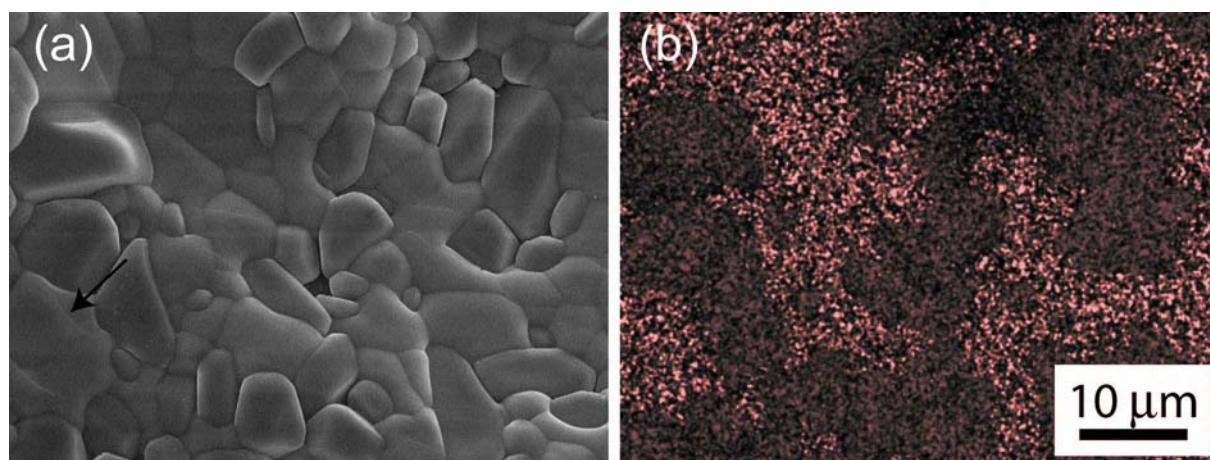


Figure 3 : revêtement partiel en TCP de la surface des cellules d'une mousse Alumine – 20 wt% TCP. Les zones claires du (b) (cartographie EDX) sont riches en calcium.

La capacité de ces matériaux à se revêtir naturellement d'une couche de TCP est probablement leur caractéristique la plus intéressante. Ceci est très clair à la surface des matériaux massifs, sur lesquels une couche continue peut être observée, et un peu moins évident à la surface des mousses (même si avec 20 % de TCP, la présence d'une couche discontinue est facilement observée). Ces comportements différents résultent de la différence de surface spécifique. Les échantillons massifs possèdent (comparativement) une petite surface spécifique. Toute la phase liquide expulsée du cœur des échantillons se retrouve sur cette petite surface, menant à des revêtements épais et continus. Pour le même volume de matériau, la surface des mousses céramiques est plusieurs ordres de grandeur plus grande, et la phase liquide doit donc s'étaler beaucoup plus, menant à des revêtements discontinus et fins.

A cause de la différence des coefficients de dilatation entre l'alumine ($\sim 9 \cdot 10^{-6}$) et le TCP ($\sim 15 \cdot 10^{-6}$)²² et de la faible ténacité du TCP, la microfissuration des revêtements est systématique. En effet, considérant que l'alumine est infiniment rigide comparée au revêtement (ce qui est défendable, étant donné que le cœur d'alumine est épais de quelques millimètres, alors que le revêtement ne mesure que quelques micromètre, et que le module d'Young de l'alumine est quatre fois plus élevé que celui du TCP (400 contre 100 GPa^{23,24,25})), le revêtement est soumis à une déformation donnée par $\varepsilon = \Delta\alpha\Delta T$ (ou ΔT est la différence entre la température de l'eutectique du phosphate de calcium et la température ambiante). Ceci correspond à une contrainte de l'ordre de 700 MPa, bien plus élevée que n'importe quelle contrainte à la rupture jamais mesurée pour du TCP, et explique la fissuration du revêtement. Même dans les mousses, dans lesquelles le cœur d'alumine ne peut plus être considéré comme infiniment rigide, cette fissuration est détectée.

iii) Propriétés mécaniques

Nous avons évalué la résistance en compression (σ_r) des mousses composites (comprenant entre 1 et 20 % en masse de β -TCP). Les résultats sont exposés sur la figure 4. Cette figure montre que la contrainte à la rupture en compression commence par décroître lorsque l'on augmente le taux de TCP, pour arriver à un minimum autour de 10 % (σ_r atteint 4 MPa), puis augmente jusqu'à 12 MPa pour 20 % de TCP. Ces valeurs doivent être considérées avec précaution, tant la dispersion des résultats est grande (due à la fois au matériau lui-même et à la géométrie des échantillons). Les contraintes à la rupture mesurées sur nos échantillons sont néanmoins tout à fait comparables avec celles obtenues dans la littérature¹⁶ pour des mousses d'alumine de porosité comparable ($\sim 70\%$), en particulier avec les taux de TCP les moins élevés (0 et 5 %).

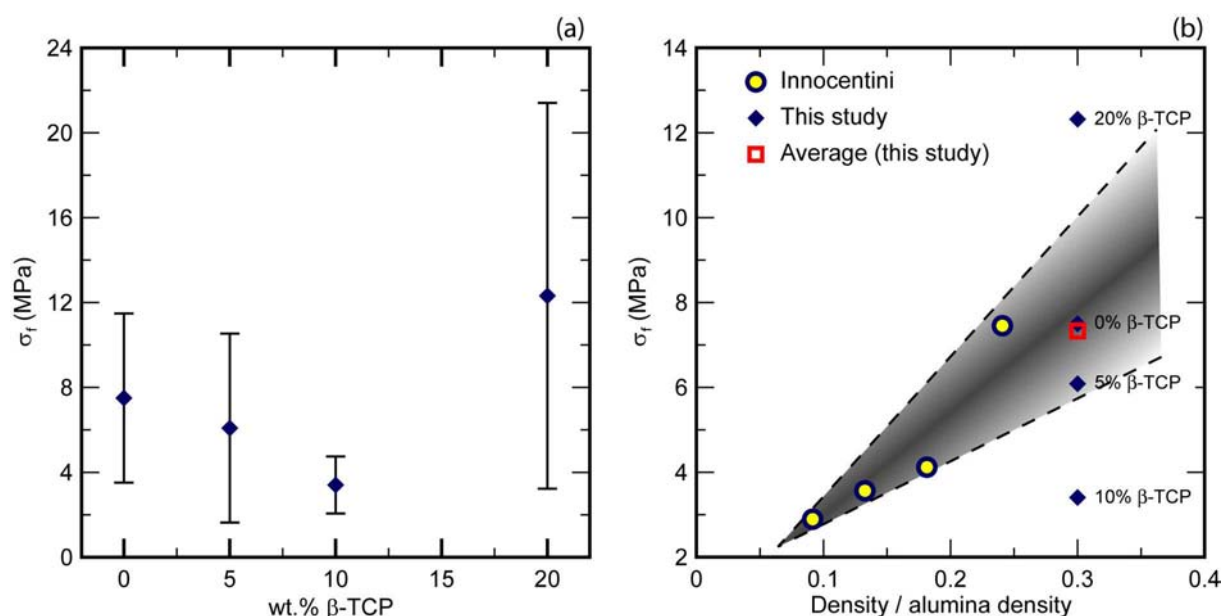


Figure 4 : contraintes à la rupture des échantillons poreux d'alumine-TCP : (a) en fonction du taux de TCP ; (b) : comparaison avec la littérature (mousse alumine seule).

On peut expliquer cette évolution des propriétés mécaniques en considérant le rôle du TCP lors du frittage des mousses. En effet, lors du frittage, la mousse polymère qui sert de « modèle » est éliminée, laissant des trous dans les murs de céramique. Grâce à l'utilisation d'une mousse polymère à base de mélamine, nous avons pu ne laisser que des trous étroits, de

l'ordre de 5 μ m de diamètre, mais très longs, et susceptibles d'être remplis par une phase liquide lors du frittage. Le β -TCP utilisé, déficient en calcium, présente un eutectique à 1287°C, et passe donc en phase liquide lors du frittage, remplissant les vides laissés par la mousse polymère dans la céramique (ce qui a été observé). En revanche, la différence de coefficients de dilatation entre l'alumine, alliée à la ténacité très faible du TCP (inférieure à 1 MPa·m^{1/2}) entraîne une microfissuration très importante des zones de TCP (ceci peut être observé dans les figures **1e** et **3a** (flèche)). On peut donc hasarder la conjecture que les contraintes à la rupture observées résultent d'une compétition entre microfissuration et remplissage des pores dans les murs de céramiques. Pour les petits taux de TCP, la microfissuration l'emporte, conduisant à une réduction de la contrainte à la rupture, alors qu'à 20 % de TCP (au dessus du seuil de percolation), le remplissage des pores permet d'améliorer les propriétés mécaniques.

iv) Conclusion

Notre but était de développer un système utilisable pour la substitution osseuse, tirant ses bonnes propriétés mécaniques d'un squelette en alumine, et sa bioactivité d'un revêtement en phosphate de calcium. Ce but a été atteint.

Un système similaire au notre a été obtenu par Jun²⁶ en utilisant une technique légèrement différente, développée ces dernières années^{27,28}. Dans leur étude, la mousse était imprégnée de barbotine d'alumine, séchée et frittée, puis ré-imprégnée plusieurs fois de barbotines d'alumine pour augmenter la densité, chaque imprégnation étant suivie d'un frittage. Une imprégnation finale était faite avec une barbotine de TCP ou d'HAP. Les avantages de cette technique sont un revêtement bioactif continu et des propriétés mécaniques un peu meilleures. En revanche, ce procédé est long, coûteux et compliqué (à cause des multiples frittages nécessaires). De plus, la structure d'alumine est complètement continue, ce qui rend sa résorption dans le corps impossible. Dans nos matériaux, la structure en alumine comporte de nombreuses poches de TCP, probablement interconnectées dans les composites les plus intéressants (avec 20 % de TCP, au dessus du seuil de percolation). Ces poches de TCP sont susceptibles de se dissoudre lentement dans les fluides biologiques, décomposant progressivement le squelette d'alumine, qui sera probablement éliminé petit à petit. Néanmoins, on peut être réaliste en considérant que cette approche n'a que peu de chances d'être adoptée cliniquement en l'état, en particulier à cause des incertitudes sur le devenir du squelette d'alumine : comment va réagir le corps en face de nombreuses (mais petites) particules d'alumine ? Ce point mériterait d'être éclairci.

B.1.b) Composites homogènes : les vitrocéramiques bioactives poreuses.

i) Introduction : le bioverre 45S5

Développés à partir des années 70, dans un premier temps par Hench²⁹ dans le système SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅, les verres bioactifs ont pour particularité de voir leur surface se recouvrir d'hydroxyapatite carbonatée « mal cristallisée » (HAC) au contact avec les fluides biologiques³⁰. Ceci leur permet de se lier fortement avec l'os. La formation d'hydroxyapatite se fait en trois temps^{31,32} : échanges ioniques (les ions Na⁺ et Ca²⁺ du verres sont échangés avec les H⁺ de la solution, laissant en surface une couche peu dense de silice), dissolution (les liaisons Si-O-Si sont rompues par les ions hydroxyyles, formant une couche de gel de silice) et précipitation (depuis le milieu environnant, Ca et P re-précipitent sur la surface pour donner de l' HAC).

La bioactivité de ces verres est le plus souvent caractérisée en étudiant la cinétique de formation d'HAC lorsque leur surface est exposée à un « fluide corporel simulé », *Simulated Body Fluid* (SBF). Ce sérum – dont la composition est donnée sur le tableau 1 – reproduit la composition en sels minéraux du plasma sanguin.

Concentration (mM)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	pH
Plasma sanguin	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5	7.2-7.4
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5	7.4

Tableau 1 : compositions comparées en ion minéraux du plasma sanguin et du SBF

Les utilisations principales du bioverre 45S5 sont pour le moment sous forme de granule pour comblement osseux et sous forme de pièces denses pour implants auriculaires. L'application sous forme de pièces poreuses pour comblement osseux ou ingénierie tissulaire en est encore à ses débuts, et c'est cette application que nous visons. Les propriétés mécaniques assez faibles du 45S5 sont un obstacle important à son utilisation en comblement osseux, mais elles peuvent être améliorées en contrôlant la cristallisation du bioverre 45S5 (donc en le transformant en vitrocéramique). Il faut garder en tête qu'améliorer les propriétés mécaniques ne suffit pas : il est aussi nécessaire de conserver une bonne bioactivité. De plus, les traitements thermiques de cristallisation et les procédés de mise en forme interfèrent : comme les pièces poreuses sont obtenues par frittage de particules de verre, nous aurons une compétition entre frittage et cristallisation, et comme la mise en forme se fait par réplique de mousse polymère, l'étape de déliantage propre à cette technique imposera certains cycles thermiques par forcément adaptés au frittage ou à la cristallisation.

Nous abordons ici le problème en trois étapes :

- 1- étude des transformations thermo-structurales,
- 2- étude du frittage
- 3- réalisation de pièces poreuses

L'étude de la bioactivité a été menée lors de la thèse de Leila Lefebvre, mais ne sera pas détaillée ici.

Tout ce qui suit a été obtenu en utilisant une poudre de bioverre 45S5 (nom commercial Bioglass®) fabriquée au laboratoire, composé (en masse) de 45% de silice, 24.5 % d'oxyde de calcium, 24.5 % d'oxyde de sodium et 6 % d'oxyde de phosphore. C'est en effet le verre le plus bioactif *in vitro* dans le système CaO-Na₂O-P₂O₅. Les détails de l'élaboration du verre peuvent être trouvés dans les références 2 et 4.

ii) Transformations thermo-structurales du bioverre 45S5

Cette partie reprend et résume le travail mené lors de la thèse de Leila Lefèbvre et publié dans *Acta Materialia*². Les transformations thermo-structurales du bioverre 45S5 ne sont pas encore complètement connues. La majeure partie de la littérature montre que des traitements thermiques au dessus de 600 °C provoquent la cristallisation d'une phase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ^{33,34,35,36,37,38}, accompagnée d'une phase secondaire $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ ³⁹ pour retrouver la bonne stoechiométrie. A plus haute température (au dessus de 800 °C) et pour de longs temps de traitement apparaît parfois une phase de phosphate de calcium de structure similaire à celle de l'hydroxyapatite⁴⁰. Malgré cela, la connaissance demeure imparfaite : certains auteurs proposent d'autres phases cristallines, comme $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ⁴¹. Notre travail vise à clarifier cette situation, et à aller plus loin dans la compréhension de la cristallisation en établissant des courbes Temps – Température – Transformation (ici, cristallisation).

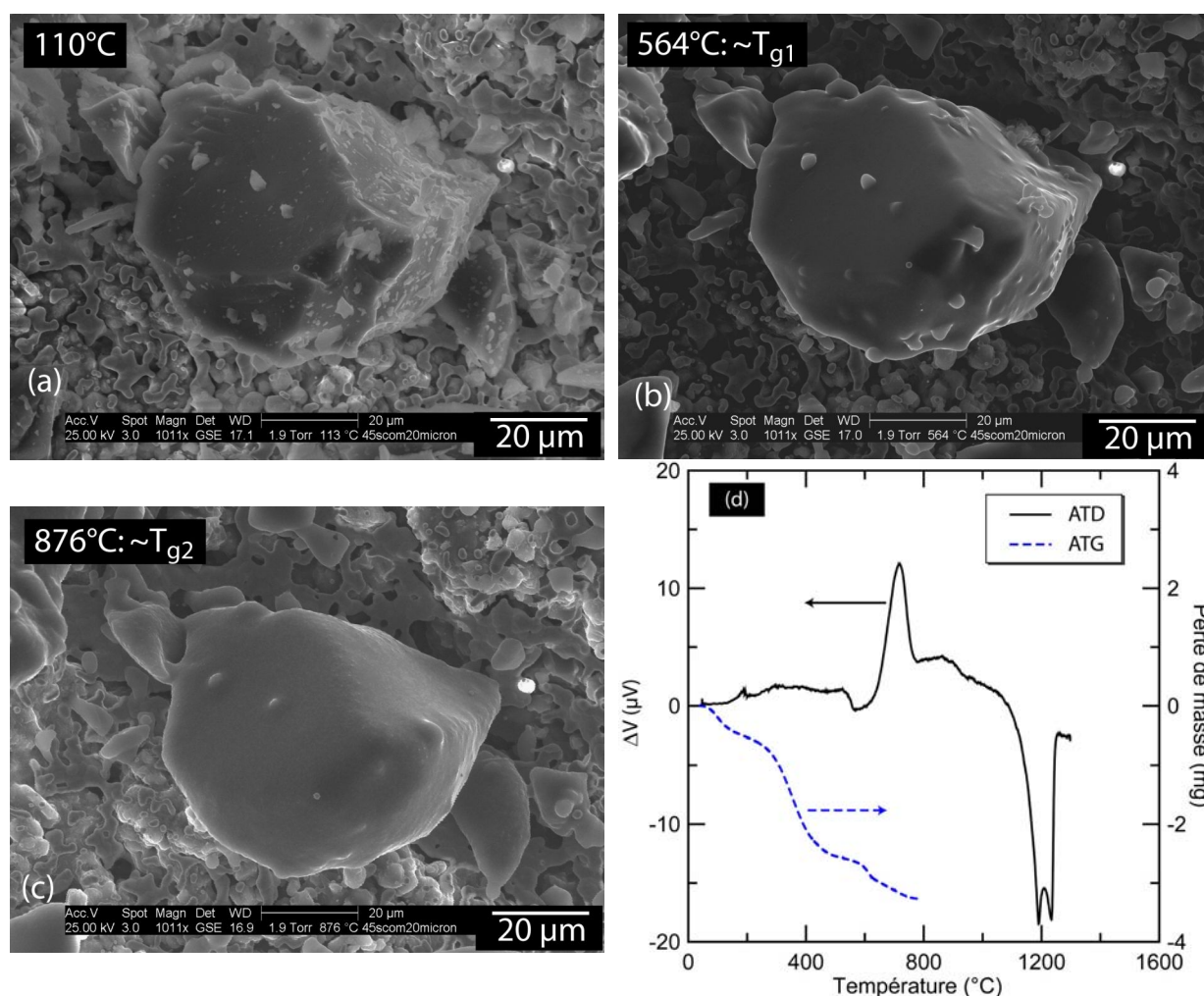


Figure 5 : observation d'une particule de bioverre 45S5 au microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) à 110 °C ((a) : état initial), 564 °C ((b) : pendant la 1^{ère} transition vitreuse) et 876 °C ((c) : pendant la 2^e transition vitreuse). (d) : transformations du bioverre 45S5 lors d'un traitement thermique suivies en analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermo-gravimétrique (ATG).

Les grains de bioverre 45S5 peuvent être observés avant traitement thermique sur la figure 5. Lors des traitements thermiques, les transformations thermo-structurales commencent à 100 et 400 °C par le départ d'eau libre et liée respectivement (figure 5d, ATD-ATG). La transition

vitreuse se déroule à 550 °C (figures 5b et 5d), suivie de la cristallisation qui débute à 610 °C, comme déjà observé par différents auteurs^{33,35,40}. La diffraction des rayons X démontre que c'est une phase $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ qui cristallise (figure 6) : en effet, la stoechiométrie de cette phase est plus proche de celle de la phase de départ que $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, et l'affinement Rietvelt montre un meilleur accord de $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ avec les diffractogrammes expérimentaux.. Une seconde transition vitreuse prend place à 850 °C, comme indiqué d'une part par l'effet endothermique mesuré en ATD et d'autre part par l'arrondissement des grains observé au MEB environnemental à cette température (figure 5c). Enfin, l'ensemble fond entre 1070 °C et 1280°C ; dans cet intervalle de température, les deux pics endothermiques observés correspondent probablement à la fusion de deux phases cristallines différentes.

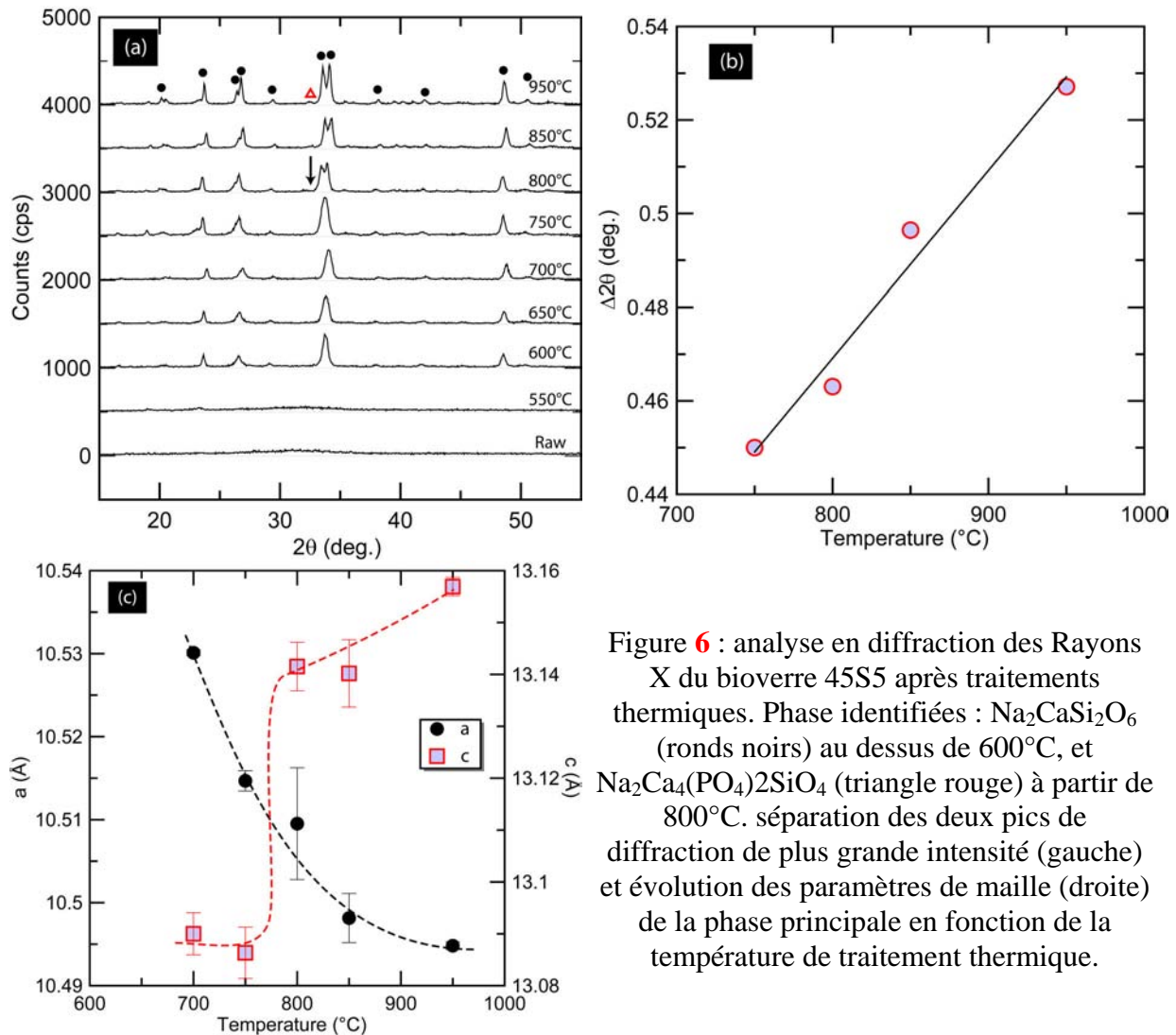


Figure 6 : analyse en diffraction des Rayons X du bioverre 45S5 après traitements thermiques. Phase identifiées : $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ (ronds noirs) au dessus de 600°C, et $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (triangle rouge) à partir de 800°C. séparation des deux pics de diffraction de plus grande intensité (gauche) et évolution des paramètres de maille (droite) de la phase principale en fonction de la température de traitement thermique.

Une observation plus détaillée est montrée sur la figure 7. Elle montre l'évolution de la surface de la particule observée en figure 5. En dessous de T_{g1} (figure 7a), la particule est très facettée. La transition vitreuse se manifeste par un arrondissement notable du grain (7b). A 570 °C, on voit apparaître des petits reliefs organisés en domaines (7c), que l'on peut attribuer à une décomposition du verre (séparation de la phase vitreuse en une phase vitreuse riche en silice et une autre riche en phosphore), selon un phénomène bien documenté^{42,43}. L'arrondissement des grains est stoppé, car la séparation de phases provoque une augmentation de la viscosité⁴³. Puis la cristallisation, qui entraîne une contraction volumique, se traduit par l'apparition de petits cratères à la surface du grain (7d). A 800 °C, on voit

apparaître une deuxième phase (en blanc) cristalline (7e), qui croît en taille jusqu'à 950 °C (température à laquelle l'observation a dû être arrêtée) (7f). La micrographie est typique d'un verre ayant subi une décomposition spinodale. La figure 7f montre l'état de la particule à 950°C (mais observée à température ambiante après refroidissement rapide).

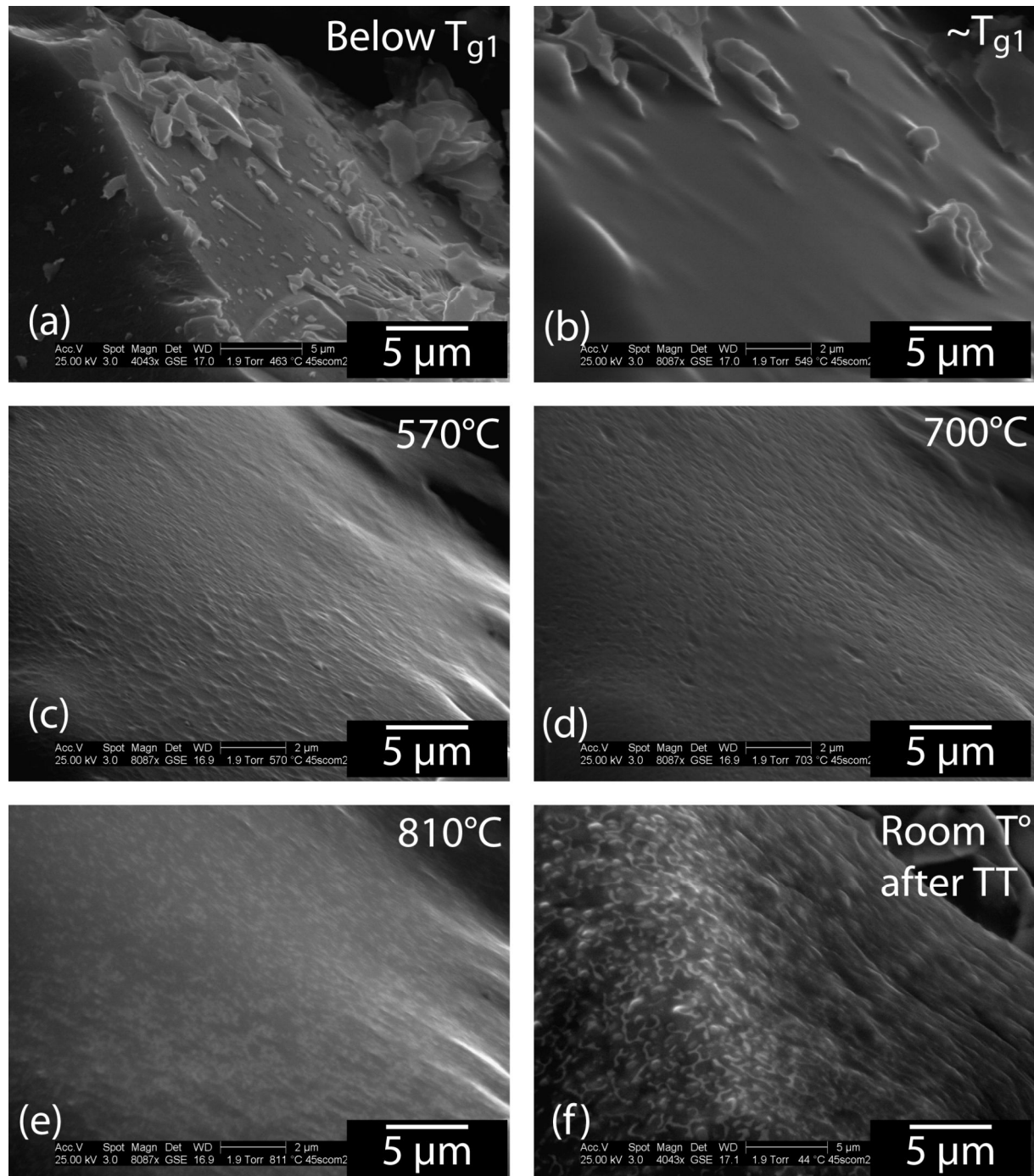


Figure 7 : observation ESEM de la surface d'une particule de bioverre à différentes températures.

Cette succession de micrographies fait apparaître une cristallisation supplémentaire qui n'était pas vue par ATD-ATG (soit parce que concernant peu de matière, soit parce que lente et progressive). Cette phase peut être identifiée par diffraction des rayons X (figure 6) comme étant de la silicorhénanite ($\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$), isostructurale à l'hydroxyapatite, qui n'avait

encore jamais été observée dans le 45S5 pour des traitements thermiques à si basse température (800 °C).

Les évolutions structurales ne s'arrêtent pas là. En effet, la figure 6 montre que la phase cristalline principale ($\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$) évolue avec la température : on peut observer par exemple une séparation du pic de plus grande intensité (vers 34 deg. 2θ) en deux pics d'intensité égale au dessus de 800 °C. Ceci est caractéristique d'une évolution des paramètres de mailles de la phase principale avec la température de traitement thermique, plutôt que de la cristallisation d'une deuxième phase, et indique que la phase principale est une solution solide dont la composition varie avec la température. Cette analyse est confirmée par la figure 6b, qui montre que la séparation entre les deux pics varie linéairement avec la température. La cristallisation de la phase silicorhénanite est tout de même accompagnée d'un changement brusque des paramètres de maille de la phase principale : la figure 6c montre que le paramètre a décroît légèrement quand la température augmente, alors que c augmente brusquement autour de 800 °C, ce qui pourrait être attribué au départ de phosphore en solution solide dans la phase principale pour former la silicorhénanite.

Enfin, des courbes Temps – Température – Transformation ont été établies à partir de cinétiques de cristallisation isothermes mesurées en DSC (Calorimétrie différentielle en balayage, qui donne un flux de chaleur H_f en fonction de la température) entre 620 et 680°C, ce qui correspond à la cristallisation de la phase principale. Lors de ces mesures, le degré de cristallisation est donné par le rapport entre l'aire sous le pic de cristallisation jusqu'à un temps donné et l'aire totale du pic de cristallisation (équation 1) :

$$\alpha_T(t) = \left(\frac{\int_0^t H_f(t) \cdot dt}{\int_0^{t_f} H_f(t) \cdot dt} \right)_T \quad (1)$$

Dans cette équation, $\alpha_T(t)$ est le degré d'avancement de la réaction de cristallisation à la température T (rapport entre le taux de cristallinité à un instant t et le taux de cristallisation maximal, à la fin de la cristallisation (instant t_f)).

Notons que l'aire du pic donne l'enthalpie de cristallisation, que nous trouvons indépendante de la température et égale à $84 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Puisque une seule et même phase ($\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$) est formée dans cette gamme de température, le fait que l'enthalpie de cristallisation soit constante avec la température nous indique aussi qu'après des temps suffisamment longs, la même quantité de cristal est formée quelque soit la température entre 620 et 680 °C.

Le degré d'avancement de la cristallisation en fonction du temps à une température donnée suit une loi de type Mehl-Avrami-Johnson (équation 2), comme le montre la figure 8.

$$\alpha_T(t) = 1 - \exp\left(-(bt)^n\right) \quad (2)$$

Le paramètre b est thermiquement activé, et suit une expression d'Arrhénius en fonction de la température :

$$b = b_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

où b_0 est une constante, R est la constante des gaz parfaits et Q est l'énergie d'activation de la cristallisation. Les valeurs obtenues pour n et b sont tracées sur la figure 8. Elles donnent une

énergie d'activation de $280 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une valeur de n constante égale à 1, en accord avec la littérature³⁴. Cette valeur de n est compatible avec une cristallisation par un mécanisme de germination lente en surface des grains et croissance infiniment rapide.

A partir du degré d'avancement de la cristallisation en fonction du temps à différentes températures, et sachant que le taux de cristallisation maximal ne varie pas avec la température, on peut tracer les courbes TTT montrées sur la figure 8c. Ces courbes montrent en particulier que quelque soit le traitement thermique une cristallisation au moins partielle est difficile à éviter : moins de trois minutes à 620°C sont suffisantes pour obtenir un degré de cristallisation de l'ordre de 10%. La cristallisation sera en particulier quasiment inévitable lors du frittage de particules de verre 45S5 si le cycle de frittage comporte un palier au dessus de 610°C .

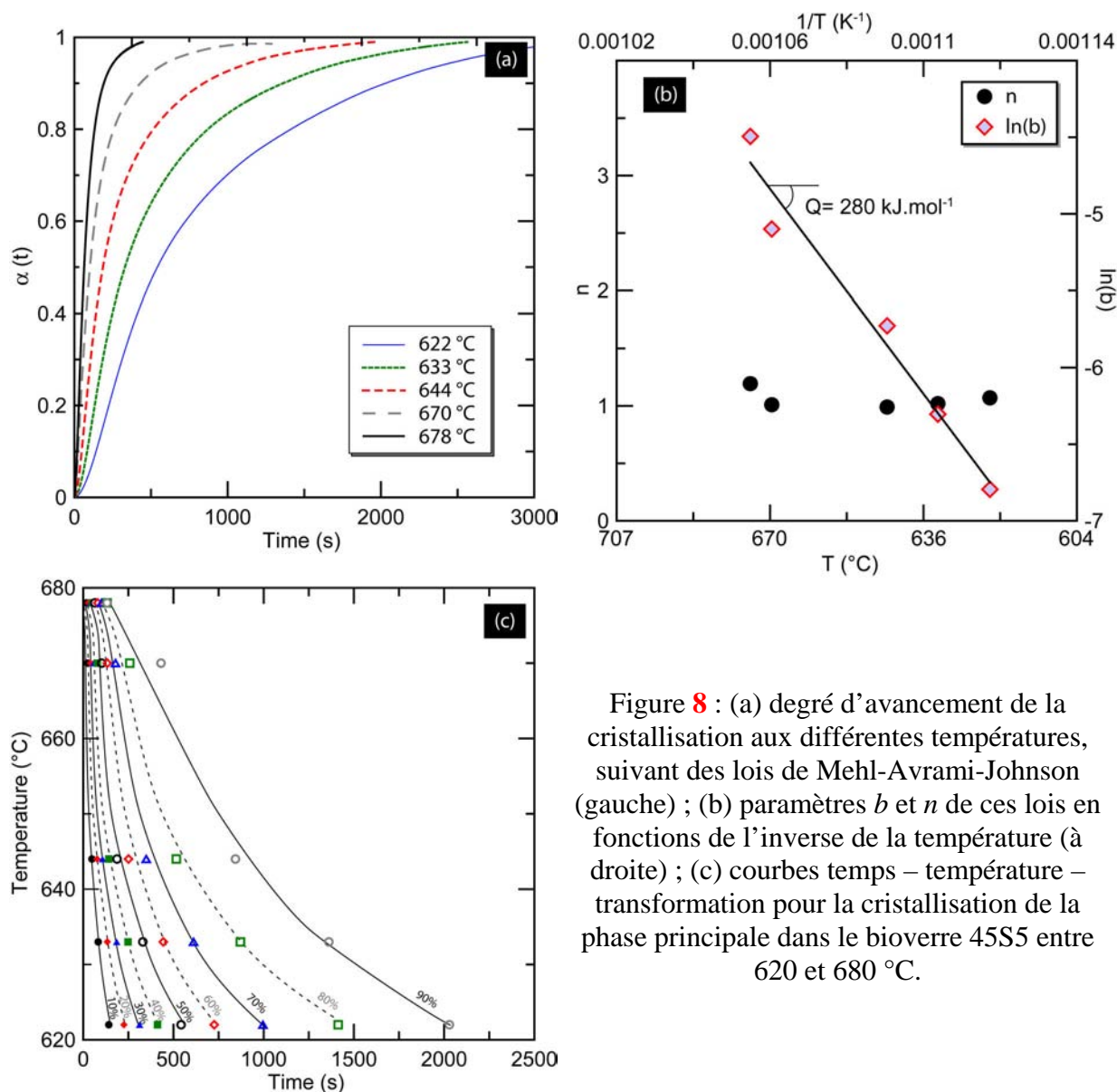


Figure 8 : (a) degré d'avancement de la cristallisation aux différentes températures, suivant des lois de Mehl-Avrami-Johnson (gauche) ; (b) paramètres b et n de ces lois en fonctions de l'inverse de la température (à droite) ; (c) courbes temps – température – transformation pour la cristallisation de la phase principale dans le bioverre 45S5 entre 620 et 680°C .

iii) Frittage du bioverre 45S5

Cette partie reprend et résume le travail mené lors de la thèse de Leila Lefèbre et publié dans Acta Biomaterialia⁴. Il s'agit de comprendre et modéliser le frittage de particules de bioverre, en relation avec les transformations thermo-structurales décrites au chapitre précédent.

Etude expérimentale

Au cours d'un traitement thermique à rampe de température constante ($5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) entre 25 et 1000 °C , on peut observer que le retrait s'effectue en trois étapes (figure 9).

Le premier retrait suit immédiatement la transition vitreuse. Comme le montre l'insert de la figure 9, il se déroule lui-même en trois étapes : entre la température de transition vitreuse T_{g1} et la température nommée T_S (570 °C), le retrait accélère quand la température augmente. Au delà il accélère plus lentement jusqu'à 590 °C . Enfin, bien que la porosité soit encore importante (figure 10a), il ralentit jusqu'à se stabiliser à une vitesse de retrait faible à T_C (620 °C). On peut identifier T_S à la température à laquelle commence la séparation de phases du verre. L'augmentation de viscosité qui en résulte a pour effet de ralentir le frittage. T_C est la température de début de cristallisation de $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ (figure 9). Le début du frittage juste après la transition vitreuse et son arrêt lorsque la viscosité est trop grande montrent que les mouvements de matière lors du frittage se font par flux visqueux (résultat classique pour les verres⁴⁴).

Le deuxième stade de retrait se produit au dessus de T_C . Les particules étant alors cristallisées au moins partiellement, le frittage est effectivement bloqué. Le faible retrait mesuré entre 620 et 675 °C correspond plutôt à un retrait dû à la cristallisation (la vitrocéramique cristallisée au maximum étant plus dense que le verre 45S5 : 2.78 et $2.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivement). Lorsque la cristallisation est complète, la microstructure est bloquée, et le frittage s'arrête complètement jusqu'à la deuxième transition vitreuse.

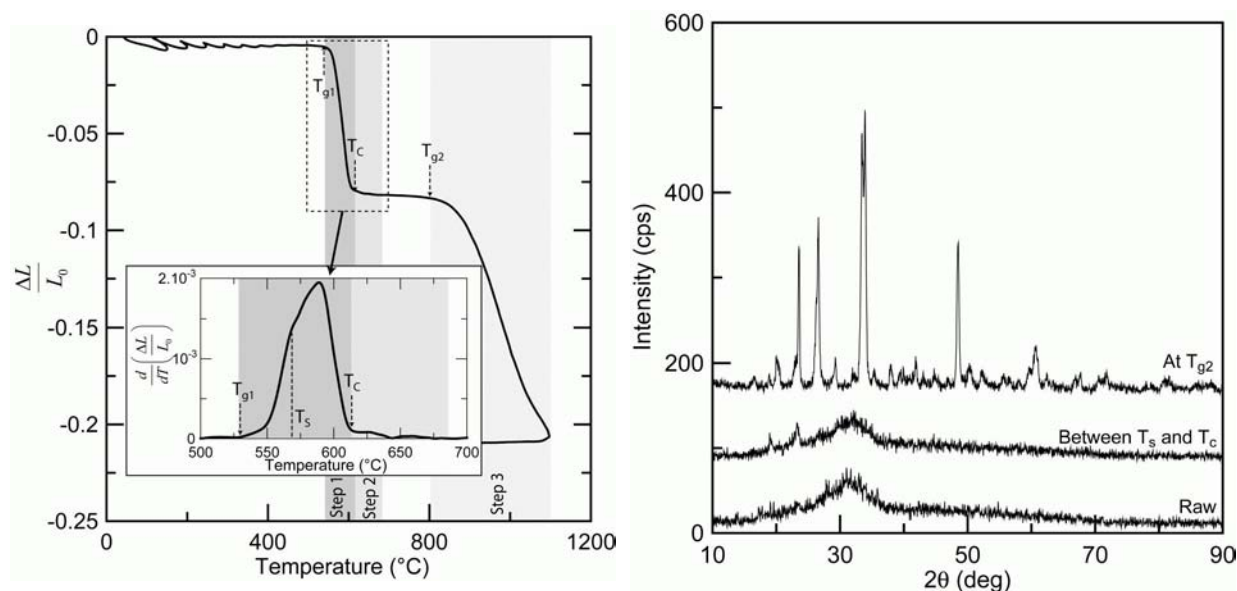


Figure 9 :

gauche : retrait en fonction de la température lors du frittage de particules de bioverre 45S5.

L'insert montre la courbe dérivée entre 600 et 700 °C .

droite : diffractions X montrant l'apparition de phase cristalline entre T_S et T_C .

Au dessus de T_{g2} (800 °C), la mobilité redevient suffisante pour que le troisième stade de retrait ait lieu. A 1000 °C , la densité n'est encore que de 85% de la densité théorique, ce qui

explique les porosités résiduelles observées sur la figure 10b. La densification complète est obtenue à 1100°C. Ces résultats sont qualitativement cohérents avec ceux de Chen et al.⁴⁵, qui montrent qu'une densification complète peut être obtenue au dessus de 950°C, alors qu'en dessous de 900 °C le frittage ne peut être que partiel.

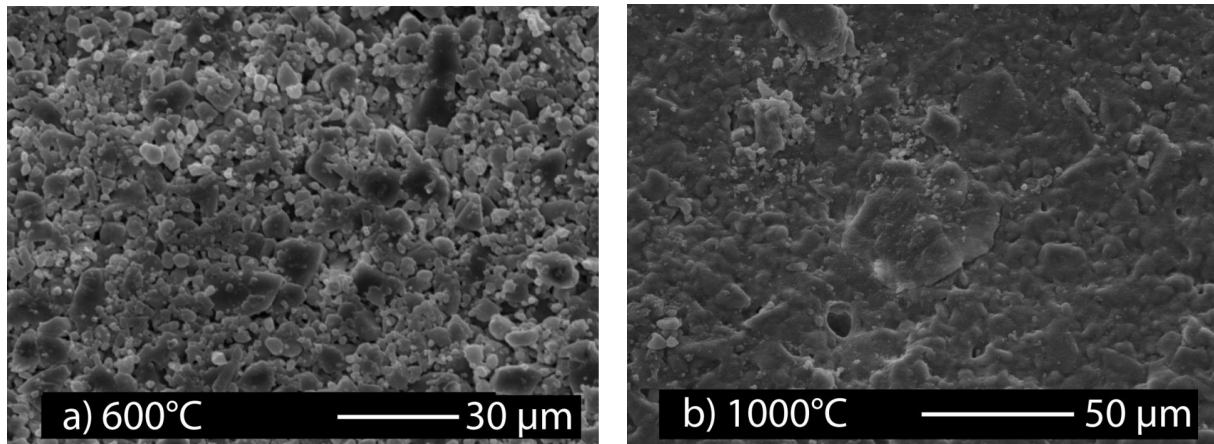


Figure 10 : surfaces de rupture d'un fritté de bioverre 45S5 après frittage à 600 °C (a) et 1000 °C (b).

Des observations in-situ du frittage dans un ESEM (en utilisant le même cycle de température) permettent de confirmer l'existence du premier et du troisième stade (figure 11). En effet, le diamètre du cou formé entre deux particules évolue globalement de la même façon que le retrait mesuré en dilatométrie. Cette comparaison ne peut être que qualitative, étant données les différences d'atmosphère dans les deux appareils et l'incertitude assez grande sur la mesure de la température dans l'ESEM. Néanmoins, on voit nettement un démarrage du frittage à 550 °C, puis un arrêt à environ 700 °C, puis une reprise vers 850 °C. Notons que le premier stade prend ici plus d'importance que le troisième, alors que la dilatométrie leur donne une importance égale. Ceci est probablement dû au fait qu'on ne mesure pas la même grandeur : la taille du cou n'évolue pas forcément comme la distance entre les centres de gravité des particules (en première approximation, la dilatométrie mesure cette distance), la relation entre les deux dépendant du mécanisme de frittage.

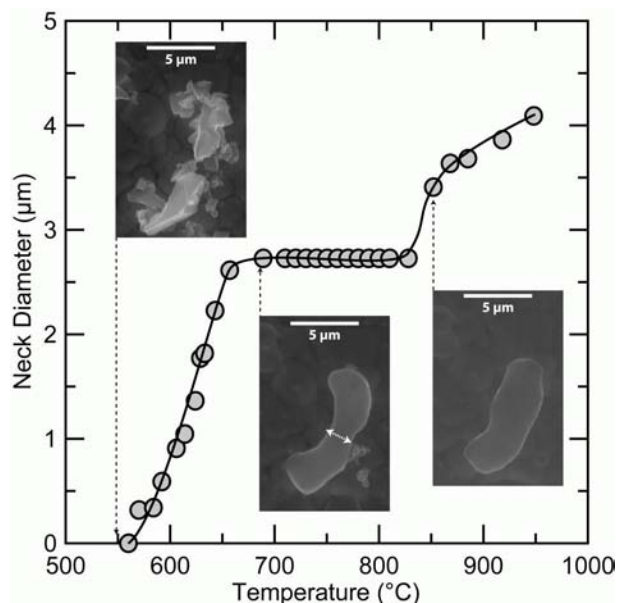


Figure 11 : évolution du diamètre du cou entre deux particules de 45S5 en fonction de la température lors d'un traitement thermique in situ en ESEM.

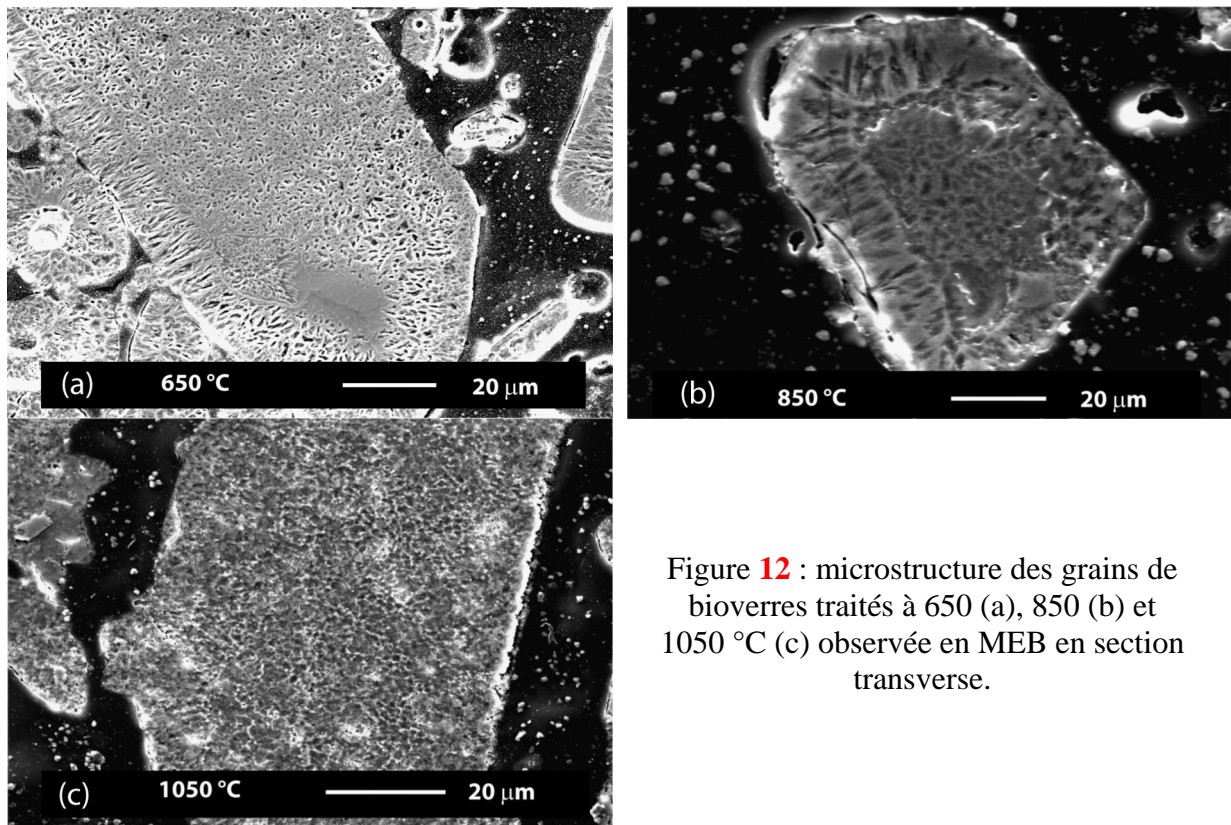


Figure 12 : microstructure des grains de bioverres traités à 650 (a), 850 (b) et 1050 °C (c) observée en MEB en section transverse.

La responsabilité de la cristallisation sur l'arrêt du frittage est confirmée par la figure 12, qui montre des observations en microscopie électronique de sections transverses de particules traitées thermiquement à 650 °C (juste avant la fin du deuxième stade de frittage), 850 °C (à T_{g2}) et à 1050 °C (tout près de la densification complète). En effet, on observe à 650 °C le début de la formation d'anneaux entourant les particules. A 850 °C, les anneaux entourent complètement les particules, et leur épaisseur a augmenté. Ceci, conjugué à l'augmentation de la cristallinité entre ces deux températures constatée plus haut, nous mène à penser qu'il s'agit d'un anneau cristallin entourant les particules, et empêchant le frittage en bloquant le transport de matière par flux visqueux. A 1050 °C, les anneaux n'existent plus, et les grains semblent entièrement composés de particules cristallines sub-microniques homogènes et isotropes.

Etude théorique et modélisation

Pour exploiter au mieux les courbes de dilatométrie réalisées lors de l'étude du frittage, notamment pour quantifier la séparation de phase, nous avons modélisé les cinétiques de frittage à partir du mécanisme proposé plus haut (frittage par flux visqueux, stoppé lorsque la viscosité s'accroît à cause de la cristallisation ou de la séparation de phases du verre). Cette modélisation n'a pu être menée que lors des premier et deuxième stades du frittage.

Le modèle de Frenkel⁴⁶ est très utilisé pour décrire le début du frittage de cristaux de particules de verres. Il est basé sur le calcul de la vitesse de frittage de deux sphères identiques dont les centres se rapprochent, l'énergie gagnée par la diminution de la surface étant dissipée par le flux visqueux de matière. Il est également applicable à des particules isotropes non

sphériques⁴⁷ (ce qui est le cas de nos particules de verre). Alors, le retrait relatif $\left(\frac{\Delta L}{L_0}(T)\right)$ d'un cru de particules de verre à la température T est donné par l'équation 4 :

$$\frac{\Delta L}{L_0}(T) = \frac{3\gamma}{8rq} \int_{T_g}^T \frac{1}{\eta(T)} dT \quad (4)$$

dans laquelle γ est l'énergie de surface (environ 1 J/m² pour les verres de silice), r le rayon des particules, q la vitesse de montée en température, et $\eta(T)$ la viscosité à une température donnée T . Dans l'équation 4, $\frac{\Delta L}{L_0}$ est déjà corrigé des effets de la dilatation, c'est-à-dire que

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\Delta L_{mes} - \alpha L_0 (T - T_0)}{L_0}, \text{ où } \Delta L_{mes} \text{ est le retrait mesuré par dilatométrie, } \alpha \text{ est le coefficient}$$

de dilatation et T_0 est la température à laquelle la longueur initiale L_0 a été mesurée. Par ailleurs, seule la viscosité est inconnue.

Pour une gamme de température suffisamment étroite, $\eta(T)$ est souvent décrite par une loi d'Arrhénius :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{Q_{vis}}{RT}\right) \quad (5)$$

dans laquelle η_0 est appelée viscosité infinie ($\eta = \eta_0$ lorsque la température est très grande), Q_{vis} est l'énergie d'activation de la viscosité, et T est la température absolue.

En dérivant l'équation 4 et en utilisant l'expression de la viscosité donnée par l'équation 5, la vitesse de retrait est donnée par :

$$\frac{d \frac{\Delta L}{L_0}}{dT} = \frac{3\gamma}{8rq\eta_0 \exp\left(-\frac{Q_{vis}}{RT}\right)} \quad (6)$$

d'où l'on déduit :

$$\ln\left(\frac{d \frac{\Delta L}{L_0}}{dT}\right) = \ln\left(\frac{K}{\eta_0}\right) + \frac{Q_{vis}}{RT} \quad (7)$$

$$\text{Avec } K = \frac{3\gamma}{8rq} \quad (7b)$$

Cette relation peut être utilisée pour décrire le frittage du bioverre 45S5 entre T_{g1} – température de la première transition vitreuse – et T_s , température de la séparation de phases du verre, c'est-à-dire tant que le bioverre reste homogène et que son comportement en frittage n'est pas perturbé par les transformations. Dans cette gamme de température, on peut donc déduire la viscosité du bioverre 45S5 à partir des courbes de dilatométrie. En effet, entre T_{g1}

et T_s , le tracé de $\ln\left(\frac{d \frac{\Delta L}{L_0}}{dT}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (figure 13b) donne une droite de pente $\frac{Q_{vis}}{R}$

d'ordonnée à l'origine $\ln\left(\frac{K}{\eta_0}\right)$. On en déduit l'énergie d'activation de la viscosité entre T_{g1} et T_s (égale ici à 686 ± 100 kJ/mol pour des frittage à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) et la viscosité infinie.

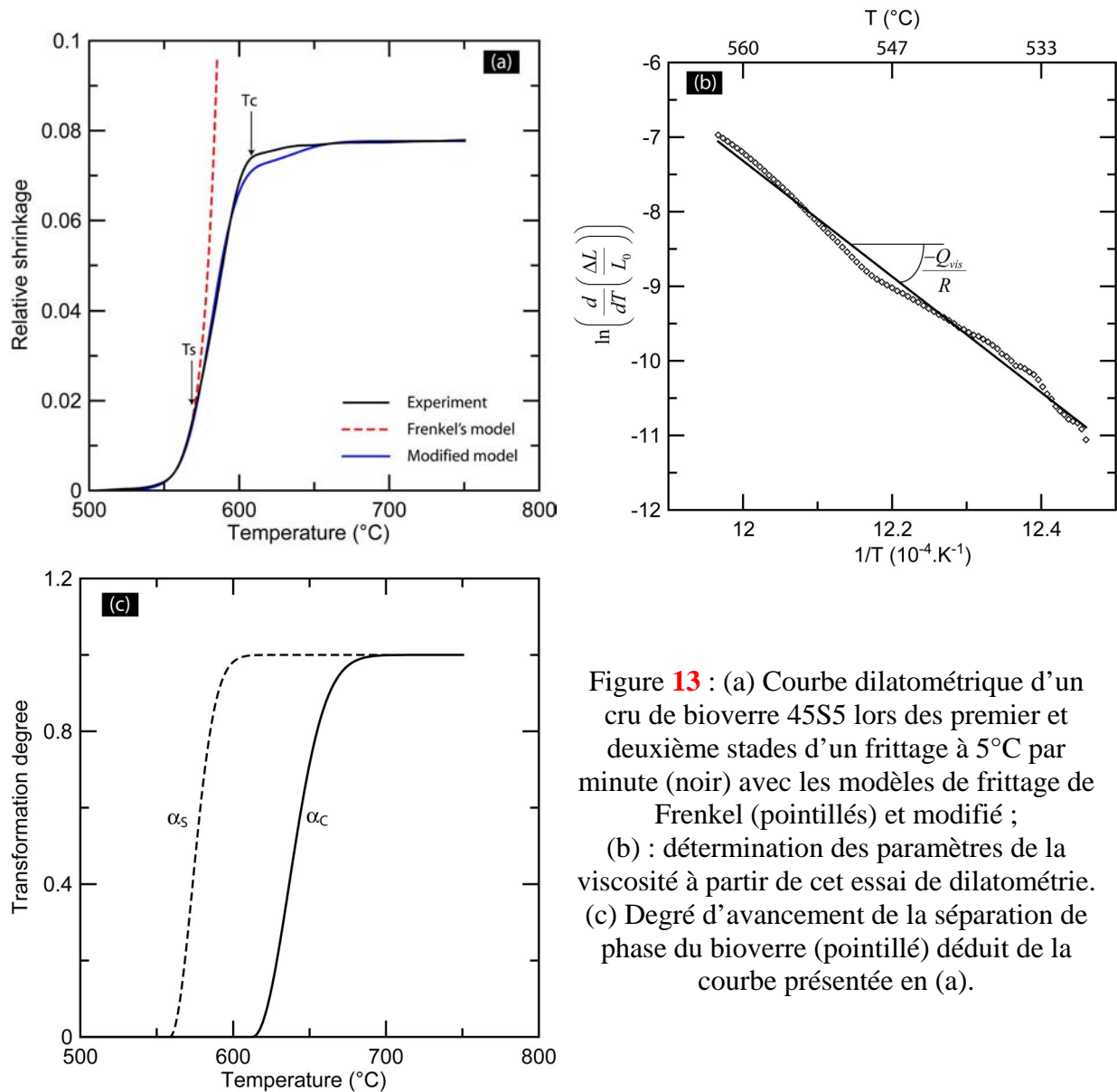


Figure 13 : (a) Courbe dilatométrique d'un cru de bioverre 45S5 lors des premier et deuxième stades d'un frittage à 5°C par minute (noir) avec les modèles de frittage de Frenkel (pointillés) et modifié ; (b) : détermination des paramètres de la viscosité à partir de cet essai de dilatométrie. (c) Degré d'avancement de la séparation de phase du bioverre (pointillé) déduit de la courbe présentée en (a).

Au dessus de T_s , la séparation de phases du verre (en deux verres de compositions différentes) provoque une augmentation de la viscosité. Ce cas est assez proche de la description par Prado et al. du frittage avec cristallisation simultanée⁴⁸, exprimée par l'équation 8 :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8rq} \int_{T_s}^T \frac{(1-\alpha_s)}{\eta(T)} dT \quad (8)$$

où α_s est la fraction de surface cristallisée^{48,49}. Cette relation suppose que la viscosité de la matière concernée par le flux visqueux (principalement la surface des particules donc) est inversement proportionnelle à la quantité de phase visqueuse qu'elle contient. Cette hypothèse ne constitue qu'une bonne première approximation, dans la mesure où la phase cristalline présente peut percoler et perturber encore plus la viscosité.

Nous avons montré plus haut que la vitesse de retrait augmente beaucoup moins vite lorsque la température dépasse la température de séparation de phases du verre, bien avant la cristallisation. On peut donc considérer que plus généralement α_s décrit plutôt un effet de blocage physique du frittage à cause des transformations structurales. Dans notre cas, la surface des particules est bloquée à cause de la séparation de phases du verre (qui induit la formation de domaines rigides riches en silice), et on peut considérer que α_s est le degré de séparation de phases du verre.

Nous avons choisi d'exprimer la dépendance de α_s à la température à l'aide d'une relation phénoménologique (équation 9) :

$$\alpha_s(T) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{T - T_0}{\tau}\right)^n\right] \quad (9)$$

avec T , la température absolue, τ , n et T_0 des constantes. Cette relation représente une dépendance sigmoïdale de α_s à la température. T_0 est la température à laquelle la surface commence à se bloquer, qui correspond ici au début de la séparation de phase vitreuses ($T_0 = T_s$), et n décrit la forme de la sigmoïde.

Le modèle de Frenkel modifié pour tenir compte du blocage de la surface des particules au dessus de T_s est comparé à une courbe de dilatométrie obtenue à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sur la figure 13a, afin de déterminer les paramètres de l'équation 9, ce qui nous permet de mesurer le degré d'avancement de la séparation de phases du verre avec la température (figure 13c). On en déduit $\tau = 0,22 \pm 0,04 \text{ K}$, $T_0 = 552 \pm 10 \text{ K}^{-1}$ et $n = 2,10 \pm 0,04$.

Enfin, le modèle de frittage peut aussi inclure le retrait dû à la cristallisation, ce qui mène à l'équation 11 :

$$\frac{\Delta L}{L_0}(T) = \frac{3\gamma}{8rq} \int_{T_g}^T \frac{(1 - \alpha_s(\theta))}{\eta(\theta)} d\theta + \frac{\alpha_c(T)}{3} \frac{(\rho_{crist} - \rho_0)}{\rho_0} \quad (10)$$

où $\alpha_c(T)$ est la cristallinité (déduite de mesures en analyse thermique différentielle), ρ_{crist} est la masse volumique des grains de bioverre lorsque la cristallisation est à son degré maximal, et ρ_0 la masse volumique initiale du bioverre (2.78 et $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivement, mesurés par pycnométrie Hélium)

Le résultat du modèle complet est montré sur la figure 13a dans le cas d'un frittage à $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. On y voit que le modèle de Frenkel, valide en théorie pour moins de 10 % de retrait linéaire, se sépare fortement de la courbe expérimentale au-delà de 2 %. Ceci montre l'importance non négligeable de la séparation de phase puis de la cristallisation, qui sont bien prises en compte par notre modèle.

Notons que le modèle pourrait être encore modifié pour inclure aussi l'influence de la cristallisation sur le blocage de la surface, menant ainsi à l'équation 11 :

$$\frac{\Delta L}{L_0}(T) = \frac{3\gamma}{8rq} \int_{T_g}^T \frac{(1 - \alpha_s(\theta))(1 - \alpha_c(\theta))}{\eta(\theta)} d\theta + \frac{\alpha_c(T)}{3} \frac{(\rho_{crist} - \rho_0)}{\rho_0} \quad (11)$$

Cependant, cette équation devient plus difficilement exploitable, sans rien apporter de plus dans notre cas particulier puisque la cristallisation et la séparation de phase ne se produisent pas aux mêmes températures.

Influence de la vitesse de montée en température sur le frittage

D'après les résultats précédents, il devrait être possible de fritter le bioverre 45S5 en le maintenant dans un état amorphe si on arrive à le densifier en restant entre T_{gl} et T_s , ce qui laisse une fenêtre de température d'environ 20 °C. Malheureusement, la réalisation de pièces poreuse implique la plupart du temps un traitement d'élimination des phases polymères, qui se déroule autour de 500 à 600 °C. Il n'est donc pas toujours possible de rester suffisamment longtemps entre T_{gl} et T_s .

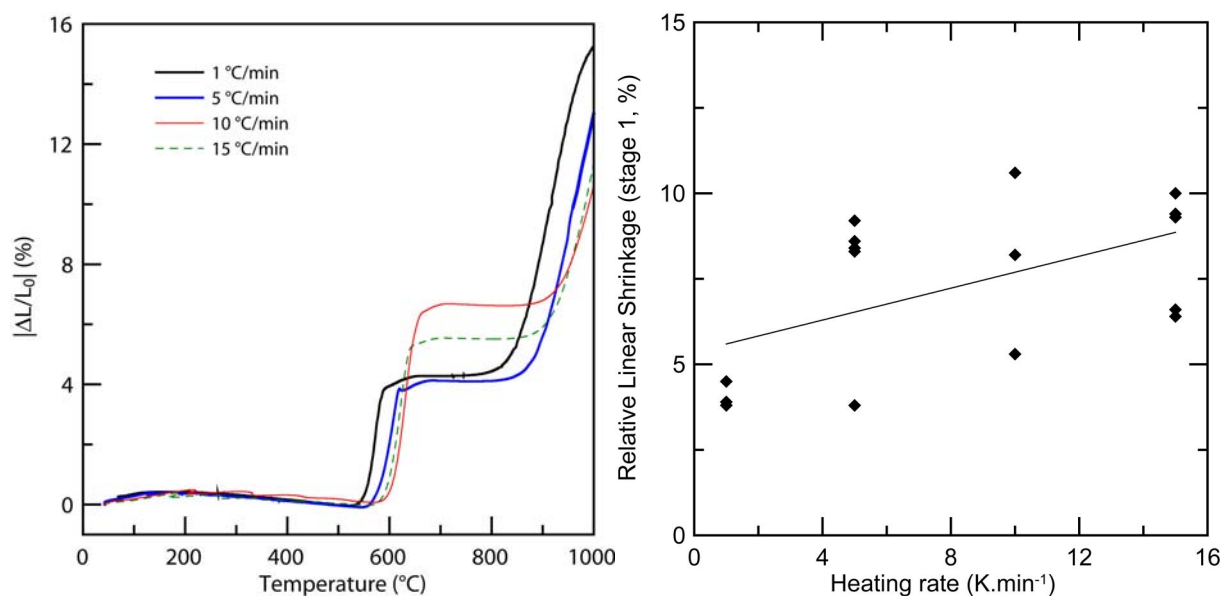


Figure 14: effet de la vitesse de montée en température sur le comportement en frittage.

A gauche, exemple de courbes dilatométriques.

A droite, retrait linéaire lors du premier stade de frittage.

Une autre possibilité pour rester en phase amorphe est de jouer sur les températures des différentes transformations structurales, en jouant en particulier sur la vitesse de montée en température lors du frittage. En effet, on peut voir sur la figure 14 que plus la montée en température est rapide, plus le retrait lors du premier stade du frittage est important. Ce fait s'explique en considérant l'évolution des températures des différentes transformations structurales : globalement, ces températures augmentent avec la vitesse de montée en température (figure 15). Cependant, la température qui augmente le plus est la température de séparation de phases du verre, T_s (elle passe de ~540 °C à 1 K·min⁻¹ à ~590 °C à 15 K·min⁻¹, 15b), alors que T_{gl} n'augmente pas autant (15a). De ce fait, l'intervalle de température $T_s - T_{gl}$ augmente notablement, passant de moins de 5 °C à 1 K·min⁻¹ à ~20 °C à 15 K·min⁻¹, ce qui agrandit l'intervalle de température dans lequel le frittage se déroule le plus facilement. Ainsi, les grandes vitesses de montée en température facilitent la densification lors du premier stade de frittage. Notons également que les mesures des différentes températures de transformations sont assez dispersées, ce qui explique la grande dispersion des retraits mesurés lors du premier stade de frittage.

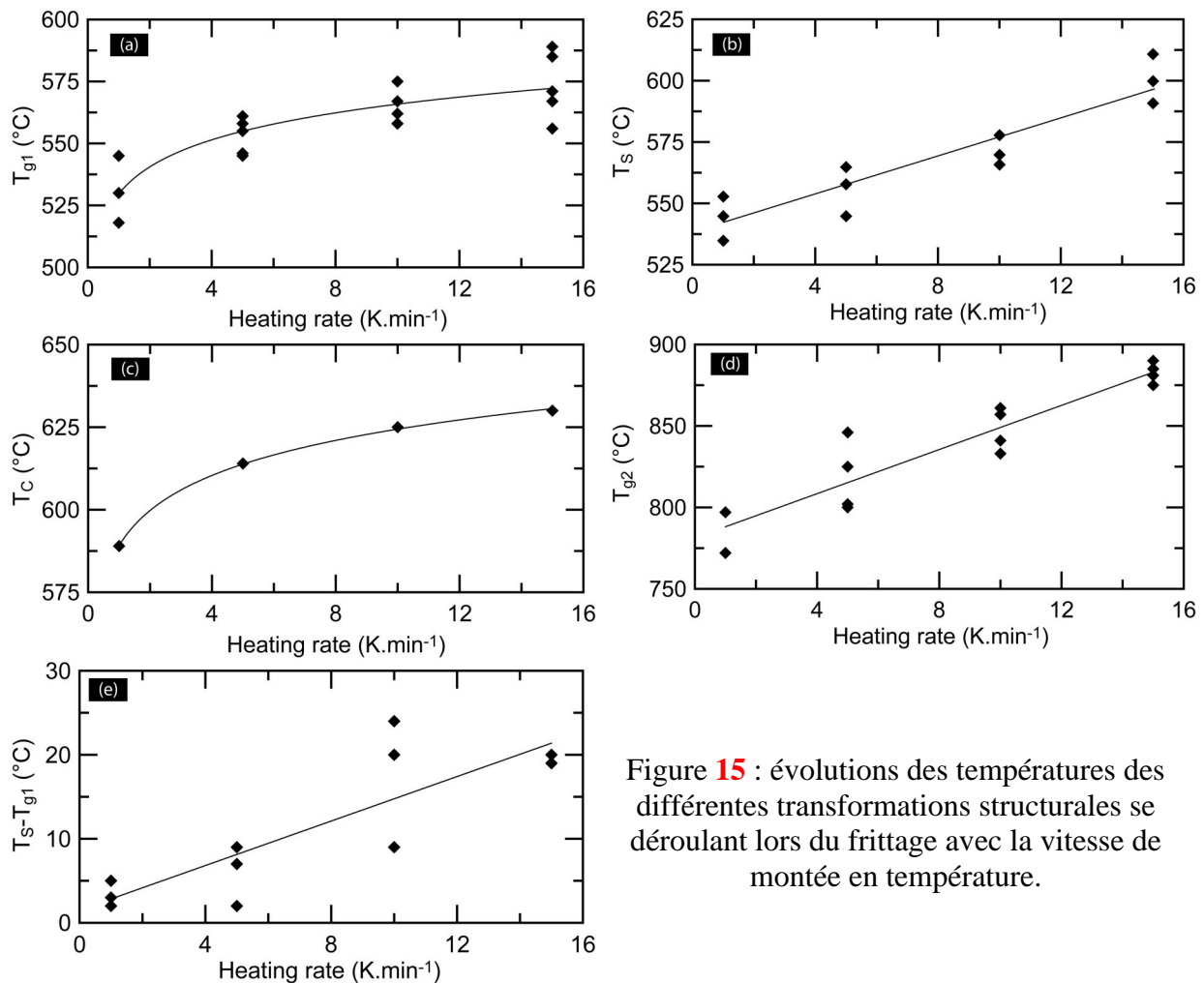


Figure 15 : évolutions des températures des différentes transformations structurales se déroulant lors du frittage avec la vitesse de montée en température.

iv) Elaborations de blocs poreux en bioverre 45S5

La majorité des blocs poreux en bioverre 45S5 a été obtenue par réplification de mousses polymères⁵⁰ (annexe B1), en utilisant des mousses de filtration en polyuréthane (trabécules entre 50 et 150 μm et pores entre 320 et 1000 μm selon la mousse).

Un cycle de déliantage est nécessaire pour l'élimination des mousses. Ce cycle, très lent (0,8°C/min), met en jeu des températures allant jusqu'à 550°C. De ce fait, une cristallisation apparaît inmanquablement avant qu'une densification correcte puisse avoir lieu. En effet, nous avons montré que pour densifier au maximum durant le premier stade de retrait, il fallait pouvoir chauffer très vite, ce qui est incompatible avec le déliantage (un chauffage trop rapide provoque une explosion des mousses céramiques). D'autre part, comme il a été vu précédemment sur les cinétiques isothermes de frittage, un palier de 5h à 550°C entraîne une cristallisation. Les échantillons obtenus après déliantage ne présentent donc qu'une faible tenue mécanique. Il est nécessaire de les fritter jusqu'à 1000°C pour obtenir une tenue correcte. Une photo des mousses obtenues est présentée en figure 16.

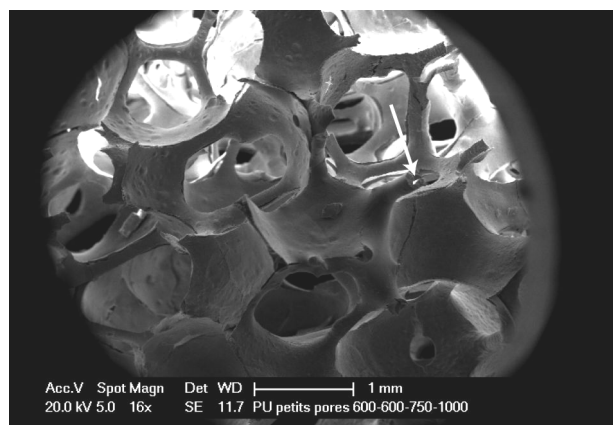


Figure 16 : mousse de bioverre obtenue par réplique de mousse polyuréthane après frittage à 1000°C.

v) Conclusion

On peut résumer ainsi les principaux résultats que nous avons obtenus sur le bioverre 45S5 : il est possible d'en fabriquer des pièces poreuses utilisables pour la substitution osseuse. Néanmoins, dans l'état actuel de nos recherches ces pièces poreuses ne sont pas complètement amorphes : ce sont plutôt des vitrocéramiques.

Les études biologiques⁵ (non présentées ici) montrent que ces pièces sont bien tolérées par les cellules du corps humain. Comme le potentiel ostéoconducteur (voire ostéoinducteur dans certaines études) du bioverre est connu, nous avons peu de doutes sur le fait que le bioverre peut représenter un bon matériau pour la substitution osseuse.

B.2] Composites céramique - polymère

B.2.a) Composites à base d'alumine, d'hydroxyapatite et de verre bioactif.

i) Introduction : choix des matériaux et élaboration

Cette partie reprend et résume une partie du travail mené lors de la thèse de Marianna Peroglio et publié dans le Journal of the European Ceramic Society⁸.

Nous partons de deux constatations :

- d'une part, la maniabilité des substituts osseux céramiques poreux existants est limitée, à cause de leur fragilité.

- d'autre part, le caractère fragile est inhérent aux céramiques.

Nous en concluons qu'une optimisation d'une mousse céramique n'apportera que des améliorations incrémentielles à ces propriétés mécaniques.

En examinant les matériaux naturels, on constate que certains d'entre eux peuvent présenter des propriétés mécaniques très élevées, tout en étant constitués d'un assemblage de briques élémentaires fragiles. L'exemple le plus célèbre est la nacre, constituée à 95 % de carbonate de calcium (très fragile) et pourtant très résistante, grâce à un « effet composite » qui introduit de multiples mécanismes de renforcement⁵¹. D'où l'idée de renforcer une mousse céramique par une phase de polymère. Nous nous sommes dans un premier temps attaché à étudier le plus simple des systèmes mousse céramique / polymère : une mousse céramique revêtue de polymère. Les matériaux choisis devaient répondre au cahier des charges suivant :

- mousse céramique biocompatible ou bioactive
- polymère biocompatible ou bioactif
- polymère dégradable, mais pas trop rapidement (pour laisser le temps de faire les tests mécaniques avant dégradation)
- polymère présentant un bon allongement avant rupture (pour compenser l'allongement avant rupture ridicule des céramiques).

Dans ce cadre, notre choix s'est porté sur trois matériaux pour les céramiques : l'alumine (avec laquelle nous avons réalisé des mousses selon la technique exposée dans l'annexe **B1** et qui servira de matériau modèle) un phosphate de calcium biphasique (Hydroxyapatite (HAP) + Phosphate tricalcique (TCP)) commercialisé par Medical Group sous le nom « Atlantik » et un verre bioactif (réalisé au Politecnico de Turin dans l'équipe d'Enrica Verne, et qui n'a servi pour le moment qu'à des expériences préliminaires). Le Poly CaproLactone (PCL) a été retenu pour la phase polymère à cause de son très grand allongement avant rupture (jusqu'à 800%).

Le revêtement de polymère sur la mousse céramique est réalisé selon une méthode très simple : la mousse céramique est immergée dans une solution diluée de PCL dans l'acétate d'éthyle. En séchant, cette solution laisse une pellicule de polycaprolactone à la surface de tous les pores de la mousse. L'opération est répétée plusieurs fois en tournant l'échantillon de façon à obtenir un dépôt homogène.

ii) Architecture et microstructure

Les mousses d'alumine obtenues après frittage ont une porosité comprise entre 69 et 84 %, avec un diamètre d'interconnection des pores d'environ 150 µm, bien suffisant pour permettre un accès aisé des cellules à l'intérieur du matériau. Elles ne présentent par contre aucune microporosité, qui aurait pu aider l'accroche des cellules aux parois du substitut. Cette caractéristique n'est pas gênante étant donné qu'il s'agit d'un matériau modèle pour

l'exploration des propriétés mécaniques. L'architecture du substitut est montrée sur la figure **25a**.

Les mousses de verre bioactif ont une structure et une porosité comparables à celles des mousses d'alumine.

Les pièces poreuses en phosphate de calcium biphasique (BCP) sont fabriquées par coulage d'une barbotine contenant des porogènes. Lors du traitement thermique de déliantage, les porogènes sont éliminés, laissant place à une macroporosité (figure **17b**), alors qu'une température de frittage assez basse permet de garder une porosité submicronique qui facilite l'accroche des cellules⁵². La porosité est alors de l'ordre de 70 %, totalement interconnectée, avec un diamètre d'interconnection entre les macropores de l'ordre de 15 μm , et entre les micropores de l'ordre de 0.5 μm .

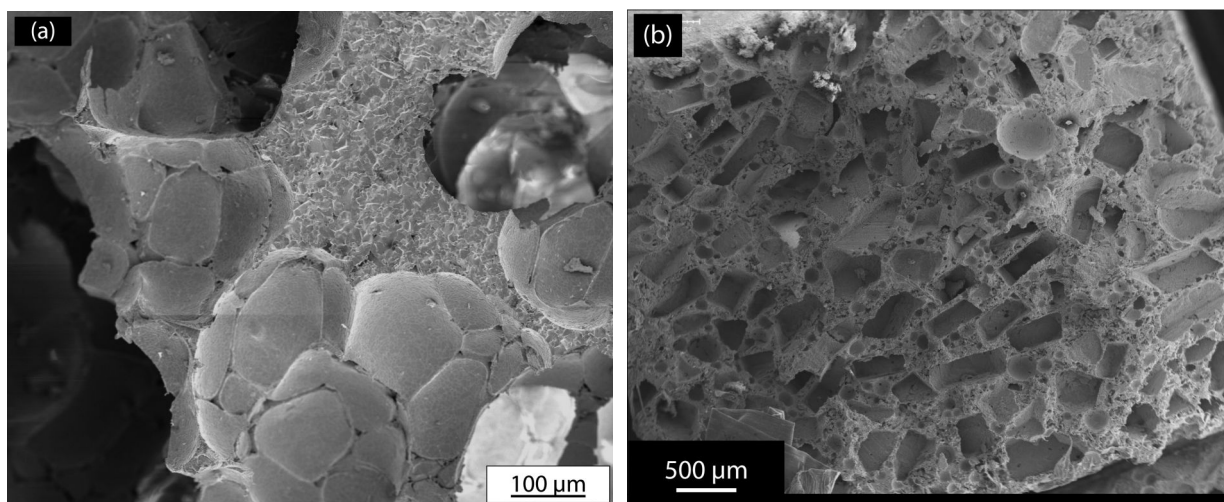


Figure **17** : architectures des pièces poreuses en alumine (a) et en phosphate de calcium biphasique (b)

Quelque soit le substrat céramique, l'infiltration par une solution de polycaprolactone donne des résultats satisfaisants, puisque le polycaprolactone se répartit de façon homogène à l'intérieur de la céramique, soit sous forme d'une couche à peu près homogène à la surface des macro-pores dans l'alumine, soit en occupant la microporosité dans le BCP microporeux (figure **18**). Le nombre d'infiltration permet de contrôler de manière fiable la quantité de PCL déposée (figure **19**).

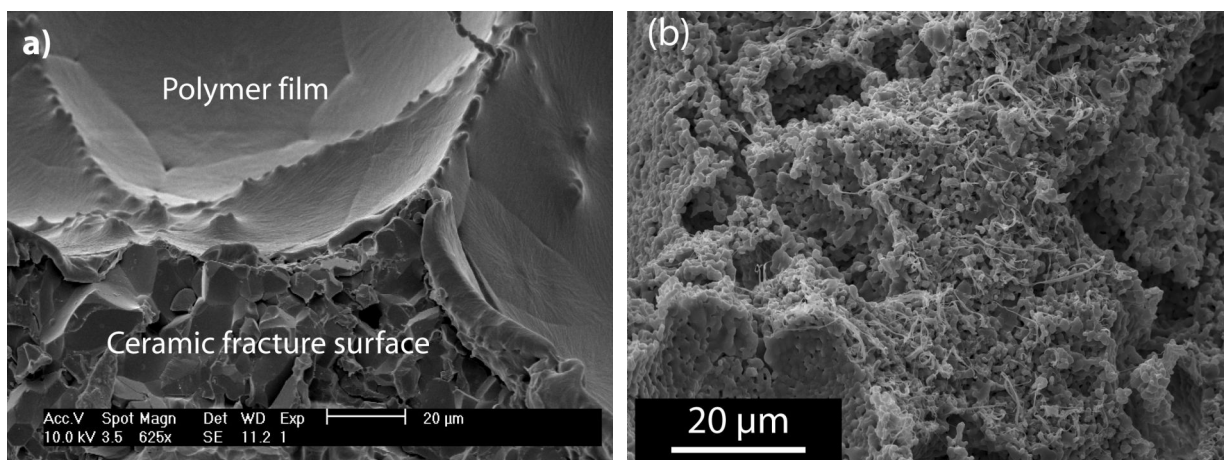


Figure **18** : microstructure des composites Alumine-PCL (a) et BCP-PCL (b)

En revanche, il est évident que l'introduction de PCL dans les mousses céramiques réduit le volume poreux, et donc la taille des interconnexions. Cependant, que ce soit dans le cas du composite base alumine ou du composite base BCP, la taille des interconnexions reste suffisante pour permettre aux cellules d'investir le volume (figure 27). Dans le cas du BCP, on arrive même à conserver quelques pores sub-microniques.

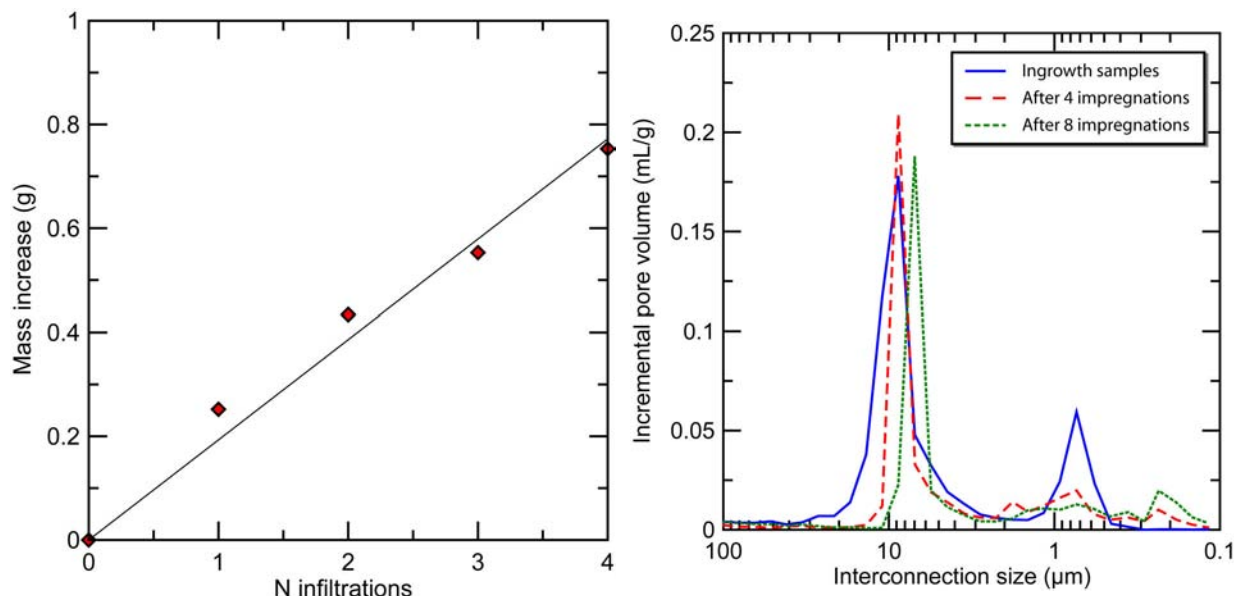


Figure 19 : quantité de PCL infiltrée dans les poreux en alumine (à gauche), et évolution de la taille des interconnexions en fonction de la quantité de PCL dans le BCP (à droite)

iii) Propriétés mécaniques

Module d'élasticité

Compte tenu de la différence entre les modules d'Young des céramiques (400 GPa pour l'alumine, environ 100 GPa pour le BCP) et du PCL (386 MPa⁵³), on ne mesure aucune dépendance du module d'élasticité des composites avec le taux de PCL. En revanche, la dépendance du module d'Young avec la densité est forte (figure 20).

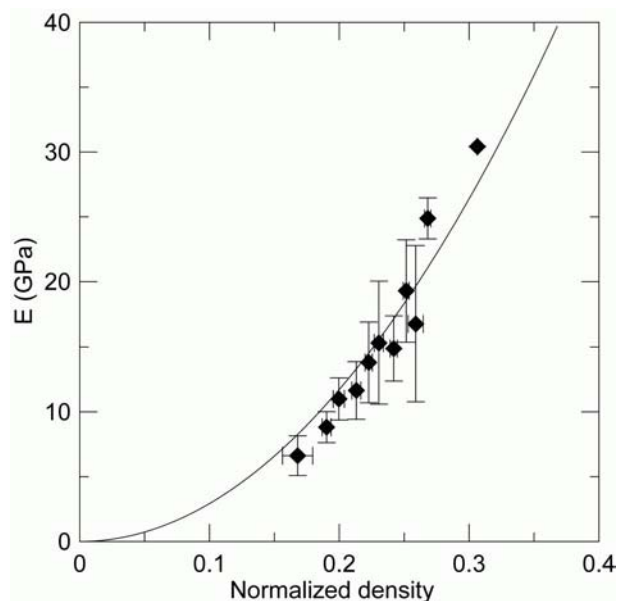


figure 20 : relation entre le module d'Young et la densité dans les mousses et composites à base d'alumine. Le trait continu indique le modèle d'Ashby pour $E_0 = 280$ GPa.

Elle a pu être vérifiée plutôt avec l'alumine, les échantillons de BCP présentant une densité homogène. Dans le cas des composites à base d'alumine, malgré une dispersion assez forte le module d'élasticité varie entre 5 et 31 GPa et suit approximativement l'équation d'Ashby⁵⁴ :

$$E = E_0 \left(\frac{\rho_{foam}}{\rho_{Alumina}} \right)^2 \quad (12)$$

dans laquelle E est le module d'Young de la pièce poreuse, E_0 est le module d'Young de l'alumine massive, ρ_{foam} et $\rho_{Alumina}$ sont les masses volumiques de la pièce poreuse et de l'alumine massive respectivement.

Le module de l'alumine déterminé d'après l'équation 12 est de 280 GPa, inférieur aux 400 GPa caractéristiques de l'alumine : ceci est probablement dû au fait que dans le modèle de Gibson et Ashby, toute la matière participe aux propriétés mécaniques, ce qui n'est pas notre cas : il existe dans nos matériaux des « bras morts » qui accroissent la densité sans rien apporter aux propriétés mécaniques (figure 21).

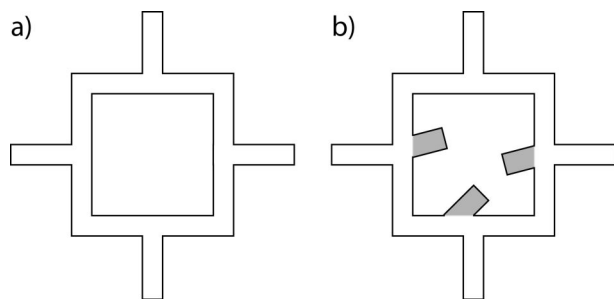


Figure 21 : (a) géométrie des poutres dans le modèle de Gibson et Ashby ; (b) géométrie « réelle » : les zones grisées augmentent la densité sans changer les propriétés mécaniques.

Comportement à la rupture

Les résultats les plus marquants concernent la rupture des composites, notamment suite à une sollicitation en flexion. En effet, les mousses céramiques cassent de manière fragile, et leur rupture consomme donc une énergie très faible. En ajoutant la phase polymère, le comportement change du tout au tout (figure 22) : la rupture devient plus contrôlée et se produit en trois stades. Le premier stade correspond à la partie linéaire élastique, durant laquelle le polymère n'a que peu d'influence. Le deuxième stade est une chute de la contrainte, et correspond à la rupture brutale du squelette céramique. Le troisième stade est un plateau à contrainte constante, qui correspond à l'allongement et la rupture progressive de la phase polymère. Ce comportement se retrouve aussi bien sur les composites à base d'alumine que sur ceux à base de BCP, à une nuance près : dans les échantillons de BCP contenant beaucoup de PCL, le deuxième stade n'est plus une chute brutale de contrainte, mais une diminution progressive qui montre que la rupture du squelette céramique elle-même est contrôlée. Des expériences préliminaires sur des mousses de verre bio-actif encore plus fragiles que les mousses de BCP montrent que ce comportement est exacerbé : plus le squelette est fragile (ou plus le renfort polymère est fort), plus la rupture est contrôlée (figure 22c).

D'une manière générale, le niveau du plateau dépend au premier ordre de la quantité de polymère introduite dans le composite. De plus, ce niveau détermine l'énergie à la rupture des pièces (calculée comme étant l'aire sous la courbe charge – déplacement). Comme les composites n'atteignent jamais la rupture complète (à cause de dispositifs de mesure non optimisés), nous avons préféré travailler avec différents critères énergétiques, en particulier G_R et G_{500} qui sont respectivement les énergies nécessaires pour atteindre la charge maximale

et un déplacement de 500 μm . G_R caractérise donc le comportement aux faibles déformations, alors que G_{500} caractérise le comportement aux grandes déformations.

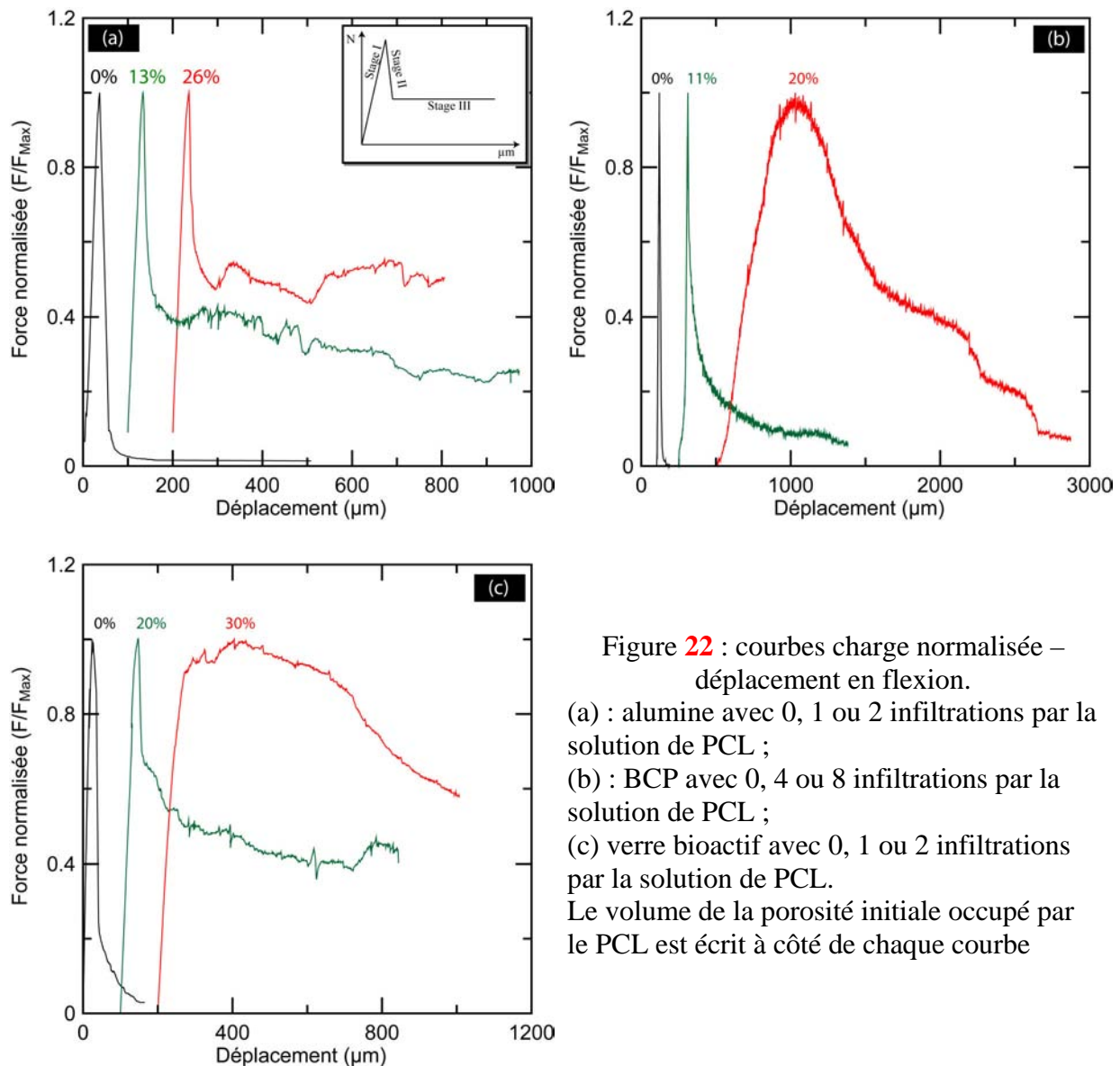


Figure 22 : courbes charge normalisée – déplacement en flexion.

(a) : alumine avec 0, 1 ou 2 infiltrations par la solution de PCL ;

(b) : BCP avec 0, 4 ou 8 infiltrations par la solution de PCL ;

(c) verre bioactif avec 0, 1 ou 2 infiltrations par la solution de PCL.

Le volume de la porosité initiale occupé par le PCL est écrit à côté de chaque courbe

L'analyse a posteriori des différents matériaux étudiés montre deux résultats importants. Premièrement, l'ajout de PCL permet d'augmenter énormément l'énergie à la rupture des composites. Ceci est particulièrement vrai pour les grandes déformations (voir G_{500} sur la figure 31), pour lesquelles l'énergie à la rupture peut être multipliée par 10 à 20 pour les composites dont la porosité est remplie à 25% de PCL par rapport aux matériaux sans PCL. La très faible (voire inexistante) évolution de la force à la rupture (ou force maximale atteinte avant le palier) avec la quantité de PCL explique que G_R n'évolue que peu avec la quantité de PCL. Deuxièmement, au premier ordre G_{500} dépend beaucoup plus de la quantité de PCL dans le composite que de la nature de la céramique : en effet, l'énergie dissipée avant rupture du squelette céramique est négligeable devant l'énergie dissipée durant le troisième stade, contrôlé par la déformation du polymère.

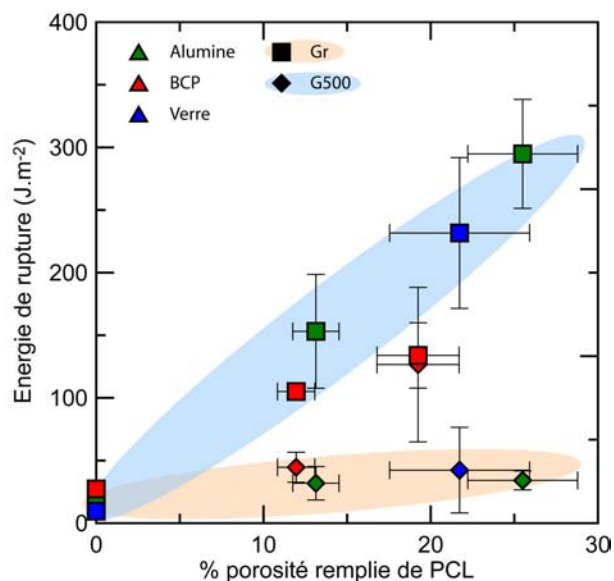


Figure 23 : Energies de rupture (G_R et G_{500}) des différents composites céramique – PCL en fonction du volume de la porosité initiale occupé par le PCL.

Le mécanisme de rupture des composites est assez original, puisque la rupture se produit en deux étapes : d'abord rupture du squelette céramique, puis rupture du polymère. De ce fait, pendant le plateau, le composite maintient son « intégrité » mécanique grâce à la présence de fibrilles de polymère pontant les fissures (figures 24 et 25).

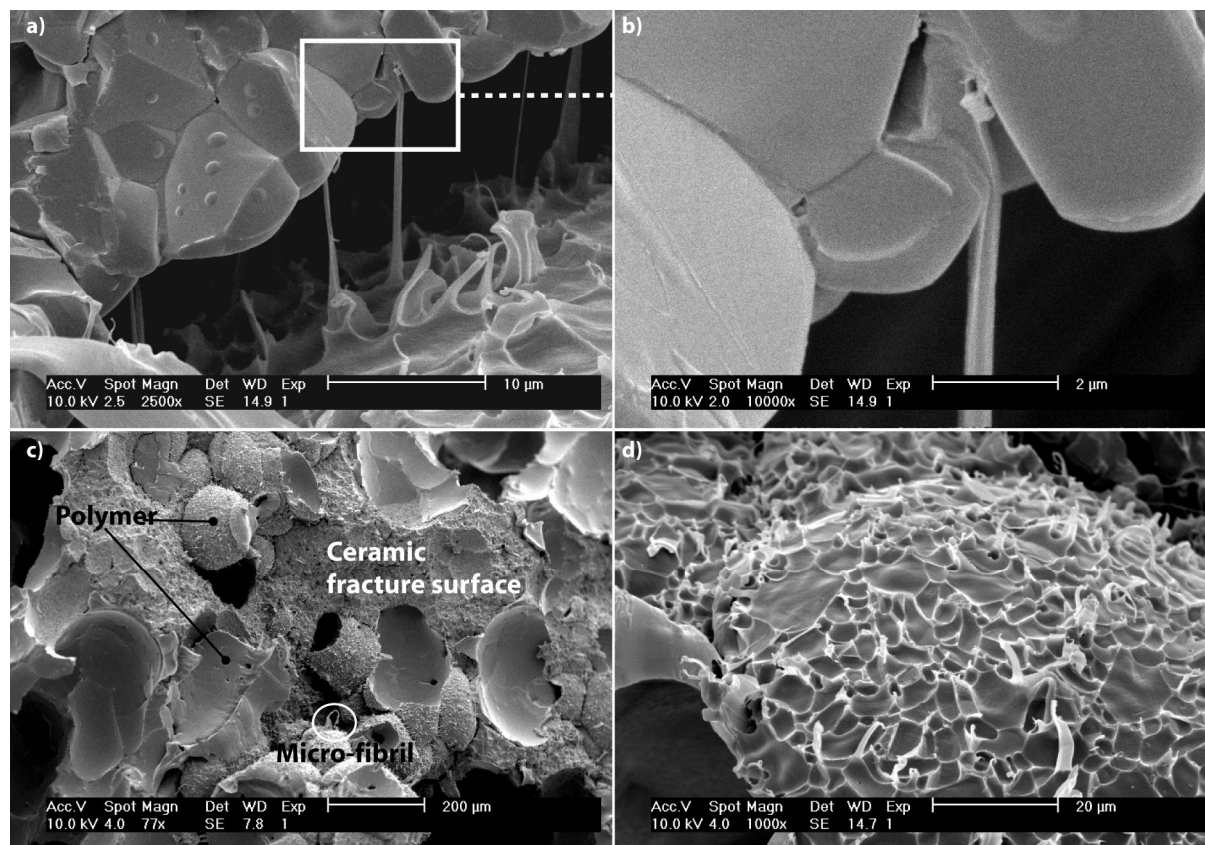


figure 24 : présence de fibrilles de PCL renforçant le composite Alumine – PCL.

(a) : vue de l'interface entre une couche de PCL et la céramique ;

(b) : accrochage « mécanique » des fibrilles sur la céramique

(c) : vue générale d'une surface de rupture

(d) : surface d'une partie PCL, montrant la présence de fibrilles correspondant aux points d'accrochage sur l'alumine

La figure 25 met en outre en évidence les mécanismes de formation de ces fibrilles : le PCL contenu dans les microporosités forme directement des microfibrilles, alors que le PCL présent sous forme de couches à la surface des grosses porosités se déforme jusqu'à la striction, puis seulement forme des fibrilles. Cette observation est confirmée par des observations in-situ (lors d'essais de traction), montrées sur la figure 26. En effet, cette figure montre qu'à faible déformation le polymère est plutôt sous forme de film (à la limite de résolution près ($\sim 1 \mu\text{m}$)), qui s'allongent et craquellent pour former des fibrilles à haute déformation. La force supportée par le composite est à peu près constante tant que le PCL est sous forme de film, puis décroît rapidement lorsque la craquelure apparaît.

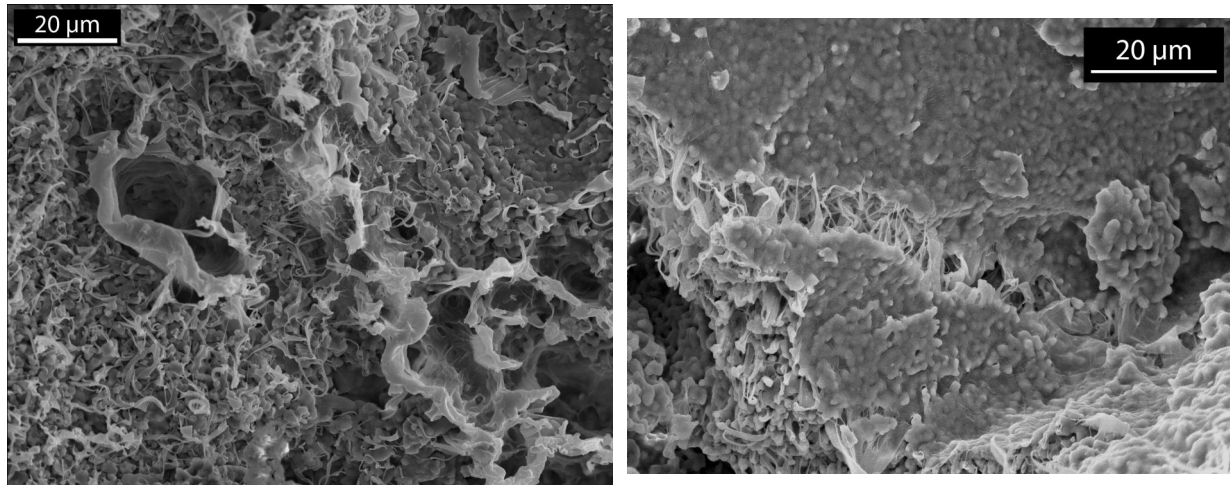


Figure 25 : fibrilles de PCL dans un composite BCP-PCL : sur la surface de rupture (à gauche) et pontant une fissure (à droite).

Ce type de renforcement est assez similaire à un des mécanismes de renforcement rencontrés dans l'os : le pontage des fissures par des fibrilles de collagène⁵⁵. Dans l'os, la déformation plastique admissible est intimement liée à la quantité et la qualité du collagène présent, alors que celles-ci n'influencent presque pas le comportement élastique. Currey a montré par exemple que dégrader le collagène par irradiation rend l'os plus fragile sans affecter son module d'élasticité⁵⁶. Ces résultats sont quasiment similaires aux nôtres : comportement dans le domaine élastique dépendant uniquement de la phase céramique, et comportement plastique d'autant plus amélioré que beaucoup de PCL est présent.

iv) Conclusion

Ces résultats valident notre approche de renforcement des mousses céramiques par une phase de polymère. Néanmoins, seule une combinaison de plusieurs mécanismes de renforcement tels que ceux observés dans l'os (micro-fissuration, pontage par des ligaments non fissurés, pontage par des microfibrilles, déviation de fissures) permettra d'atteindre une ténacité digne de celle de l'os humain. Ceci laisse de la marge pour l'amélioration de ces substituts.

Un autre point important, qui ne sera pas traité ici mais qui est en cours d'étude, est le comportement biologique de ces composites. En effet, on peut penser que masquer la surface de céramique bioactive avec un polymère tout au plus biocompatible et lentement biorésorbable n'aide pas les cellules osseuses à coloniser les substituts composites, même si les caractéristiques multiéchelles de la porosité sont préservées. En effet, les premières cultures cellulaires indiquent un retard de prolifération des ostéoblastes dans les composites par rapport aux BCP seuls. Ce point reste donc à approfondir.

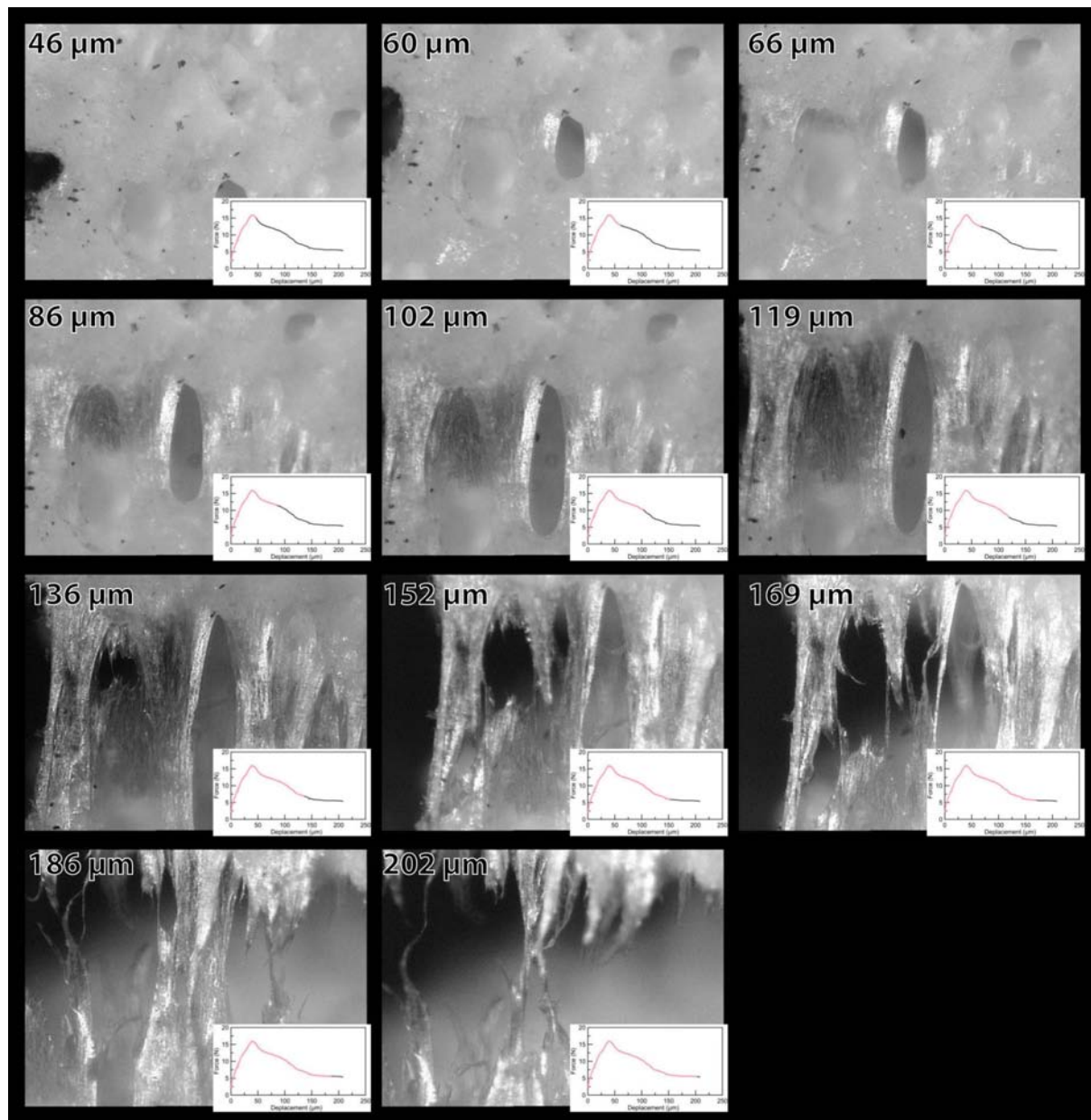


Figure 26 : formation des fibrilles de PCL lors de la déformation d'un composite BCP – PCL.

B.2.b) Approche « interfaciale » vers des composites Bioverre- Polymère.

Puisque nous sommes capables d'un côté de fabriquer des composites céramiques – polymères à squelette céramique (paragraphe **B.1.b**), et d'un autre côté de fabriquer des blocs poreux de verre bioactif, il est tentant de composer les deux approches et de réaliser des composites bioverre – polymère. D'autre part, pour aller plus loin dans la modélisation des propriétés mécaniques de ce type de composite, il est nécessaire de disposer de données concernant les énergies de surface et d'interface du système. Nous nous intéressons donc ici à la mesure de ces propriétés, notamment le travail d'adhésion de polycaprolactone sur le bioverre et l'énergie de surface du polycaprolactone.

i) Energie de surface du polycaprolactone.

L'énergie de surface du PCL (γ_v) a été mesurée entre 100°C et 150°C en utilisant la technique de la goutte pendante. Une petite goutte de PCL (Mn : 80 000) était attachée à un fil d'acier maintenu dans un four à la température désirée, en atmosphère d'azote pour éviter une dégradation trop rapide du polymère. L'énergie de surface a ensuite été déterminée en temps réel par traitement d'image, en prenant des photographies du dispositif à intervalles de temps régulier, jusqu'à ce que l'énergie de surface mesurée soit stable.

L'énergie de surface du polycaprolactone fondu décroît légèrement quand la température augmente (figure 27). Sa variation peut être décrite par l'équation (13) :

$$\gamma_v = 33.9 - 9.91 \times 10^{-3} T \quad (13)$$

où T est la température en degrés Celsius.

γ_v reste dans l'intervalle 32-33 N.m⁻¹, plutôt habituel pour un polymère. Par comparaison, Blaker et al. ont trouvé une énergie de surface comprise entre 36 et 41 N.m⁻¹ à température ambiante⁵⁷.

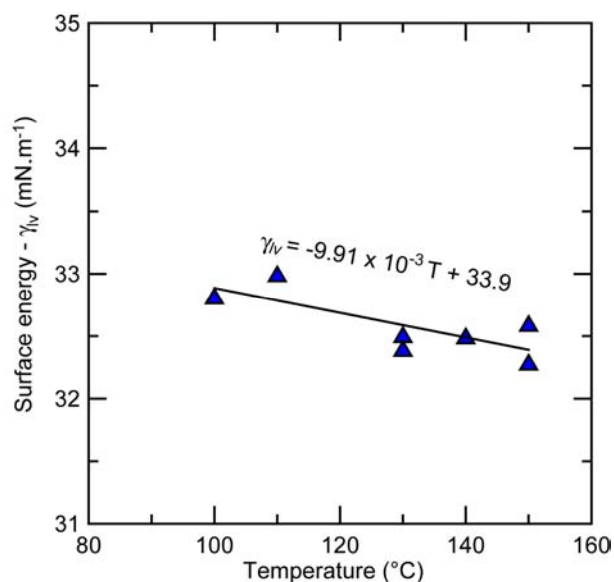


Figure 27: évolution de l'énergie de surface du polycaprolactone avec la température.

ii) Mouillage du PCL sur le bioverre

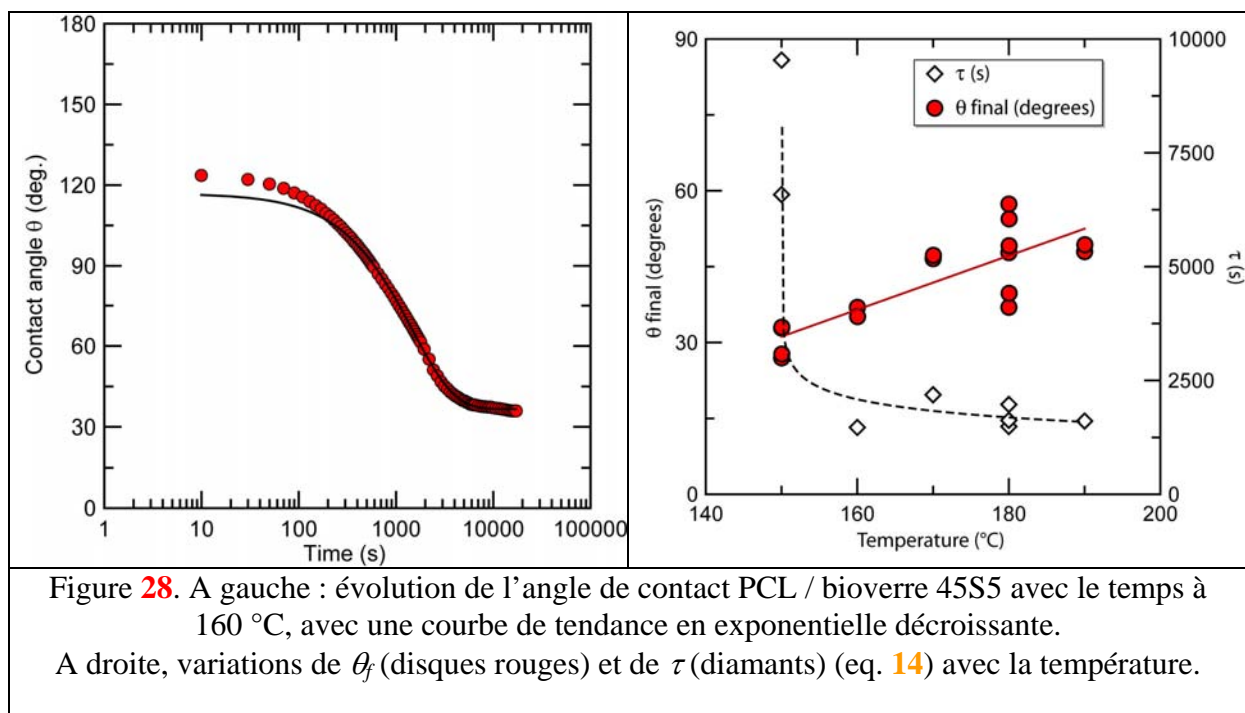
Le bioverre 45S5 a été obtenu directement par coulage dans une moule d'acier préchauffé après fusion des poudres constitutives à haute température (voir paragraphe **B.1.d.ii**). Après recuit à 400°C, le verre a été coupé en tranches de 2 mm d'épaisseur, puis poli (jusqu'au

diamant 1 μm), et lavé dans l'acétone puis dans l'isopropanol. Les expériences de mouillage se sont déroulées entre 150 et 190°C (au-delà, la dégradation était manifeste, en deçà l'expérience durait beaucoup trop longtemps), dans un petit four. Le substrat de bioverre était introduit dans ce four, et une fois la température désirée atteinte, le système était laissé tel quel 5 min afin d'atteindre un équilibre thermique. Enfin, une petite pièce de PCL (à peu près sphérique, 1 mm de diamètre) était placée sur le substrat, et des photographies de l'expérience étaient prises toutes les quelques secondes jusqu'à ce que le PCL liquide atteigne sa forme d'équilibre (en général, quelques heures). Les angles de mouillage et cinétiques d'étalement étaient mesurés sur ces photographies.

L'évolution de l'angle de contact en fonction du temps suit une loi en exponentielle décroissante (équation 14) :

$$\theta(t) = \theta_f + (180 - \theta_f) \exp\left(-\frac{(t-t_0)}{\tau}\right) \quad (14)$$

Dans laquelle θ_f est l'angle de contact final (stationnaire), t_0 est le temps séparant l'instant « virtuel » où le PCL commence à fondre (formant un angle de contact de 180 deg avec le substrat) et l'instant où la première photographie est prise (instant $t=0$), et τ est une constante de temps représentant la cinétique de diminution de l'angle de contact. Un exemple typique est donné sur la figure 28.



Nous avons mesuré un accroissement linéaire de l'angle de contact stationnaire avec la température entre 150 et 190 °C ($\theta_f = 0.533T - 48.79$, figure 28). Malheureusement, cette tendance ne peut pas être extrapolée à température ambiante, puisqu'elle donnerait un angle de contact de -17 deg. à 60°C (température de fusion du PCL), ce qui est absurde. Il nous faudrait donc des mesures à plus basses températures. On remarque également une décroissance marquée de la constante de temps τ (fittée par une loi exponentielle décroissante sur la figure 36, même si nous n'avons pas assez de points pour être certains de cette loi phénoménologique). Pratiquement, ceci a mené à des expériences de plusieurs heures

(environ 14 heures) à 150°C. Les expériences à plus basses températures sont trop longues pour avoir pu être réalisées.

Pour les applications visées, le travail d'adhésion (W_a) est d'une grande importance, car il va influencer les propriétés mécaniques des composites en contrôlant les transferts de charge aux interfaces. Il peut être calculé d'après nos données par l'équation 15 :

$$W_a = \gamma_{lv} (1 + \cos(\theta_f)) \quad (15)$$

Et est tracé en fonction de la température sur la figure 29.

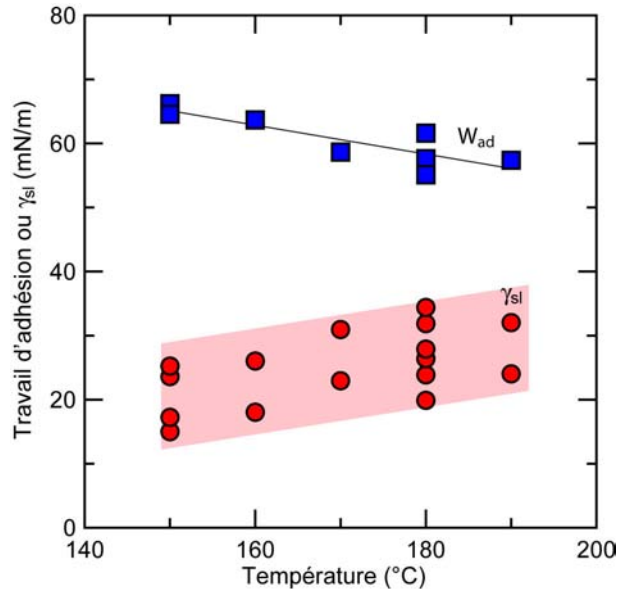


Figure 29: travail d'adhésion du PCL sur le bioverre 45S5 (carrés bleus) et énergie interfaciale (disques rouges) en fonction de la température.

Une autre manière de caractériser l'adhésion entre le PCL et le bioverre est de calculer l'énergie interfaciale (γ_{sl}). Connaissant l'énergie de surface du PCL γ_{lv} (mesuré) et l'énergie de surface du bioverre γ_{sv} (46.1-54.7 mN/m d'après la littérature^{57,58}), γ_{sl} peut être déterminée à partir de l'angle de contact stationnaire en utilisant la loi de Young-Dupré (figure 29, équation 16):

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \cos(\theta_f) \quad (16)$$

Malheureusement, à cause de l'incertitude sur l'angle de contact stationnaire, il est très risqué d'extrapoler ces données à température ambiante. Des mesures mécaniques seraient nécessaires.

En revanche, le même travail a été mené sur l'alumine, et la comparaison entre la surface d'alumine et celle de bioverre est valide. Elle montre que à même température le travail d'adhésion du PCL est plus fort sur le bioverre que sur l'alumine (figure 30), alors que la dépendance du travail d'adhésion à la température est sensiblement la même pour les deux systèmes. Il est donc fort probable que les phénomènes d'interface jouent un rôle plus important dans les composites PCL-Bioverre que dans les composites PCL-alumine. Il nous reste maintenant à élaborer des composites bioverre-PCL et alumine-PCL de même architecture pour pouvoir vérifier cette hypothèse.

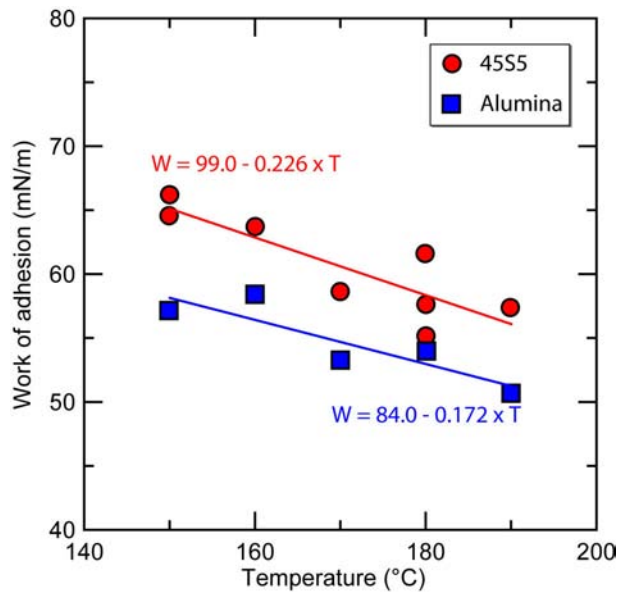


Figure 30 : travail d'adhésion du PCL sur l'alumine (carrés bleus) et sur le bioverre 45S5 (disques rouges).

Une analyse un peu plus poussée des cinétiques du mouillage du PCL sur le bioverre est donnée en annexe **B1**.

iii) Conclusion

Cette approche des composites bioverre – PCL n'est encore que parcellaire. Elle se retrouve dans ce mémoire comme un exemple d'approche rigoureuse vers la compréhension plus poussée des propriétés mécaniques des composites céramique-polymère présentées au chapitre **B.2.a**. Néanmoins, un gros travail reste à faire, notamment sur l'extrapolation de ces résultats aux températures usuelles (37 °C). Les extrapolations tentées ici donnent des résultats incohérents. Il sera donc probablement nécessaire de mesurer les propriétés mécaniques des interfaces directement aux températures intéressantes. Ceci passera par des essais mécaniques plutôt que par des considérations physico-chimiques comme celles que nous avons tentées.

Conclusions et perspectives de recherche *sur les matériaux pour la substitution osseuse.*

Ce travail, encore très partiel, est fondé sur le constat qu'il est difficile de concilier bonnes propriétés mécaniques et bonne biofonctionnalité (en particulier car l'application de substitution osseuse requiert des matériaux poreux). Néanmoins, ce chapitre montre que des améliorations des substituts osseux sont possibles. Trois pistes ont été suivies : les composites céramiques à gradient de fonction, les bioverres et les composites céramique – polymère.

Les composites céramiques à gradient de fonction, tels que nous les avons développés, peuvent constituer une solution intéressante. Néanmoins, la forte présence d'alumine en leur sein n'en fait certainement pas des matériaux idéaux. Je considère donc l'amélioration qu'ils apportent comme seulement incrémentale, d'autant que leurs propriétés biologiques n'ont pas encore été évaluées.

Le concept de composites céramiques à gradients de fonction auto-recouverts pourrait être étendu à d'autres systèmes de matériaux : on peut penser en particulier à des squelettes en oxyde de titane ou en phosphate de calcium, et à des phase « recouvrantes » en phosphate de calcium sous stoechiométriques ou en verres bioactifs (ou qui le deviendraient au contact du phosphate de calcium).

Les bioverres poreux présentent quant à eux des propriétés biologiques bien connues, et très intéressantes (certains parlent même d'ostéoinductivité). Nous manquons encore de données sur leurs propriétés mécaniques, nous étant plus focalisés sur l'élaboration de blocs poreux. Néanmoins la possibilité de les utiliser sous forme vitrocéramique laisse espérer des propriétés mécaniques intéressantes, voire même ajustables au site d'implantation. On peut considérer que les bioverres poreux seront implantés couramment dans un délai de 5 ans.

Cependant, des améliorations sont encore possibles. Notamment, si l'on veut pouvoir mieux contrôler la cristallinité, il est important d'être capable d'élaborer des pièces poreuses en bioverre complètement vitreuses. Ceci implique d'explorer à la fois des méthodes de mise en forme ne nécessitant pas de traitements thermiques proches des températures de cristallisation, et de se tourner vers des traitements thermiques rapides types SPS ou fours dentaires.

Notre étude sur les composites céramique – polymère se situe encore en amont. En effet, le nombre de systèmes potentiels est si vaste qu'il faudrait probablement plusieurs vies pour les examiner tous. Nous avons pu déterminer assez bien les propriétés mécaniques de trois systèmes (Alumine – PCL, Bioverre – PCL, HAP-TCP – PCL). Elles montrent systématiquement une amélioration par rapport aux monolithes dont les composites sont issus. Il nous reste à caractériser en profondeur les propriétés biologiques, qui sont en cours d'étude sur le système le plus intéressant (HAP-TCP – PCL).

Cette approche devra être étendue à d'autres matériaux. En particulier d'autres polymères biocompatibles devront être testés ; on peut penser au PLA sous ses différentes formes, au PHB... On pourra tester également des composites en remplacement des polymères : en considérant que le polymère masque la surface bioactive du substitut, incorporer dans le polymère une phase bioactive (particules de céramiques par exemple) serait intéressant. Enfin, les polymères offrent des possibilités de fonctionnalisation de surface élargies par rapport aux céramiques, et on peut envisager d'améliorer le comportement biologique de nos composites en leur greffant des peptides de croissance ou autres facteurs de différenciation.

Bibliographie du chapitre B

- ¹ Gremillard L, Casadei R, Saiz E, Tomsia AP. 2006. *Elaboration of self-coating alumina-based porous ceramics*, J. Mater. Sci. 41/16 : 5200-5207
- ² Lefebvre L, Chevalier J, Gremillard L, Zenati R, Thollet G, Bernache-Assolant D, Govin A. 2007. *Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments*, Acta mater. 55/10 : 3305-13
- ³ Boccaccini AR, Chen QZ, Lefebvre L, Gremillard L, Chevalier J. 2007. *Sintering, crystallisation and biodegradation behaviour of Bioglass®-derived glass-ceramics*. Faraday Discussions 136 : 27-44
- ⁴ Lefebvre L, Gremillard L, Chevalier J, Zenati R, Bernache-Assolant D. 2008. *Sintering behaviour of 45S5 bioactive glass*. Acta Biomaterialia 4 : 1894-1903
- ⁵ Maksoud R, Lefebvre L, Heinrich L, Gremillard L, Chevalier J, Hartmann DJ. 2007. *Preliminary results of in vitro study of cell growth in a 45S5 bioactive glass as bone substitute using scanning electron and confocal microscopies*, Bioceramics 20, Key Engineering Materials 361-363 : 1111-1114
- ⁶ Li X. 2007. *Nanoscale structural and mechanical characterization of natural nanocomposites: Seashells*. JOM, 59 [3] : 71-74
- ⁷ Tang Z, Kotov NA, Magonov S, Ozturk B. 2003. *Nanostructured artificial nacre*. Nature Mater. 2, 413-418.
- ⁸ Peroglio Martynovitch M, Gremillard L, Chevalier J, Chazeau L, Gauthier C, Hamaide T. 2007. *Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating*. J. Eur. Ceram. Soc. 27/7 : 2679-2685
- ⁹ Padilla S, Garcia-Carrodeguas R, Vallet-Regi M. 2004. *Hydroxyapatite suspensions as precursors of pieces obtained by gelcasting method*, J. Eur. Ceram. Soc. 24 : 2223-2232
- ¹⁰ Sepulveda P, Binner JGP, Rogero SO, Higa OZ, Bressiani JC. 2000. *Production of porous hydroxyapatite by the gel-casting of foams and cytotoxic evaluation*, J. Biomed. Mater. Res. 50 : 27-34
- ¹¹ Lombardi M, Montanaro L, Gremillard L, Chevalier J. 2008. *A modified gelcasting procedure to prepare alumina porous components : optimization and preliminary mechanical tests*. Proceedings of the 32nd International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida, 27 janvier au 1^{er} février 2008.
- ¹² Bignon A, Chouteau J, Chevalier J, Fantozzi G, Carret JP, Chavassieux P, Boivin G, Melin M, Hartmann D. 2003. *Effect of micro- and macroporosity of bone substitutes on their mechanical properties and cellular response*, J. Mater. Sci., Materials in Medicine 14 (12): 1089-1097
- ¹³ Bose S, Darsell J, Kintner M, Hosick H, Bandyopadhyay A. 2003. *Pore size and pore volume effects on alumina and TCP ceramic scaffolds*, Mater. Sci. Eng. C 23 : 479-486
- ¹⁴ Dhara S, Bhargava P. 2003. *A Simple Direct Casting Route to Ceramic Foams*, J. Am. Ceram. Soc., 86 : 1645-1650
- ¹⁵ Montanaro L, Jorand Y, Fantozzi G, Negro A. 1998. *Ceramic foams by powder processing*, J. Eur. Ceram. Soc. 18 : 1339-1350
- ¹⁶ Innocentini MDM, Sepulveda P, Salvini VR, Pandolfelli VC. 1998. *Permeability and structure of cellular ceramics: A comparison between two preparation techniques*, J. Am. Ceram. Soc. 81 (12) : 3349-3352
- ¹⁷ Colombo P, Bernardo E. 2003. *Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers*, Composites Science and Technology, 63 : 2353-2359
- ¹⁸ Thijs I, Luyten J, Mullens J. 2004. *Producing Ceramic Foams with Hollow Spheres*, J. Am. Ceram. Soc. 87 : 170-172
- ¹⁹ Garrn I, Reetz C, Brandes N, Kroh LW, Schubert H. 2004. *Clot-forming: the use of proteins as binders for producing ceramic foams*, J. Eur. Ceram. Soc. 24 : 579-587
- ²⁰ Tang F, Fudouzi H, Sakka Y. 2003. *Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity*, J. Am. Ceram. Soc. 86 : 2050-2054
- ²¹ Lofton CM, Milz CB, Huang H, Sigmund WM. 2005. *Bicontinuous porosity in ceramics utilizing polymer spinodal phase separation*, J. Eur. Ceram. Soc. 25 : 883-889
- ²² Nakamura S, Otsuka R, Aoki H, Akao M, Miura N, Yamamoto T. 1990. *Thermal expansion of hydroxyapatite- β -tricalcium phosphate ceramics*. Termochim Acta 165 : 57-72
- ²³ Gross KA, Bhadang KA. 2004. *Sintered hydroxyfluorapatites. Part III: Sintering and resultant mechanical properties of sintered blends of hydroxyapatite and fluorapatite*, Biomaterials 25 (7-8) : 1395 -1405
- ²⁴ Rodriguez-Lorenzo LM, Vallet-Regi M, Ferreira JMF, Ginebra MP, Aparicio C, Planell JA. 2002. *Hydroxyapatite ceramic bodies with tailored mechanical properties for different applications*, J. Biomed. Mater. Res. 60 (1) : 159-166
- ²⁵ Roop Kumar R, Wang M. 2002. *Modulus and hardness evaluations of sintered bioceramic powders and functionally graded bioactive composites by nano-indentation technique*, Mater. Sci. Eng. A338 (1-2) : 230-236
- ²⁶ Jun YK, Kim WH, Kweon OK, Hong SH. 2003. *The fabrication and biochemical evaluation of alumina reinforced calcium phosphate porous implants*, Biomaterials 24 (21) 3731-3739

- ²⁷ Zhu X, Jiang D, Tan S, Zhang Z. 2001. *Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 84 (7) 1654-1656
- ²⁸ Pu X, Liu X, Qiu F, Huang L. 2004. *Novel method to optimize the structure of reticulated porous ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 87 (7) 1392-1394
- ²⁹ Hench LL. 1990. *Bioactive glasses and ceramics : a perspective*. In : Handbook of bioactive ceramics, Vol. 1. p. 7-23, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- ³⁰ Hench LL, Splinter RJ, Allen WC, Greenlee TK. 1971. *Bonding mechanism at the interface of ceramic prosthetic material*. J. Biomed. Mater. Res. Symp. 5 : 117
- ³¹ Banchet V, Jallot E, Michel J, Wortham L, Laurent-Maquin D, Balossier G. 2004. *X-ray microanalysis in STEM of short-term physicochemical reactions at bioactive glass particle/biological fluid interface. Determination of O/Si atomic ratios*. Surf. Interface Anal. 36 : 658-665
- ³² Kokubo T, Kushitani H, Sakka S. 1990. *Solution able to reproduce in vivo surface structure changes in bioactive glass ceramic A-W*. J. Biomed. Mater. Res. 24 : 721-734
- ³³ El Ghannam A, Hamazawy E, Yehia A. 2001. *Effect of thermal treatment on bioactive glass microstructure, corrosion behaviour, ζ potential, and protein adsorption*, J. Biomed. Mater. Res. 55 : 387-398.
- ³⁴ Clupper DC and Hench LL. 2003. *Crystallization kinetics of tape cast bioactive glass 45S5*. Biomaterials 318 : 43-48.
- ³⁵ El Batal HA, Azooz MA, Khalil EMA, Soltan Monem A, Hamdy YM. 2003. *Characterization of some bioglass ceramics*. Mater. Chem. Phys. 80 : 599-609.
- ³⁶ Peitl Filho O, La Torre GP and Hench LL. 1996. *Effect of crystallization on apatite layer formation on bioactive glass 45S5*. J. Biomed. Mater. Res. 30 : 509-514.
- ³⁷ Peitl O, Zanotto ED, Hench LL. 2001. *Highly bioactive P2O5-Na2O-CaO-SiO2 glass-ceramics*. Biomaterials 29: 115-126.
- ³⁸ Gomez-Vega JM, Saiz E, Tomsia AP, Marshall GW, Marshall SJ. 2000. *Bioactive glass coatings with hydroxyapatite and Bioglass® particles on Ti-based implants. 1. Processing*. Biomaterials 21(2): 105-111.
- ³⁹ Rizkalla AS, Jones DW, Clark DB, Hall GC. 1996. *Crystallization of experimental bioactive glass compositions*. J. Biomed. Mater. Res. 32 :119-124.
- ⁴⁰ Chatzistavrou X, Zorba T, Kontonasaki E, Chrissafis K, Koidis P, Paraskevopoulos KM. 2004. *Following bioactive glass behaviour beyond melting temperature by thermal and optical methods*. Phys. Stat. Sol. (a) 201, No. 5: 944-951
- ⁴¹ Lin CC, Huang LC, Shen P. 2005. *Na₂CaSi₂O₆-P₂O₅ based bioactive glasses. Part I: Elasticity and structure*. J. Non-Cryst. Sol., 1-9
- ⁴² Doremus RH. 1994. *Glass science*. New York: Wiley, p48.
- ⁴³ Rawson H. 1967. *Inorganic glass forming systems*. New York: Academic Press, p11.
- ⁴⁴ Scherer GW. 1997. *Sintering of Sol-Gel Films*. J. Sol-gel Sci. Techn. 8: 353-363
- ⁴⁵ Chen Q, Thompson ID, Boccaccini AR. 2006. *45S5 Bioglass®-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering*. Biomaterials 27 (11) : 2414-2425
- ⁴⁶ Frenkel J. 1945. *Viscous Flow of Crystalline Bodies Under the Action of Surface Tension*. J Phys (USSR) IX (5): 385
- ⁴⁷ Scherer GW. 1977. *Sintering of low-density glasses: I, theory*. J. Am. Ceram. Soc. 60 (5-6): 236
- ⁴⁸ Prado MO, Fredericci C, Zanotto ED. 2003. *Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads*. J. Non-Cryst. Sol. 331(1-3): 157-167
- ⁴⁹ Müller R, Reinsch S, Gaber M. 2000. *Sinterability of glass powders*. Glass Sci Tech: Glastechnische Berichte 73 (1C): 205-212
- ⁵⁰ Montanaro L, Jorand Y, Fantozzi G, Negro A. 1998. *Ceramic foams by powder processing*. Journal of the European Ceramic Society 18 (9), pp. 1339-1350
- ⁵¹ Chevalier J, Gremillard L. 2009. *Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years*. J. Eur. Ceram. Soc. 29 : 1245-1255
- ⁵² Bignon A, Chouteau J, Chevalier J, Fantozzi G, Carret JP, Chavassieux P, Boivin G, Melin M, Hartmann D. 2003. *Effect of micro- and macroporosity of bone substitutes on their mechanical properties and cellular response*. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 14 (12) : 1089-1097
- ⁵³ Dow Chemical Company. *Product Information TONE P787 polymer*. New Castle, DE: Dow; 2001. p 1.
- ⁵⁴ Gibson LJ, Ashby MF. *Cellular Solids, Structure and Properties*. 2nd edition. 1997. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- ⁵⁵ Nalla RK, Kinney JH, Ritchie RO. 2003. *Mechanical fracture criteria for the failure of human cortical bone*. Nat Mater. 2: 164-168.
- ⁵⁶ Currey JD. *Role of collagen and other organics in the mechanical properties of bone*. 2003. Osteoporos. Int. 14: S29-S36

⁵⁷ Blaker JJ, Maquet V, Boccaccini AR, Jérôme R, Bismarck A. 2005. *Wetting of bioactive glass surfaces by poly(α -hydroxyacid) melts: interaction between Bioglass® and biodegradable polymers*, e-Polymers no. 023

⁵⁸ Park JM, Kim DS, Kim SR. 2003. *Interfacial properties and microfailure degradation mechanisms of bioabsorbable fibers/poly-L-lactide composites using micromechanical test and nondestructive acoustic emission*, Comp. Sci. Tech. 63 (3-4): 403-419

Perspectives de recherche

Mes objectifs pour les années à venir concernent toujours l'étude des bio-céramiques, et notamment des matériaux céramiques implantables. Ils s'appuient en partie sur la constatation de certains manques qui ont pu être faite au long de ce manuscrit (manque de compréhension de certains phénomènes en particulier), mais aussi sur le désir d'exploiter le travail déjà réalisé pour d'autres matériaux et concepts.

Un premier objectif, que je considère comme clef, est l'amélioration de la fiabilité des prothèses de orthopédiques en céramique. En l'état actuel des connaissances, les composites alumine – zirconium semblant présenter un excellent compromis biocompatibilité / propriétés mécaniques, je compte développer ma recherche en l'orientant vers ces composites. Ceci est déjà commencé notamment par l'encadrement d'une thèse sur le sujet (K. Deheuvels) et par le projet ANR Opt-Hip, qui vise à développer de nouveaux implants orthopédiques à base de céramiques, avec une durée de vie significativement plus longue que les implants actuels, et rendant possible une chirurgie moins invasive. Ces implants devront être plus fiables, plus durables et plus performants, ce qui passe par l'adoption de nouveaux matériaux et de nouveaux concepts (notamment prothèses de genoux céramique unicondylaires, têtes de prothèses de hanches de 22,22 mm, et re-surfage de la tête du fémur – jamais encore réalisés en céramiques – ou encore une évolution du concept de double mobilité).

Pour atteindre ce but je compte utiliser trois approches simultanées.

1- Développement de nouveaux matériaux et de nouveaux implants : l'utilisation de moyens de frittage rapide (SPS) rendra possible l'obtention de monolithes ou de composites nanométriques, micrométriques, ou de composites alumine-zirconium micro-nano. Le développement de nouveaux matériaux céramiques plus résistants permettra de proposer de nouveaux implants avec des dimensions plus faibles, donc moins invasifs.

2- Développement d'outils de caractérisation. Les outils existants ne rendant pas suffisamment compte de l'environnement global in-vivo, de nouveaux outils permettant de combiner chocs, usure et vieillissement physique du matériau sont en développement, afin de simuler au mieux les conditions régnant lors de la marche. De plus, une attention spéciale sera portée à la caractérisation biologique des nouveaux matériaux, par l'étude de leur influence sur les ostéoclastes (ce qui n'a jamais été entrepris), responsables directs de l'ostéolyse autour des implants actuels.

3- Développement d'outils de modélisation. Si les contraintes mécaniques sont assez bien connues dans les implants, il reste à réaliser un travail important sur l'influence de l'environnement. J'aimerais mettre en place une modélisation multi-échelle du comportement des implants, depuis la corrosion du matériau par les molécules d'eau jusqu'aux contraintes macroscopiques engendrées par le frottement et les chocs, en passant par les effets de la microstructure.

Il va sans dire que les deux derniers points nécessitent des coopérations qui sont déjà lancées, notamment avec D. Hartmann et P. Jurdic de l'Université Lyon 1 pour les aspects biologie, et T. Albaret (Lyon 1) et R. Estevez (INSA) pour les aspects de modélisation.

La modélisation devra également s'appuyer sur une meilleure connaissance des premiers stades du vieillissement de la zirconium, en particulier de l'interaction eau - zirconium.

Le deuxième objectif est d'approfondir les travaux en cours sur les substituts osseux (les travaux entrepris jusqu'ici pouvant être considérés comme exploratoires). Par exemple, des améliorations des bioverres poreux sont encore possibles. Notamment, si l'on veut pouvoir mieux contrôler la cristallinité, il est important d'être capable d'élaborer des pièces poreuses en bioverre complètement vitreuses. Ceci implique d'explorer à la fois des méthodes de mise en forme ne nécessitant pas de traitements thermiques proches des températures de cristallisation, et de se tourner vers des traitements thermiques rapides types SPS ou fours dentaires.

De même, l'approche composite céramique – polymère devra être étendue à d'autres matériaux. En particulier d'autres polymères biocompatibles devront être testés ; on peut penser au PLA sous ses différentes formes, au PHB... On pourra tester également des composites en remplacement des polymères : en considérant que le polymère masque la surface bioactive du substitut, incorporer dans le polymère une phase bioactive (particules de céramiques par exemple) serait intéressant. Enfin, les polymères offrent des possibilités de fonctionnalisation de surface élargies par rapport aux céramiques, et on peut envisager d'améliorer le comportement biologique de nos composites en leur greffant des peptides de croissance ou autres facteurs de différenciation. Ces travaux se feront en particulier en collaboration avec D. Eglin, AO Foundation, Davos, Suisse.

Le troisième objectif, à plus long terme, est de progresser dans la compréhension des interactions des matériaux implantés avec le corps humain, notamment en ce qui concerne les substituts osseux. Cet objectif, à plus long terme, nécessitera une formation à la biologie que je compte entreprendre le plus tôt possible.

ANNEXES SCIENTIFIQUES	115
A1 : Principe de fonctionnement des appareils de mesure des morphologies de surface	115
A1.a) Le microscope à force atomique.....	115
A1.b) L'interféromètre optique à décalage de phase.....	116
A2 : Mesure des profils de concentration par Diffraction des Rayons X	117
A2.a) Principe de la méthode	117
A2.b) Cas simplifiés	120
B1 : Elaboration de céramiques poreuses par réplique de mousses polymères	124
B1.a) Effet du taux de matière sèche.....	124
B1.b) Optimisation de la structure des mousses : imprégnations multiples	126
B2 : Mouillage dans le système PCL-Bioverre	128
Bibliographie des Annexes	131

Annexes scientifiques

A1 : Principe de fonctionnement des appareils de mesure des morphologies de surface

A1.a) Le microscope à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM), mis au point par Binnig, Quate et Gerber en 1986, utilise les variations de hauteur d'une pointe lors de son balayage sur une surface pour en déduire le relief de cette surface (figure A1).

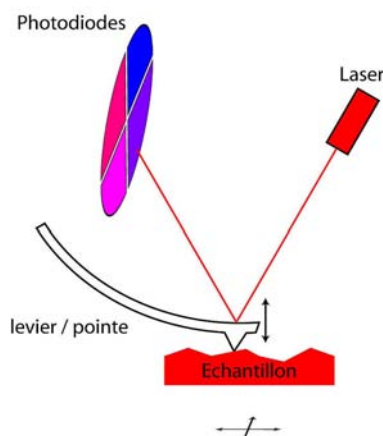


Figure A1 : principe de fonctionnement de l'AFM.

Le mouvement relatif de la pointe et de la surface est donné soit par un transducteur piézo-électrique cylindrique qui déplace la pointe, soit par deux transducteurs déplaçant la platine supportant l'échantillon chacun dans une direction (ce qui réduit les aberrations du microscope).

Un faisceau laser est envoyé sur le levier supportant la pointe et réfléchi par celui-ci. Il arrive sur une photodiode à quatre quadrants. La comparaison des courants émis par les quatre quadrants permet un positionnement précis de la tâche laser sur le détecteur, duquel on déduit la hauteur du point scanné (comparaison quadrants supérieurs / inférieurs), ou d'autres informations comme des coefficients de frottement (l'utilisation de la comparaison gauche / droite donne lieu à la Lateral Force Microscopy, LFM).

Lorsque la pointe est en contact avec la surface (force verticale constante), on parle de mode « contact ». Ce mode est le plus simple et basique à utiliser, mais il entraîne une usure assez rapide des pointes lorsqu'on image des céramiques, et ne permet pas d'imager des échantillons fragiles (couches de liquides par exemple).

Il existe quantité d'autres modes d'imagerie, parmi lesquels le mode « tapping » est le plus courant. Il s'agit ici d'imposer à la pointe des oscillations d'amplitude contrôlée et constante (100 à 200 nm). Lorsque la pointe se rapproche de la surface, l'amplitude des oscillations diminue. Un contrôleur change alors la hauteur de l'échantillon afin de retrouver l'amplitude imposée. On connaît ainsi directement le relief de l'échantillon, par la correction de hauteur imposée par le contrôleur. Ce mode permet d'éviter les écueils principaux du mode « contact » (cependant, l'usure des pointes reste un problème duquel il faut tenir compte).

Quel que soit le mode utilisé, la résolution latérale dépend beaucoup de l'état de la pointe, et peut atteindre quelques dixièmes de nanomètres. La résolution verticale est du même ordre de grandeur.

A1.b) L'interféromètre optique à décalage de phase

La figure A2 ci-dessous montre schématiquement le principe du dispositif utilisé¹.

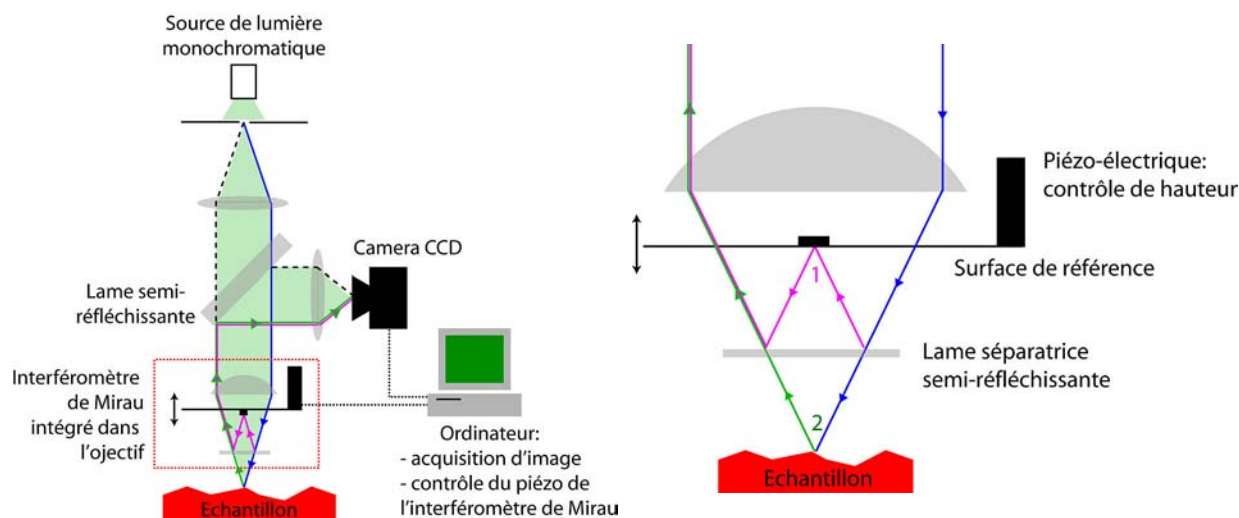


Figure A2 : gauche : principe du profilomètre optique à décalage de phase ; à droite : interféromètre de Mirau, avec la représentation du trajet d'un seul rayon lumineux

Une source de lumière monochromatique (longueur d'onde λ) illumine l'objet à observer. Le faisceau réfléchi passe à travers un système interférentiel (contenant un interféromètre de Michelson ou un interféromètre de Mirau, comme représenté sur la figure A2). Dans le dispositif représenté, la surface de référence est motorisée par un transducteur piézo-électrique, ce qui permet de faire varier la différence de marche entre le faisceau passant par le miroir de référence (faisceau 1) et celui passant par l'échantillon (faisceau 2).

Lors de la mesure, on fait varier la différence de chemin optique entre les faisceaux 1 et 2 de $0, \frac{\lambda}{8}, \frac{\lambda}{4}, \frac{3\lambda}{8}$, en enregistrant simultanément les images correspondantes (intensité I en fonction de la position (x,y)). On en retire (après diverses corrections détaillées dans la littérature^{1,2}) une image de phase, dans laquelle la phase (φ) est donnée par :

$\tan(\varphi) = \frac{I(\frac{\lambda}{8}) - I(\frac{3\lambda}{8})}{I(0) - I(\frac{\lambda}{4})}$. De la phase, on déduit facilement la hauteur à la position (x,y) par :

$z = \frac{\lambda\varphi}{4\pi}$. On obtient donc une image donnant la hauteur z par rapport à un niveau de référence

en chaque point de l'image. La résolution latérale est limitée soit par la longueur d'onde utilisée, soit par la combinaison entre le grandissement du système optique et la taille de pixel de la caméra CCD. La résolution verticale peut être de l'ordre de 0,1 nm.

D'autres techniques interférométriques existent, soit en utilisant deux longueurs d'ondes proches, soit en utilisant de la lumière blanche. Le principe est un tant soit peu plus compliqué, mais est bien expliqué dans les références 1 et 2.

A2 : Mesure des profils de concentration par Diffraction des Rayons X

Le vieillissement de la zircone étant un phénomène initié sur la surface, il est intéressant d'avoir le plus possible de renseignement sur la surface et la proche surface lors du début de la transformation. Or, la diffraction X conventionnelle donne des résultats (sur la zircone) concernant les 5 premiers microns. Il est possible d'affiner cette observation en retirant d'observations à différents angles d'incidence le profil de concentration de la phase monoclinique sur ces 5 premiers microns (et non plus seulement la concentration globale dans ce volume).

Il est bien connu que la profondeur analysée dépend de l'angle d'incidence des rayons X sur la surface analysée : plus cet angle est grand, plus la profondeur analysée est grande (jusqu'à ce que l'angle d'incidence atteigne la moitié de l'angle de Bragg). Il est donc facile de donner la fraction de phase monoclinique en fonction de la profondeur analysée. En revanche, une mesure à un angle donné donnera la fraction moyenne de phase monoclinique dans la profondeur analysée. Pour connaître la fraction de phase monoclinique à une profondeur donnée, une sorte de « déconvolution » est nécessaire.

Très peu de tentatives ont été menées en ce sens. On peut citer le travail de Keefer³, utilisant un rayonnement synchrotron à différentes longueurs d'ondes. Plus proche de la méthode proposée ici est le travail de Mizutani⁴, qui suppose que le profil de phase monoclinique peut être ajusté par un polynôme, et calcule les coefficients de ce polynôme à partir de diffractions X à différents angles.

La méthode originale développée ici fait l'objet d'un article à paraître⁵.

A2.a) Principe de la méthode

On considère un volume de zircone quadratique contenant aussi de la phase monoclinique. Le système est représenté sur la figure A3, dans laquelle z représente la profondeur sous la surface (z est positif sous la surface), $2\theta_b$ est l'angle entre les rayons X incidents et l'axe du détecteur, et θ_i est l'angle d'incidence. On considère une surface unité.

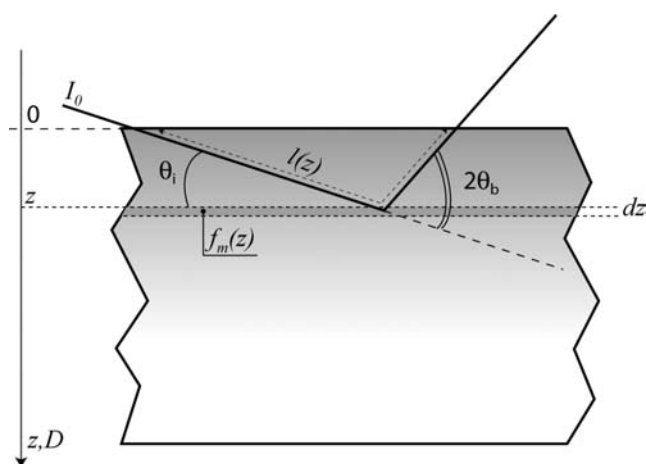


Figure A3 : système et grandeurs utilisés pour le calcul du profil de fraction de phase monoclinique

Considérons le pic (-111) de phase monoclinique. La contribution à l'intensité diffractée totale d'un petit volume d'épaisseur dz situé à une profondeur z sous la surface est proportionnelle à dz , à la fraction volumique de la phase donnant naissance au pic considéré ($f_m(z)$) à cette profondeur et à l'intensité transmise par le matériau. Tous ces facteurs sont

fonction de z . La contribution de ce petit volume est aussi proportionnelle au facteur de Lorentz-Polarisation, à l'intensité incidente etc..., facteurs indépendants de z , qui sont groupés sous le terme α . La contribution de dz est donc exprimée ainsi :

$$dI = \alpha I_0 e^{-\mu\rho l(z)} f_m(z) dz \quad (1)$$

Et comme I_0 et α ne dépendent pas de z , l'intensité diffractée totale est donnée par :

$$I = \alpha I_0 \int_0^{+\infty} e^{-\mu\rho l(z)} f_m(z) dz \quad (2)$$

où $l(z)$ est la longueur du chemin parcouru par les rayons X dans la matériau, $\mu\rho$ est le coefficient d'absorption linéaire des rayons X, et I_0 est l'intensité incidente.

D'après la figure **A3**, $l(z)$ peut être calculé comme suit:

$$l(z) = \frac{z}{\sin(\theta_i)} + \frac{z}{\sin(2\theta_b - \theta_i)} = \frac{2z \sin(\theta_b) \cos(\theta_b - \theta_i)}{\sin(\theta_i) \sin(2\theta_b - \theta_i)} \quad (3)$$

A ce point, il est pratique d'introduire la « profondeur de pénétration réciproque », u , grâce à la substitution : $u = \frac{2\mu\rho \sin(\theta_b) \cos(\theta_b - \theta_i)}{\sin(\theta_i) \sin(2\theta_b - \theta_i)}$. En effet, d'après la loi de Beer-Lambert et la

géométrie de l'expérience, la profondeur analysée D (profondeur contribuant pour une fraction S à l'intensité diffractée totale) est reliée à u par:

$$D = \frac{-\ln(1-S)}{u} \quad \text{ou} \quad u = \frac{-\ln(1-S)}{D} \quad (4)$$

Dans toute la suite, S sera choisi égal à 0,9.

L'équation (2) devient alors:

$$I = \alpha I_0 \int_0^{+\infty} e^{-uz} f_m(z) dz \quad (5)$$

Pour obtenir la fonction $f_m(z)$, qui donne le profil de concentration de phase monoclinique, il resterait donc à connaître I_0 et α . $f_m(z)$ serait alors la transformée de Laplace inverse de $\frac{I}{\alpha I_0}$.

α peut être calculé en considérant un matériau totalement transformé, c'est-à-dire dans lequel $f_m(z) = 1$ pour toute valeur de z . L'intensité diffractée doit être alors égale à l'intensité théorique du pic considéré, telle qu'elle peut être calculée à partir du facteur de structure ou tirée des fiches PDF par exemple (on appellera cette intensité théorique I_{111}^m). On obtient

alors :

$$I = I_{111}^m = \alpha I_0 \int_0^{+\infty} e^{-uz} dz = \frac{\alpha I_0}{u} \quad (6a)$$

Et

$$\alpha = \frac{I_{111}^m}{I_0} u \quad (6b)$$

Et l'équation (5) devient :

$$I = I_{111}^m \times u \int_0^{+\infty} e^{-uz} f_m(z) dz \quad (7)$$

$\frac{I}{I_{111}^m}$ est donc la transformée de Laplace-Carson de $f_m(z)$.

L'expression (7) ne peut être utilisée pour calculer $f_m(z)$ que si toutes les conditions expérimentales utilisées pour obtenir le diffractogramme sont connues. Cela peut être le cas si l'on dispose de phase monoclinique pure de même composition que la zirconne que l'on cherche à caractériser. Ce n'est pas toujours possible, en particulier pour les zircons stabilisés. Un moyen d'éviter d'avoir recours à un étalon externe est d'utiliser un étalon interne, et de tirer partie de la formule de Garvie et Nicholson⁶ :

$$V_m(u) = \frac{I_{111}^m(u) + I_{111}^m(u)}{I_{111}^m(u) + I_{111}^m(u) + I_{101}^q(u)} \quad (8)$$

dans laquelle $I_{111}^m(u)$ est l'intensité du pic de monoclinique (-111) obtenu dans les conditions d'expériences correspondantes à u (condition d'angle et de longueur d'onde notamment), et V_m est la fraction volumique de phase monoclinique mesurée dans les mêmes conditions. Chaque terme de l'expression (8) peut être exprimé séparément:

$$I_{111}^m(u) = I_{111}^m \times u \int_0^{+\infty} e^{-uz} f_m(z) dz \quad (9a)$$

$$I_{111}^m(u) = I_{111}^m \times u \int_0^{+\infty} e^{-uz} f_m(z) dz \quad (9b)$$

$$I_{101}^q(u) = I_{101}^q \times u \int_0^{+\infty} e^{-uz} (1 - f_m(z)) dz \quad (9c)$$

Ainsi l'équation (8) devient :

$$V_m(u) = \frac{\left(I_{111}^m + I_{111}^m \right) \times u \int_0^{+\infty} e^{-uz} f_m(z) dz}{\left(I_{111}^m + I_{111}^m - I_{101}^q \right) \times u \int_0^{+\infty} e^{-uz} f_m(z) dz + I_{101}^q \times u \int_0^{+\infty} e^{-uz} dz} \quad (10a)$$

La valeur de 1 prise pour le facteur $\frac{\left(I_{111}^m + I_{111}^m \right)}{I_{101}^q}$ comme on la prend généralement⁶ (bien que 0.78 semble être une valeur plus précise^{3,7}) mène à $\left(I_{111}^m + I_{111}^m - I_{101}^q \right) = 0$, et donc à :

$$V_m(u) \approx u \int_0^{+\infty} e^{-uz} f_m(z) dz \quad (10b)$$

On voit donc que $\frac{V_m(u)}{u}$ est la transformée de Laplace de $f_m(z)$. Par la transformation de Laplace inverse, on peut donc calculer $f_m(z)$ à partir de $\frac{V_m(u)}{u}$ sans hypothèse supplémentaire.

A2.b) Cas simplifiés

Expérimentalement, le calcul de f_m suit systématiquement les étapes suivantes :

- 1- acquisition de diffractogrammes à différents angles d'incidence
- 2- calcul de V_m (par la formule de Garvie et Nicholson) en fonction de l'angle d'incidence (ou de u ou de D , puisque ces trois quantités sont liées par les expressions 3 et 4)
- 3- fit de V_m avec une fonction mathématique

4- calcul de f_m par la transformée de Laplace inverse de $\frac{V_m(u)}{u}$

Un des problèmes rencontrés est donc le choix de la bonne fonction de fit pour V_m . Il peut donc être intéressant de réaliser le calcul inverse (partir de f_m pour retrouver V_m), afin de disposer d'une bibliothèque de fonctions de fit pour V_m dans un certain nombre de cas simples. Les fonctions choisies pour exprimer f_m possèdent au maximum trois paramètres : la fraction de phase monoclinique doit être égale au paramètre f_{m0} en surface, décroître vers le paramètre f_{mb} en volume, et cette décroissance se fait au long d'une longueur caractéristique z_0 ou z_{Max} .

Cette étude menée sur 5 fonctions donne les résultats suivants (tableau 1 et figure A4):

f_m constante en volume :	$f_m(z) = H(z) f_{m0}$ (11)
	$V_m = f_{m0}$ (12)
Couche transformée en surface d'épaisseur z_{Max}	$f_m(z) = H(z) H(z_{Max} - z)(f_{m0} - f_{mb}) + H(z) f_{mb}$ (13)
	$V_m = (f_{mb} - f_{m0}) e^{-\frac{z_{Max} \ln(1-S)}{D}} + f_{m0}$ (14)
f_m décroît linéairement entre f_{m0} et f_{mb}	$f_m(z) = H(z) H(z_{Max} - z)(f_{m0} - f_{mb}) \left(1 - \frac{z}{z_{Max}}\right) + H(z) f_{mb}$ (15)
	$V_m = f_{m0} + (f_{m0} - f_{mb}) \frac{D}{z_{Max}} \frac{1 - e^{-\frac{z_{Max} \ln(1-S)}{D}}}{\ln(1-S)}$ (16)
f_m décroît exponentiellement entre f_{m0} et f_{mb}	$f_m(z) = H(z) \left[(f_{m0} - f_{mb}) e^{-\frac{z}{z_0}} + f_{mb} \right]$ (17)
	$V_m = \frac{Df_{mb} - \ln(1-S) f_{m0} z_0}{D - z_0 \ln(1-S)}$ (18)
f_m suit les variations d'une Gaussienne	$f_m(z) = H(z) \left[(f_{m0} - f_{mb}) e^{-\frac{z^2}{2z_0^2}} + f_{mb} \right]$ (19)
	$V_m = f_{mb} + \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \ln(1-S) (f_{mb} - f_{m0}) \frac{z_0}{D} \operatorname{erfc}\left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \ln(1-S) \frac{z_0}{D}\right) \exp\left(\frac{(\ln(1-S))^2 z_0^2}{2D^2}\right)$ (20)

Tableau 1 : formes simples de profil de taux de phase monoclinique (f_m) et des fraction volumiques mesurées (V_m) associées. H désigne la fonction échelon d'Heaviside (nulle lorsque son argument est négatif, égale à 1 lorsque son argument est positif), et erfc la fonction erreur complémentaire ($\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$).

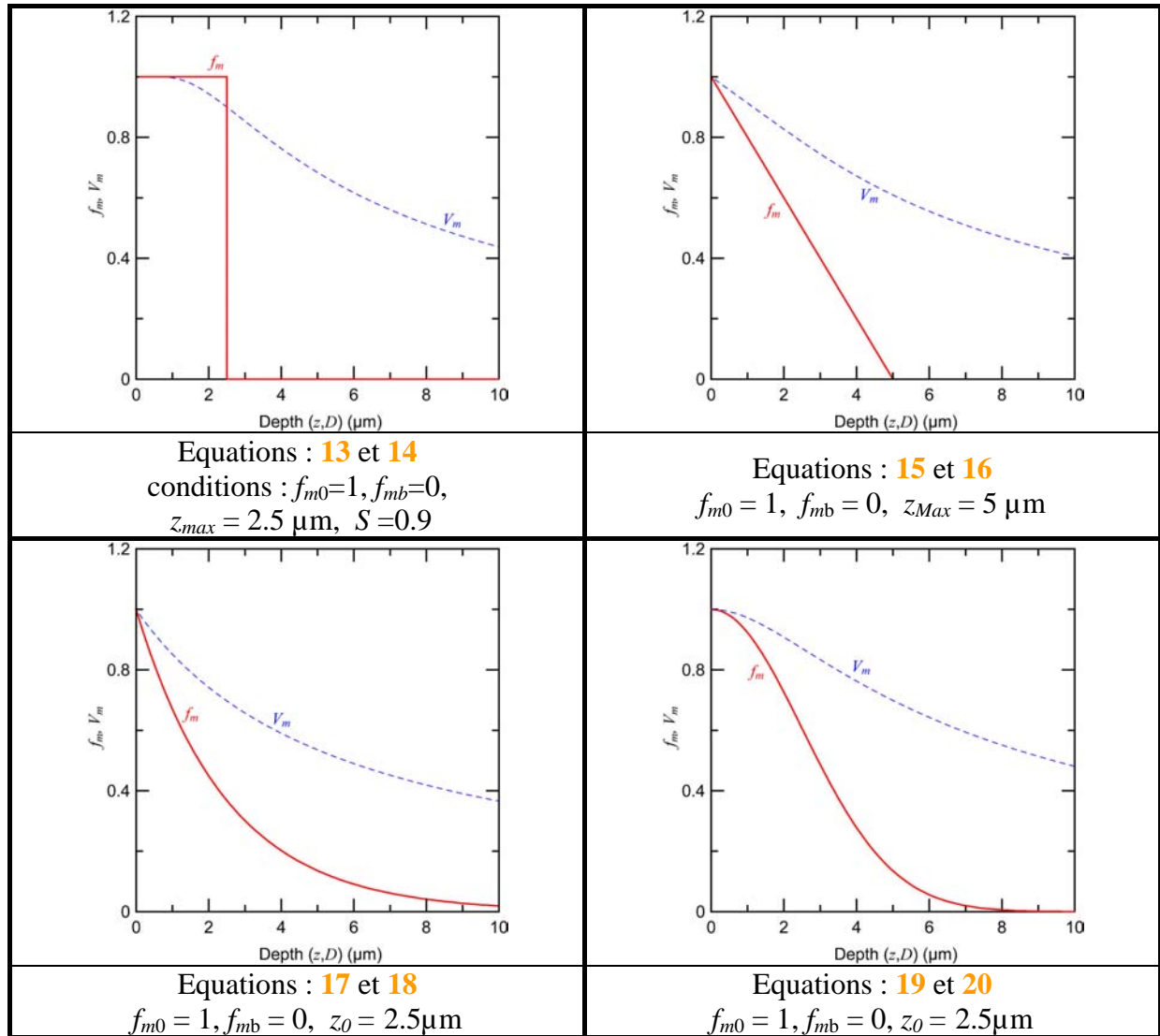


Figure **A4** : représentation graphique des différents profils de taux de phase monoclinique présentés au tableau **1**

Précision de la méthode: effet de la fonction de fit sur le calcul de f_m

Les cinq cas détaillés ci-dessus montre l'importance de calculer f_m pour obtenir des mesures précises du profil de concentration en phase monoclinique. Cependant, une imprécision pourrait être introduite en cas de mauvais choix de la fonction de fit de V_m . Nous allons donc vérifier ici que les profils obtenus ne sont pas trop différents selon la fonction de fit choisie. Nous allons donc partir d'un profil connu (linéaire, selon l'équation **15**), calculer le V_m correspondant (selon l'équation **16**), ajuster la fonction V_m obtenue avec différentes autres fonctions, recalculer les valeurs de profil (f_m) à partir des différents fits et les comparer à la valeur exacte.

Le résultat de ce calcul est montré sur la figure **A5**. Sur cette figure, V_m a été ajustée par une

fonction Hyperbolique ($V_m^H = \left[a_0 + \frac{1}{a_1 D + a_2} \right]$, eq. **21a**), un polynôme du second degré

($V_m^P = (a_0 + a_1 D + a_2 D^2)$, eq. **21b**) et une fonction exponentielle ($V_m^E = a_0 e^{-a_1 D} + a_2$ eq. **21c**),

trois fonctions qui ajustent correctement les données obtenues par l'équation 16. Les paramètres des différents fits sont résumés dans le tableau 3.

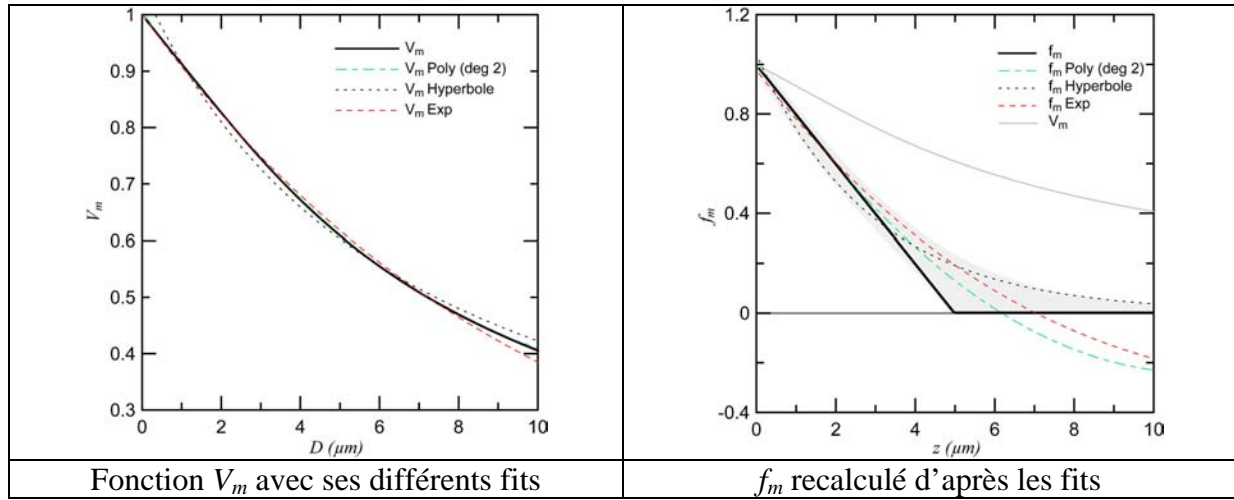


Figure A5 : Variations de f_m calculées pour différents fits de V_m

Parameter	V_m	V_m^H hyperbole	V_m^P polynomial	V_m^E exponential
a_0 ou z_{Max}	5	0	1.00571915	0.997549813
a_1 ou f_{m0}	1	0.140953055	-0.0983418667	0.0996137676
a_2 ou f_{mb}	0	0.95228721	0.00388416741	0.02548493

Tableau 3

Le calcul de f_m à partir des différents fits donne :

$$f_m^H(z) = a_0 + \frac{e^{\frac{a_1 \ln(1-S)z}{a_2}}}{a_2} \quad (22a)$$

$$f_m^P(z) = a_0 - a_1 \ln(1-S)z + \frac{a_2}{2} [a_1 \ln(1-S)]^2 z^2 \quad (22b)$$

$$f_m^E(z) = a_0 BesselJ(0, 92.28366298\sqrt{z}) + a_2 \quad (22c)$$

L'accord entre la solution exacte (équation 15) et les solutions dérivées des différents fits ($f_m^H(z)$, $f_m^P(z)$, $f_m^E(z)$) est très bon pour z entre 0 et 3 μm . Au-dessus de 3 μm , le calcul d'après les fits surévalue légèrement f_m , mais la différence est acceptable : les différences entre $f_m^H(z)$, $f_m^P(z)$, $f_m^E(z)$ et $f_m(z)$ est bien moindre qu'entre $f_m(z)$ et V_m .

En revanche, on trouve parfois des valeurs négatives pour f_m , ce qui n'a bien sûr aucune signification physique, et est dû simplement au fit : il faut garder en mémoire que les fits de V_m sont réalisés uniquement sur une petite gamme de profondeur (inférieure à la profondeur de pénétration maximale des rayons X). Il peut donc être « dangereux » d'extrapoler ces fits trop loin.

L'imprécision de la méthode aux grands z est également inhérente à l'usage de la diffraction de rayons X, puisque même aux plus grands angles le volume du matériau ne contribue que pour une partie minime au signal total.

Deux conclusions peuvent être tirées :

- il est nécessaire de réaliser des mesures très précises à petits angles : ce sont ces mesures qui ont le plus d'influence sur le calcul de f_m ;

- le choix de la fonction de fit de V_m n'est pas complètement neutre : même si avec de bonnes données aux petits angles, le calcul de f_m peut être précis aux petits z , l'influence de la fonction de fit peut être importante aux grands z . Un bon point de départ est peut-être d'utiliser des fonctions de fits issues de la bibliothèque établie plus haut. Dans tous les cas, il vaut mieux éviter autant que possible les fits par des polynômes, qui divergent très vite en dehors de l'intervalle de fit.

B1 : Elaboration de céramiques poreuses par réplification de mousses polymères.

L'élaboration de céramiques poreuses par la technique de réplification de mousse se déroule en trois étapes : fabrication d'une barbotine, infiltration de la mousse polymère avec cette barbotine, traitements thermiques de séchage, élimination de la mousse et frittage.

Ce procédé est bien connu et ne sera pas complètement discuté ici. Seul deux points clés, assez peu étudiés à ma connaissance, seront complétés : la relation entre le taux de matière sèche dans la barbotine et la structure de la mousse, et le comblement des vides laissés par le départ de la mousse polymère.

B1.a) Effet du taux de matière sèche

On constate facilement qu'un taux de matière sèche minimal est indispensable pour obtenir des céramiques poreuses par réplification de mousses. La figure **B1** montre deux exemples de microstructures d'alumines poreuses obtenues avec des taux de matière sèche (TMS) de 75 % (fig. **B1a**) ou 45 % (fig. **B1b**) en masse. La céramique obtenue avec le taux de matière sèche de 45 % montre une structure pleine de très petites porosités et de microfissures, avec une définition très floue des grosses porosités que l'on s'attendait à trouver (mémoire des porosités de la mousse polymère).

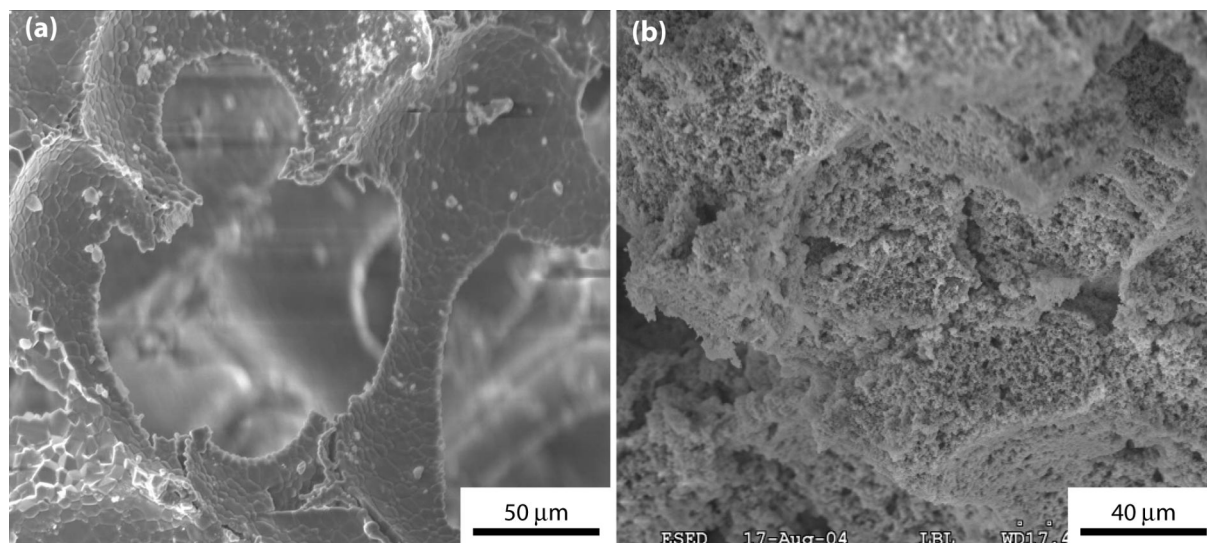


Figure **B1** : microstructures de mousses céramiques obtenues avec des barbotines à 70 % (fig. **B1a**) et 45 % (fig. **B1b**) de matière sèche.

Ce problème prend naissance dès les premières étapes du procédé d'élaboration, c'est-à-dire pendant l'imprégnation de la mousse polymère. Pour expliquer ceci, on peut calculer le volume occupé par la barbotine à l'intérieur de la mousse polymère en fonction du taux de matière sèche. En négligeant le volume de polymère on aboutit à :

$$\frac{V_s}{V_f} = d_{ap} (1-s)^3 \left(1 + \frac{1-w}{w} \frac{\rho_{Al_2O_3}}{\rho_{H_2O}} \right) \quad (23)$$

Dans cette équation, V_f est le volume apparent de la mousse céramique avant frittage, V_s est le volume de barbotine nécessaire pour obtenir le volume et la porosité désirés, s est le retrait

linéaire pendant le frittage (donc $V_f \times (1-s)^3$ est le volume de la mousse céramique après frittage), d_{ap} est la densité apparente de la mousse céramique après frittage, w est le taux de matière sèche de la barbotine (pourcentage massique), et $\rho_{Al_2O_3}$ et ρ_{H_2O} sont les masses volumiques de l'alumine et de l'eau. L'équation 23 est représentée avec des valeurs typiques sur la figure B2.

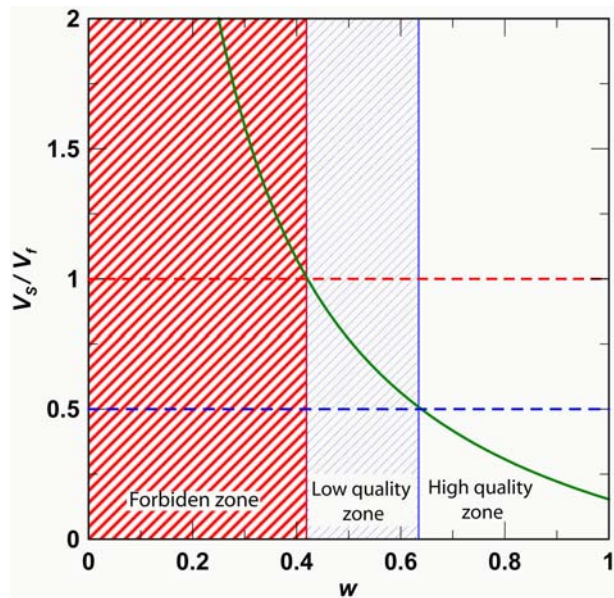


Figure B2: Volume de la mousse polymère occupée par la barbotine en fonction du taux de matière sèche. La courbe verte est tracée pour une mousse d'alumine contenant 70 % de porosité (e.g. $d_{ap} = 1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Cette figure montre qu'un taux de matière sèche (TMS) supérieur à 43 % massiques est absolument nécessaire pour obtenir une mousse d'alumine à 70 % de porosité (un taux de matière sèche plus bas mènerait à un rapport V_s/V_f supérieur à 1, c'est-à-dire qu'il faudrait introduire dans le polymère un volume de barbotine plus important que le volume du polymère, ce qui est généralement impossible).

Pour un TMS autour de 43 %, on peut estimer que la totalité du volume de polymère est occupé par la barbotine. Pendant le séchage, la plupart des particules de céramiques sont trop loin des murs de la mousse polymère pour les atteindre et les revêtir. Des agglomérats de particules céramiques apparaissent à l'intérieur des pores de la mousse polymère, et la structure de cette mousse est perdue.

Si le TMS est supérieur à 65 % massique, la barbotine occupe moins de 50 % du volume de la mousse polymère ($V_s/V_f < 0.5$). Dans ce cas, la barbotine est principalement supportée par la structure de la mousse polymère (ou forme des films bidimensionnels), et laisse libre le centre des porosités. Pendant le séchage, la structure du polymère est revêtue de céramique (à cru), et des films bidimensionnels de céramique crue se forment, mais pas les agglomérats de particules au centre des pores. Ceci présente au moins deux avantages : la structure de la mousse polymère est conservée après frittage (ce qui améliore les propriétés mécaniques de la pièce poreuse en lui offrant une structure complètement percolante) et la densité en cru de la céramique est meilleure (ce qui lui permet de mieux densifier pendant le frittage).

Entre ces deux TMS, on peut considérer qu'on obtient des mousses de mauvaise qualité, avec une structure de la mousse polymère mal répliquée.

B1.b) Optimisation de la structure des mousses : imprégnations multiples

La plupart des mousses polymères utilisées comme « guide d'imprégnation » possèdent des trabécules assez épaisses (plusieurs microns). En général, le frittage ne permet pas de combler les vides laissés par le départ de la mousse lors du déliantage. Les poreux ainsi réalisés présentent donc des trabécules vides (figure B3), ce qui nuit à leurs propriétés mécaniques.

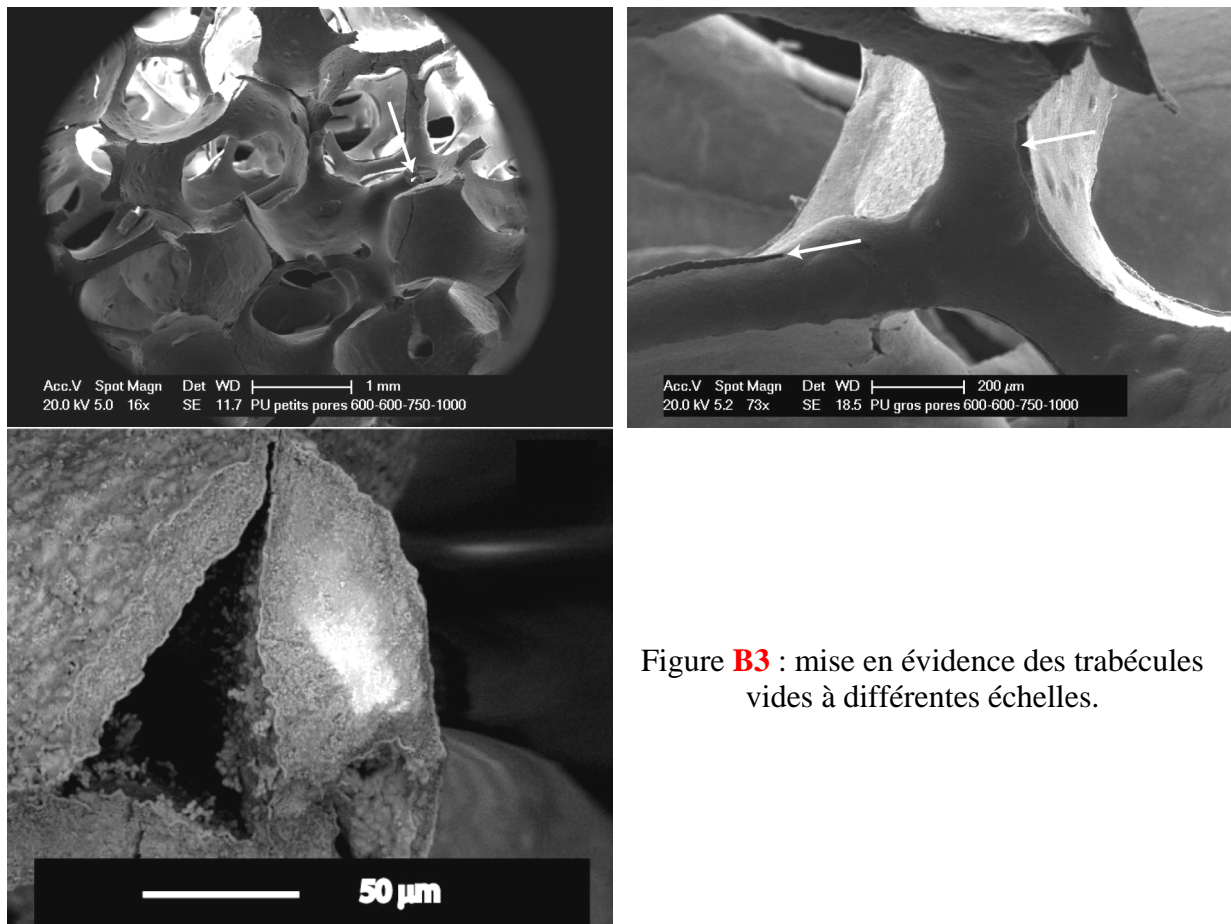


Figure B3 : mise en évidence des trabécules vides à différentes échelles.

Il est possible d'échapper à ce désavantage en réalisant des imprégnations multiples⁸ : les poreux, une fois déliantés ou frittés, sont plongés dans une suspension plus liquide, qui vient boucher les trabécules vides. Un deuxième traitement thermique est nécessaire. Nous avons testé cette solution, qui donne des résultats satisfaisants, en particulier lorsque la deuxième imprégnation a lieu après déliantage (figure B4). En effet, si la deuxième imprégnation a lieu après frittage, le retrait de la deuxième couche est trop important, et elle se craquelle. Cependant, elle est très délicate à mettre en œuvre sur les poreux déliantés, à cause de leur fragilité.

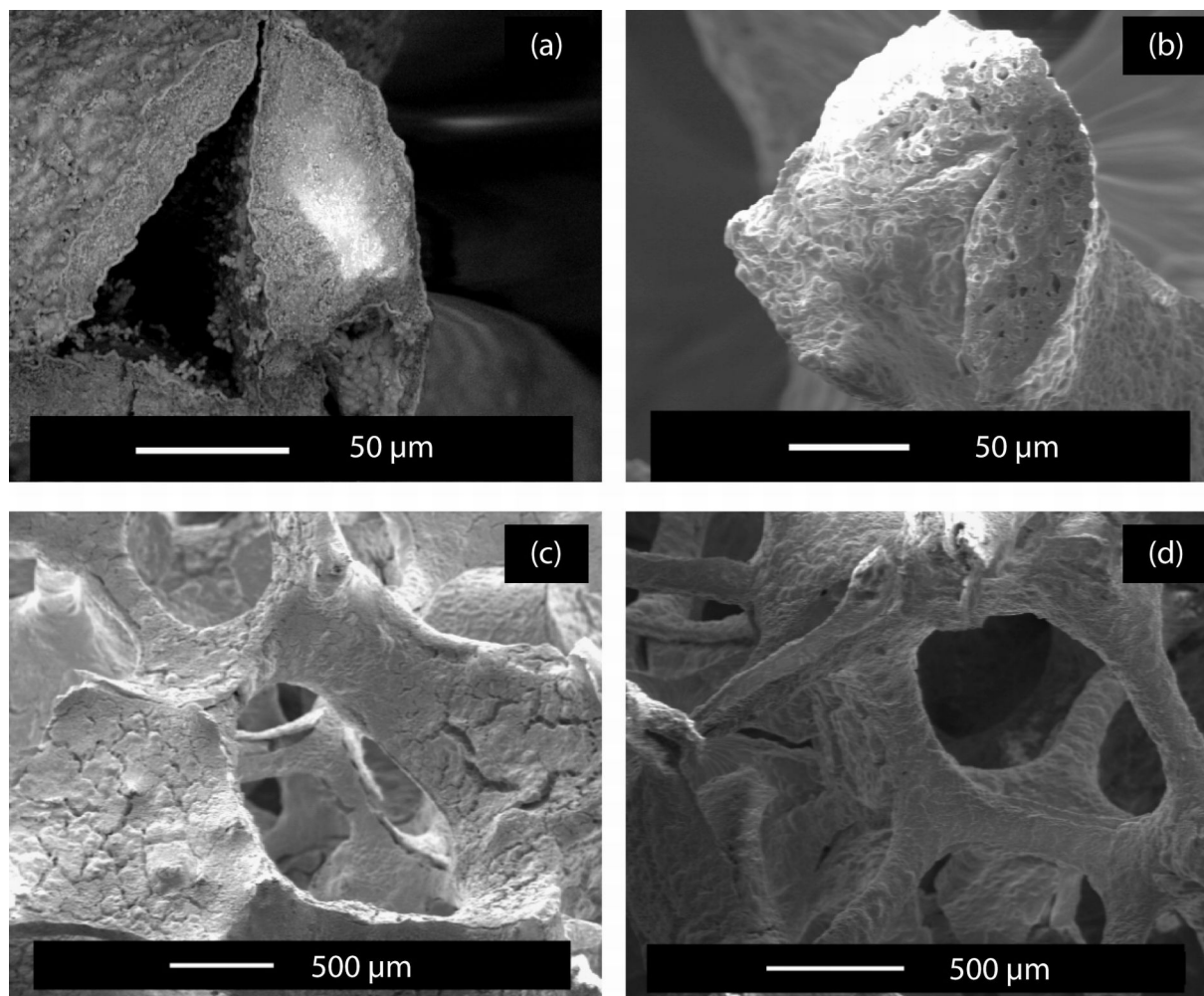


Figure **B4** : intérêt de la double imprégnation : structure des trabécules avec imprégnation simple (a) et double (b) ; poreux obtenus après double imprégnation après frittage (c – noter la fissuration importante) et après déliantage (d)

B2 : Mouillage dans le système PCL-Bioverre

Nous avons vu dans le paragraphe **B.1.d.v** que l'on peut mesurer le travail d'adhésion du polycaprolactone sur le bioverre et l'énergie interfaciale du système. Il est aussi possible et même très intéressant de déterminer par quel mécanisme le PCL liquide s'étale sur la surface. Deux mécanismes sont usuellement utilisés pour décrire cette interaction : un mécanisme hydrodynamique (dans lequel la vitesse de la ligne triple est limitée par les mouvements des fluides^{9,10,11}), et un mécanisme de dynamique moléculaire (dans lequel le mouvement de la ligne triple est contrôlé par l'adsorption de molécules du fluide sur la surface devant lui, et la désorption nécessairement concomitante de molécules du gaz^{12,13}) (figure **B3**).

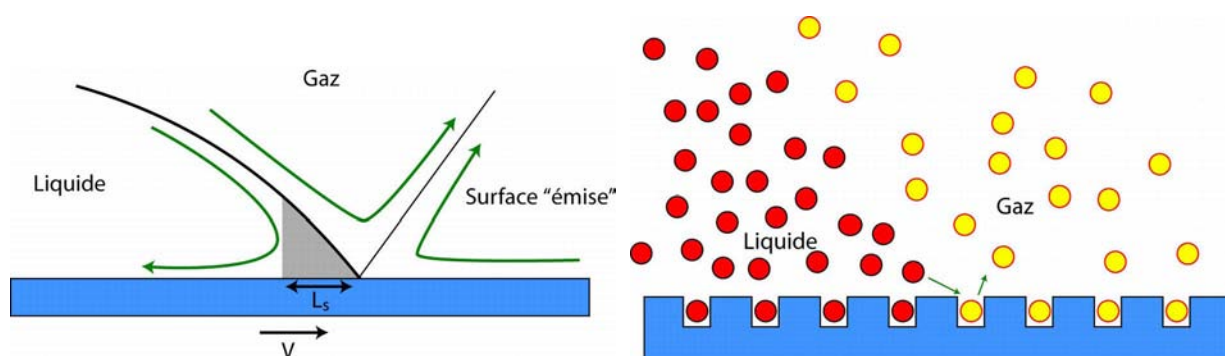


Figure **B5** : mouvement de la ligne triple sur une surface contrôlé par les mouvements dans les fluides (à gauche) ou par les cinétiques d'adsorption – désorption (à droite)

Si le mécanisme hydrodynamique l'emporte, la vitesse (v) de la ligne triple en fonction de l'angle de contact est donnée par :

$$v = \frac{\gamma_{lv}}{9\eta \ln\left(\frac{L}{L_s}\right)} (\theta^3 - \theta_0^3) \quad (24)$$

où γ_{lv} est l'énergie de surface du PCL, L est la longueur du capillaire considéré (rayon de contact de la goutte), L_s est la longueur d'une région de coupure, θ_0 est l'angle de contact stationnaire, et η est la viscosité du PCL liquide. Tracer $v \ln(L) - \frac{\gamma_{lv}}{9\eta} (\theta^3 - \theta_0^3)$ en fonction de

v donne une droite de pente $\ln(L_s)$. γ_{lv} a été mesuré dans nos expériences. η a été extrapolé du travail de Sarrazin et al.¹⁴, qui l'ont mesuré entre 140 et 200°C. Sa variation avec la température est donnée par : $\eta = 13060 - 59.2T$ (avec T in degrés C, η est en Pa.s).

La longueur de la région de coupure a été calculée pour toutes nos expériences. Elle varie entre 0.5 nm et 300 nm, et n'est pas corrélée à la température. Nous trouvons parfois des valeurs sans signification physique (à 190°C, L_s est de 10^{-5} nm, ce qui correspond à 4 électrons juxtaposés...).

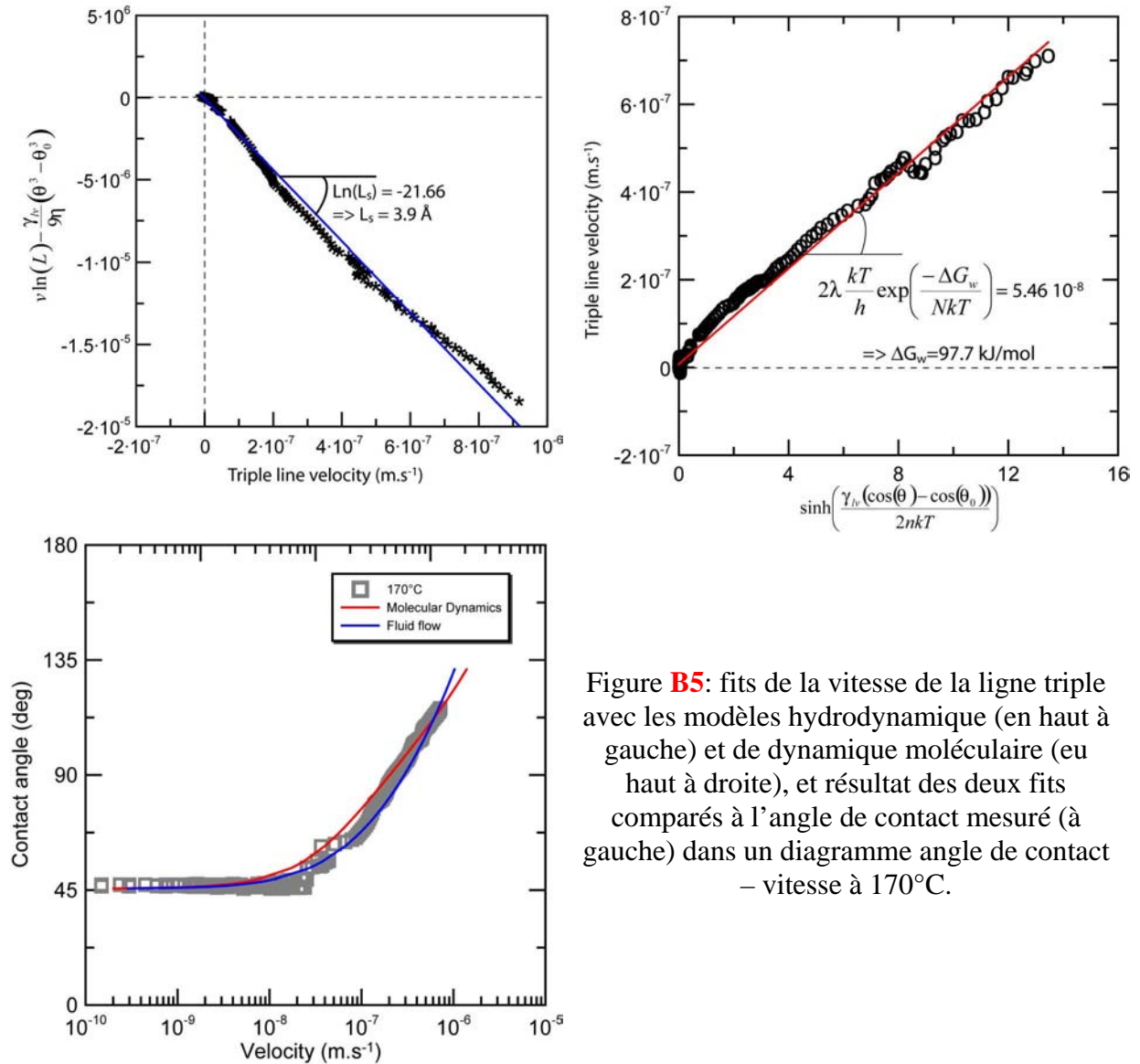


Figure **B5**: fits de la vitesse de la ligne triple avec les modèles hydrodynamique (en haut à gauche) et de dynamique moléculaire (en haut à droite), et résultat des deux fits comparés à l'angle de contact mesuré (à gauche) dans un diagramme de contact – vitesse à 170°C.

Lorsque la vitesse de la ligne triple est limitée par les cinétiques d'adsorption – désorption (modèle de dynamique moléculaire), elle est exprimée par :

$$v = 2\lambda \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_w}{NkT}\right) \sinh\left(\frac{\gamma_{lv}(\cos(\theta) - \cos(\theta_0))}{2nkT}\right) \quad (25)$$

où λ est la distance deux sites d'adsorption, k , h et N sont respectivement la constante de Boltzman, la constante de Planck et le nombre d'Avogadro, T est la température absolue (en K) et n est le nombre de sites d'adsorption par unité d'aire. Le \sinh traduit l'équilibre adsorption – désorption. ΔG_w est l'énergie libre d'activation du mouillage, et peut être obtenue en traçant la vitesse de la ligne triple (v) en fonction de $\sinh\left(\frac{\gamma_{lv}(\cos(\theta) - \cos(\theta_0))}{2nkT}\right)$.

La pente (p) de cette droite est :

$$p = 2\lambda \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_w}{NkT}\right) \quad (26)$$

et donc :

$$\Delta G_w = -NkT \ln\left(\frac{hp}{2\lambda kT}\right) \quad (27)$$

La valeur de ΔG_w a été calculée pour chacune des expériences menées avec pour hypothèses $\lambda = 1 \text{ nm}$ et $n = 10^{18} \text{ m}^{-2}$. ΔG_w se situe entre 93.7 et 101 kJ/mol, et semble augmenter légèrement avec la température (ce qui est dû à la dispersion des mesures plutôt qu'à une variation réelle).

Des exemples de fits d'une même expérience avec les deux modèles sont montrés sur la figure **B6**.

Pour distinguer lequel des deux modèles est le plus vraisemblable, une comparaison avec le système PCL – alumine s'impose (figure **B7**).

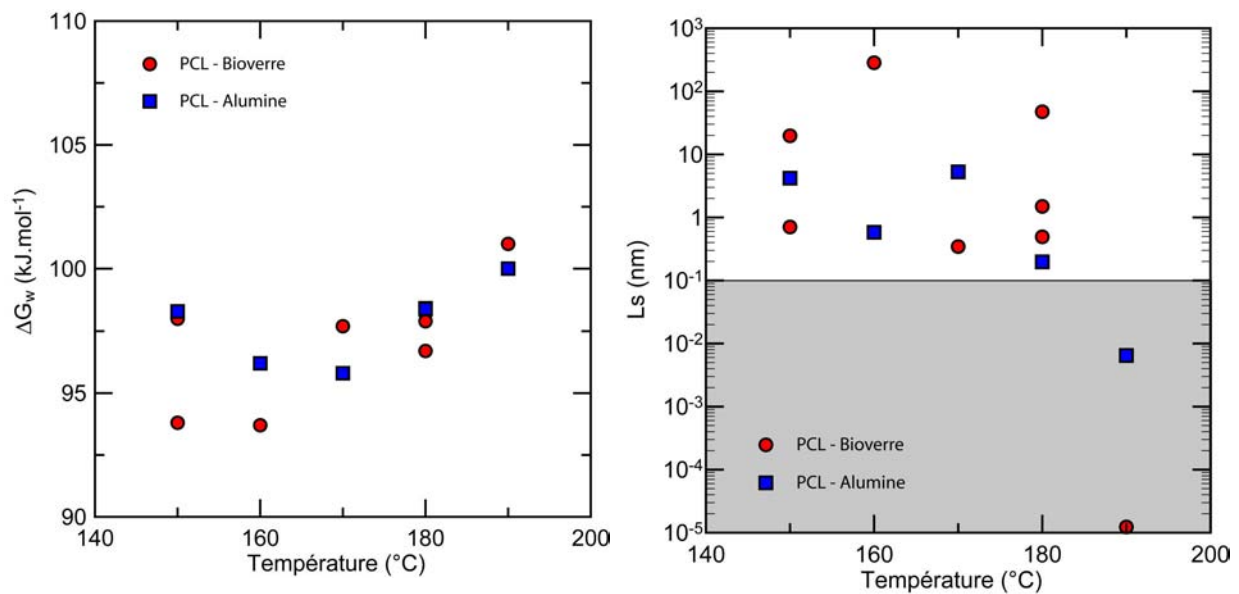


Figure **B7** : paramètres des modèles de dynamique moléculaire (ΔG_w , à gauche) et d'hydrodynamique (L_s , à droite) pour les systèmes PCL-Bioverre et PCL-Alumine.

Cette comparaison montre que dans les deux cas, l'énergie libre d'activation est du même ordre de grandeur ($\sim 95 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et à indépendante de la température aux erreurs de mesure près. La longueur de la région de coupure subit des variations beaucoup plus importantes, puisqu'elle peut passer de 10^{-5} nm à quelques centaines de nanomètres (dans la figure **B7**, la zone grisée correspond à des longueurs de coupures inférieures à la longueur d'une liaison inter-atomique, donc sans réelle signification physique). Nous avons donc tendance à privilégier le mécanisme d'adsorption – désorption pour expliquer le mouillage du polycaprolactone sur les surfaces des deux céramiques observées.

Bibliographie des Annexes

- ¹ Chikh-Bled M, Benkhenafou F, Sandoz P, Devillers R, Tribillon G. 2004. *Surfométrie appliquée à la caractérisation des matériaux*. Matériaux et Techniques vol. 10-11-12 : 15-21
- ² Bréluzeau C, Bosseboeuf A, Petigrand S. 2005. *Revue des méthodes de démodulation de phase pour la microscopie interférométrique et développements récents*. Hyper Articles en Ligne (HAL) : <http://hal.inria.fr/inria-00000870/fr/>
- ³ Keefer KD, Michalske TA. 1987. *Determination of phase transformation depth profiles with synchrotron radiation*. J. Am. Ceram. Soc.70: 227
- ⁴ Mizutani K, Murata K, Tanaka Y. 1994. *Multiple low angles of incidence X-Ray-Diffraction method for nondestructively determining the depth-dependent fraction of a phase in the surface layer*. J. Appl. Phys. 76: 3511.
- ⁵ Gremillard L, Grandjean S, Chevalier J. 2009. *A new method to measure monoclinic depth-profile in zirconia-based ceramics*. A paraître (International Journal of Materials Research).
- ⁶ Garvie RC, Nicholson PS. 1972. *Phase Analysis in Zirconia Systems*. J. Am ; Ceram. Soc.55:3
- ⁷ Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. 1984. *Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-Ray diffraction*. J. Am. Ceram. Soc. 67:C119.
- ⁸ Pu X, Liu C, Qiu F, Huang L. 2004. *Novel Method To Optimize the Structure of Reticulated Porous Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 87 [7] : 1392–1394
- ⁹ Hoffman RL 1975. *A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid-gas systems*, J. Coll. Interf. Sci., 50 (2) : 228-241
- ¹⁰ Voinov OV. 1976. *Hydrodynamics of wetting*, Fluid Dynamics 11 (5) : 714-721
- ¹¹ Tanner LH. 1979. *The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces*, J. Phys. D (Appl. Phys.), 12 : 1473-1484
- ¹² Blake TD in Wettability, ed. J. C. Berg, Marcel Dekker, New York, 1993, p. 251
- ¹³ Blake TD, Haynes JM. 1969. *Kinetics of liquid liquid displacement*, J. Coll. Interf. Sci. 30 (3) : 421-423
- ¹⁴ Sarazin P, Davis BD. 2005. *Influence of temperature-induced coalescence effects on co-continuous morphology in poly(3-caprolactone)/polystyrene blends*, Polymer 46 : 5966–5978

ANNEXE 1 : Curriculum Vitae et production

GREMILLARD Laurent
Né le 05 novembre 1975
13 rue Leynaud
69001 Lyon, FRANCE

Chargé de recherches CNRS

Formation

- 2002 **Thèse** au GEMPPM: Présentée le 17 juin 2002, mention “très honorable avec les félicitations du jury”
- 1998 **DEA** Génie des Matériaux à l’INSA de Lyon (major de promotion, mention bien)
- 1998 **Ingénieur** de l’INSA de Lyon, Département Génie Physique – Matériaux, spécialité Matériaux de structure.

Expérience

- 2004- **Chargé de Recherche CNRS**, Laboratoire MATEIS, INSA de Lyon.
? Recherche sur les biocéramiques : élaboration, caractérisation microstructurale et mécanique.
Encadrement de 3 thèses, 1 post-doc et 3 projets de fin d’étude
- 2002- Post doctorat au Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, USA)
2004 Recherche sur le mouillage haute température et sur l’élaboration de céramiques poreuses.
Encadrement de deux stagiaires
- 1998- Thèse au GEMPPM, en collaboration avec Saint Gobain Céramiques Avancées
2002 Desmarquest. Bourse ministère.
Recherche sur les relations Microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale
Encadrement de deux projets de fin d’étude.
- 2000- Service militaire : Enseignant du contingent à l’Ecole des Techniciens de la Sécurité
2001 de l’Armée de l’Air (BA 120, Cazaux):
cours et travaux dirigés sur la protection et les risques Nucléaires, Biologiques et Chimiques (NBC) à destination des spécialistes NBC de l’armée de l’air.
Cours de mathématiques et physique (niveau Bac+1) pour préparation aux concours d’officiers.

Synthèse des publications et communications :

- 24 publications dans des revues internationales à comité de lecture
15 actes de colloques (dont 2 à comité de lecture)
1 chapitre d’encyclopédie
1 chapitres de livre
3 conférences invitées dans des congrès internationaux
30 présentations dans congrès ou conférences nationales ou internationales

Liste de la production scientifique

Revue internationale à comité de lecture

[ACL1] Gremillard L., Epicier T., Chevalier J., Fantozzi G., Microstructural study of silica-doped zirconia ceramics, *Acta mater.* 48/18-19 (2000), p. 4647-52.

[ACL2] Dominguez C., Chevalier J., Torecillas R., Gremillard L., Fantozzi G., Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaaluminate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21/7 (2001), p. 907-17.

[ACL3] Chevalier J., De Aza A.H., Gremillard L., Zenati R., Fantozzi G., Slow crack growth in zirconia ceramics : from the single crystal to the composite, *Materials Engineering* 2001, Vol 12 n°2 p. 159-178.

[ACL4] Gremillard L., Chevalier J., Epicier T., Fantozzi G., Improving the durability of a biomedical grade zirconia ceramic by the addition of silica, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [2] p. 401-7 (2002).

[ACL5] Gremillard L., Chevalier J., Epicier T., Deville S., Fantozzi G., Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24/13 (2004), p. 3483-3489.

[ACL6] L. Gremillard, E. Saiz, J. Chevalier, A.P. Tomsia, Wetting and Strength in the Tin-Silver-Titanium/Sapphire System, *Zeitschrift fur Metallkunde* 95 (2004), p. 261-65.

[ACL7] J.F. Bartolome, I. Montero, M. Diaz, S. Lopez-Esteban, J.S. Moya, S. Deville, L. Gremillard, J. Chevalier, G. Fantozzi, Accelerated Aging in 3-mol %-Yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics sintered in reducing conditions, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 [12] (2004) p. 2282-5.

[ACL8] L. Gremillard, T. Epicier, J. Chevalier, G. Fantozzi, Effect of cooling rate on the location and chemistry of glassy phases in silica-doped 3Y-TZP ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25/13 (2005), p. 875-82.

[ACL9] S. Deville, L. Gremillard, J. Chevalier, G. Fantozzi, A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia, *J. Biomed. Mater. Res. B - Applied Biomaterials*, 72B/2 (2005), p. 239-45.

[ACL10] S. Deville, J. Chevalier, L. Gremillard, Atomic force microscopy study of the tetragonal to monoclinic transformation behavior of silica doped yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci. L.*, Vol. 40 (2005) p.3821-23.

[ACL11] S. Deville, J. Chevalier, L. Gremillard, Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia, *Biomaterials* 27 [10] (2006), p. 2186-2192.

[ACL12] L. Gremillard, R. Casadei, E. Saiz, A.P. Tomsia, Elaboration of self-coating alumina-based porous ceramics, *Journal of Materials Science* 41 (16), pp. 5200-5207 (2006), DOI: 10.1007/s10853-006-0430-z

[ACL13] E. Saiz, L. Gremillard, G. Menendez, P. Miranda, K. Gryn and A.P. Tomsia, Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds, *Materials Science and Engineering C*, 27 (2007), p. 546–550 DOI: 10.1016/j.msec.2006.05.038

[ACL14] L. Gremillard, E. Saiz, V.R. Radmilovic, A.P. Tomsia, Role of titanium on the reactive spreading of lead-free solders on alumina, *J. Mater. Res.* 21 [12], pp. 3222-3233 (2006).

[ACL15] J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville, Low temperature degradation of zirconia and its implication on biomedical implants, *Annual Review of Materials Research*, vol. 37, pp.1-32 (2007), doi: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250

[ACL16] M. Peroglio, L. Gremillard, J. Chevalier, L. Chazeau, C. Gauthier, T. Hamaide, Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27 pp. 2679-85 (2007), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.016.

[ACL17] L.A. Dombrovsky, H. Kamdem Tagne, D. Baillis, L. Gremillard, Near infrared radiative properties of porous zirconia ceramics, *Infrared Physics & Technology*, 51/1, pp. 44-53 (2007), doi: 10.1016/j.infrared.2006.11.003.

[ACL18] L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache-Assolant and A. Govin, Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments. *Acta Mater.* 55/10, pp.3305-13 (2007) doi: 10.1016/j.actamat.2007.01.029.

[ACL19] A.R. Boccaccini, Q.Z. Chen, L. Lefebvre, L. Gremillard, J. Chevalier, Sintering, crystallisation and biodegradation behaviour of Bioglass®-derived glass-ceramics, *Faraday Discussions* 136 (2007), pp. 27-44, doi: 10.1039/b616539g

[ACL20] M. Daraktchiev, R. Schaller, L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, G. Fantozzi, How do the grains slide in fine-grained zirconia polycrystals at high temperature?, *Applied Physics Letters* Vol. 91 n°12 (2007), 121904/1-121904/3 (DOI: 10.1063/1.2784210).

[ACL21] T. Rodriguez-Suarez, L.A. Diaz, S. Lopez-Esteban, C. Pecharroman, A. Esteban-Cubillo, L. Gremillard, R. Torrecillas, J.S. Moya. Epitaxial growth of tungsten nanoparticles on alumina and spinel surfaces. *Nanotechnology* vol. 19 n°21, 215605, 5p. (2008) doi:10.1088/0957-4484/19/21/215605

[ACL22] L. Lefebvre, L. Gremillard, J. Chevalier, R. Zenati, D. Bernache-Assolant. Sintering behaviour of 45S5 bioactive glass. *Acta Biomaterialia* vol.4, pp. 1894-1903 (2008) <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2008.05.019>

[ACL23] J. Chevalier, L. Gremillard. Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 29 pp. 1245-1255 (2009) (doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.025)

[ACL24] S. Lopez-Esteban, C.F. Gutierrez-Gonzalez, L. Gremillard, E. Saiz, A.P. Tomsia, Interfaces in graded coatings on titanium-based implants. *Journal of Biomedical Materials Research A* vol. 88A/4 pp. 1010-1021 (2009) (doi : 10.1002/jbm.a.31935)

Conférences invitées

[INV1] L. Gremillard, J. Chevalier, L. Sedel, Durability of structural ceramics for total hip replacement, BIND06, Kanpur (Inde), 8-11/12/2006.

[INV2] L. Gremillard, J. Chevalier, M. Quiquerez, M. Peroglio, L. Chazeau, C. Gauthier, T. Hamaide, *Improving the Mechanical Properties of Ceramic Bone Substitutes by Polymer Infiltration*, 32nd International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, FL., USA, 27/01-01/02/2008

[INV3] L. Gremillard, N. Louet, T. Epicier, J. Chevalier, G. Fantozzi, *Influence of the grain boundaries on the properties of silica doped zirconia*, Materials Science & Technology 2008 Conference and Exhibition, Pittsburgh, PA, USA, 05-09 octobre 2008

Chapitres d'ouvrages

[OS1] J. Chevalier, L. Gremillard, New trends in ceramics for orthopedics, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2008, Pages 1-8, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-008043152-9.02148-5>

[OS2] J. Chevalier et L. Gremillard, Zirconia ceramics, chapitre 11, in *Bioceramics and their clinical applications*, Edité par T. Kokubo. Woodhead Publishing Ltd, CRC Press, Boca Raton, USA, 2008.

Actes de conférences internationales

[ACTI1] Chevalier J., Gremillard L., Zenati R., Jorand Y., Olagnon C., Fantozzi G., Slow crack growth in zirconia ceramics with different microstructures, proceedings of *Fracture Mechanics Of Ceramics*, vol 13, Moscow, June 1999

[ACTI2] Gremillard L., Saiz E., Tomsia A.P., Wetting in the tin-silver-titanium/Sapphire system, proceedings of the *International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials*, Kurashiki, Japan, September 24-27, 2003, *Ceramics Transactions* vol. 146 (2004).

[ACTI3] Chevalier J, Olagnon C, Gremillard L, Fantozzi G. Crack propagation in TZP ceramics, *Proceedings of Science of Engineering Ceramics 2* (6-9 septembre 1998, Ozaka, Japon), Trans Tech Publications, *Key Engineering Materials*, vol.161-163, 1999, pp.563-8.

[ACTI4] Gremillard L., Bruneau A. C., Chevalier J., Epicier T., Fantozzi G., Influence of silica and alumina doping on the microstructure and the mechanical properties of zirconia ceramics used for joint prostheses applications, *Proceedings of ECERS VII part 3, Key Engineering Materials Vol 206-213 p. 1633-36.*

[ACTI5] L. Gremillard, S. Lopez-Esteban, R.E. Neuendorf, G. Menendez, E. Saiz, A. P. Tomsia, Development of porous ceramics for a new generation of implants, Proceedings of CIEC9, 5-7 septembre 2004, Bardonecchia, Italie.

[ACTI6] S. Deville, J. Chevalier, L. Gremillard, G. Fantozzi, Characterizing the aging degradation of zirconia: macroscopic to nanoscopic scale observations, Proceedings of CIEC9, 5-7 septembre 2004, Bardonecchia, Italie.

[ACTI7] M. Lombardi, L. Gremillard, L. Montanaro and J. Chevalier, Set-up of a gel casting procedure for producing porous components Proceedings of CIEC10, 3-6 septembre 2006, Swansea, Royaume Unis.

[ACTI8] L. Gremillard, J. Chevalier, L. Sedel, Durability of zirconia-based ceramics and composites for total hip replacement, Bioceramics vol. 20, Key Engineering Materials, 2007, vol. 361-363, 791-794.

[ACTI9] L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache-Assolant, A. Govin, Sintering behavior of bioglass® powders, Bioceramics vol. 20, Key Engineering Materials, 2007, vol. 361-363, pp. 265-268.

[ACTI10] M. Quiquerez, M. Peroglio, L. Gremillard, J. Chevalier, L. Chazeau, C. Gauthier, T. Hamaide, A. Bignon, Improvement of the Mechanical Properties of Calcium Phosphate Bone Substitutes by Polycaprolactone Infiltration, Bioceramics vol. 20, Key Engineering Materials, 2007, vol. 361-363, pp. 403-406.

[ACTI11] R. Maksoud, L. Lefebvre, L. Heinrich, L. Gremillard, J. Chevalier, D.J. Hartmann, Preliminary results of in vitro study of cell growth in a 45S5 bioactive glass as bone substitute using scanning electron and confocal microscopies, Bioceramics vol. 20, Key Engineering Materials, 2007, vol. 361-363, pp. 1111-1114.

Actes de conférences nationales

[ACTN1] Gremillard L., Chevalier J., Epicier T., Fantozzi G., Influence de la microstructure sur le vieillissement in Vivo de la Zircone utilisée en orthopédie, Actes du colloque Matériaux 2002, 21-25 octobre 2002, Tours, France :
http://www.ademe.fr/recherche/manifestations/materiaux_2002/Site/file/pdf/CM17004.PDF

[ACTN2] Chevalier J., Gremillard L., Fantozzi G., Propagation des fissures et durabilité des céramiques à usage orthopédique, Actes du colloque Matériaux 2002, 21-25 octobre 2002, Tours, France :
http://www.ademe.fr/recherche/manifestations/materiaux_2002/Site/file/pdf/CM17003.PDF

[ACTN3] L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache and A. Govin, Transformations structurales du verre bioactive 45S5 lors de traitements thermiques, Actes du colloque Matériaux 2006, 13-17 novembre 2006, Dijon, France.

[ACTN4] M. Peroglio Martynovitch, M. Russo-Mendoza, L. Chazeau, J. Chevalier, C. Gauthier, T. Hamaide, L. Gremillard, Composites organiques-inorganiques pour substitution osseuse, Actes du colloque Matériaux 2006, 13-17 novembre 2006, Dijon, France.

ANNEXE 2 : Bilan des recherches

Depuis le début de ma thèse, j'ai toujours cherché à travailler plutôt sur un matériau ou une application que sur une technique particulière. Ma recherche a concerné les céramiques à vocation biomédicale. Deux types principaux d'applications sont visés : les prothèses orthopédiques, et la substitution osseuse.

La première application occupe le plus clair de mon temps. Elle est centrée sur la zircone. Petit à petit, j'ai étudié ou étudierai tous les phénomènes de dégradation la concernant lors d'application orthopédique : la fissuration lente lors de ma thèse, le vieillissement lors de ma thèse et depuis mon entrée au CNRS, et depuis peu la dégradation en frottement et les phénomènes couplés. Cette étude m'a poussé à m'intéresser (plus théoriquement que pratiquement) aux phénomènes responsables des bonnes propriétés de la zircone avant dégradation : la stabilisation de la phase quadratique et le renforcement par transformation de phase. En effet, une grande partie de la dégradation est liée à une perte de stabilité ou à une efficacité insuffisante du renforcement.

La connaissance acquise sur la zircone me permet maintenant de travailler sur les composites alumine – zircone. En effet, les mêmes phénomènes de renforcement et de dégradation sont à l'œuvre, avec des cinétiques et des configurations différentes.

L'application de substitution osseuse est tout aussi intéressante. Malheureusement, aucun financement récurrent n'est venu garantir la pérennité de cette activité. Il est visible dans mon mémoire que la partie « substitution osseuse » est composée de plusieurs blocs plus ou moins indépendants, sur lesquels j'ai travaillé dans le cadre de divers contrats de recherche, et que j'ai essayé de lier entre eux pour introduire une cohérence à cette recherche. Et en effet, si dans ma tête la cohérence est là, elle est loin de s'être encore traduite dans les faits. Néanmoins, L'approche globale présentée ici est une réalité : du monolithe au composite. Il est certain pour moi que les substituts osseux composites ont un avenir brillant, du fait de leurs propriétés mécaniques exceptionnelles.

Néanmoins, cette approche présente des difficultés importantes, notamment à cause de la complexité supplémentaire du matériau qu'elle impose. Ceci joue par exemple sur la réponse du corps à la présence du composite, un point sur lequel nous avons travaillé et qui n'est pas mentionné ici.

Je souhaite fortement pouvoir continuer cette activité et la développer.

ANNEXE 4 : Bilan de l'enseignement.

Depuis mon recrutement, j'ai toujours cherché à enseigner quelques dizaines d'heures par an. J'interviens dans trois disciplines : caractérisation des matériaux, biomatériaux, et mathématiques. Ces trois disciplines peuvent paraître décorréelées, mais elles sont liées chacune à une facette importante de mes activités de recherche.

Caractérisation des matériaux

25h par an pendant 4 ans, soit 100h

Il s'agit de travaux pratiques de microscopie électronique à balayage (MEB) et de diffraction des rayons X (DRX) (25h par an), effectués avec les étudiants de 3^e année du département Science et Génie des Matériaux de l'INSA de Lyon. Si les TP MEB n'apportent pas grand-chose à ma recherche, les évolutions continues que j'essaie d'apporter aux TP DRX me permettent de me familiariser avec les techniques actuelles de diffraction (mesures de phénomènes cinétiques grâce aux détecteurs rapides: cristallisation d'un bioverre, ou transition θ - α dans l'alumine par exemple ; mesures de contraintes résiduelles ; mesures en incidence rasante appliquée au vieillissement de la zircone ; affinements de Rietvelt pour la mesure des paramètres de mailles lors de la cristallisation des bioverres ; etc...).

Biomatériaux

~10 à 15 h par an

Il s'agit cette fois de courts modules (entre 2 et 6 heures) consacrés aux biomatériaux, et plus spécialement aux biocéramiques, dispensés dans différentes formations : master *biomatériaux et reconstruction tissulaire* de la faculté de pharmacie de l'université Lyon 1, master *Biomécanique* de la faculté de médecine de Lyon 1, master international *Tissue Engineering* à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, 3^e année à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Paris, 3^e année au département Science et Génie des Matériaux de l'INSA de Lyon.

Cette série de cours, en perpétuelle évolution, me permet de garder une vue d'ensemble sur les biocéramiques et biomatériaux, et de rester au fait des progrès réalisés.

Mathématiques

60 à 100h par an pendant 7 ans, soit ~400h

Depuis 7 ans, je donne des travaux dirigés de mathématiques en première année du premier cycle à l'INSA. Les 4 dernières années, j'interviens dans la filière internationale Amerinsa, dont la moitié des étudiants viennent d'Amérique du sud. Outre le contact avec des étudiants ayant une « histoire » différente de celle des étudiants français, l'intérêt pédagogique réside dans la difficulté à encadrer un groupe avec un niveau en mathématiques et en français extrêmement hétérogène. L'intégration dans une équipe pédagogique prend alors toute son importance.

L'enseignement des mathématiques m'a principalement apporté deux choses :

- au quotidien, la rigueur du raisonnement mathématique doit être transposé à la recherche. En particulier l'enseignement de la logique et de la démonstration m'aide à construire les expériences nécessaires à démontrer ou infirmer mes théories.

- plus ponctuellement, j'ai utilisé certains des outils mathématiques enseignés pour la réalisation de logiciels ou de modèles décrits ou utilisés dans ce mémoire.