



N° d'ordre :...../2016

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

OUALID Zouaoui

THEME

Effet du Na_2O sur la synthèse du verre 52S4 par voie sol-gel

Soutenu le :/...../2016

Devant le jury composé de :

G. Tellouche	MCA Univ. de M'sila	Président
F-Z. Mezahi	MCB Univ. de M'sila	Rapporteur
H. Azzeddine	MCA Univ. de M'sila	Examineur
A. Mehroug.	MCB Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2016

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que grâce a lui ce travail a peu être réalisé.

Je tiens en premier à exprimer ma profonde et sincère gratitude envers Dr. Fatima Zohra Mezahi, maitre de conférences à l'université de M'sila d'avoir proposée, dirigée et suivie ce travail.

Je remercie également a Madame Tellouche Gamra, maitre de conférences à l'université de M'sila, pour avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma profonde gratitude a Madame Azzeddine Hiba, maitre de conférences à l'université de M'sila, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude a Monsieur Mehroug Abdelhafid, maitre de conférences à l'université de M'sila, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce mémoire.

Un grand remerciement aussi a mes parents, ma famille.

Je remercie ensuite tous les enseignants de département physique.

Je remercie mes amis surtout groupe physique de solide

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement et à l'impression de ce manuscrit.

Oualid Zouaoui

A decorative border made of stylized flowers and leaves surrounds the text. The border is composed of repeating floral motifs connected by flowing, vine-like lines. The flowers have five petals and a central circular detail. The leaves are elongated and pointed. The entire border is rendered in a simple line-art style.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes parents qui m'ont soutenus pour me permettre de réaliser tous mes objectifs et qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance et ma gratitude.

A mes frères, le seul ma sœur et notre bébé Mouna aríje et grande famille OUALID.

A tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à maintenant surtout les enseignants du département physique.

A tous mes amis Zian , Saad , Hocine, Kaidi, Meddah, Zafi, Issam et groupe physique solide.

Oualid Zouaoui

Sommaire

Introduction générale	1
PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I : Généralités sur les biomatériaux	3
1. Introduction	3
2. Domaines d'applications des biomatériaux	3
3. Définitions	4
3.1. Biomatériau	4
3.2. Biocompatibilité	4
3.3. Bioactivité	4
4. Classification des biomatériaux en fonction de l'interface formée avec les tissus	5
4.1. Biomatériaux inertes	5
4.2. Biomatériaux toxiques	5
4.3. Biomatériaux résorbables	5
4.4. Biomatériaux bioactifs	5
5. Différents biomatériaux	6
5.1. Matériaux d'origine naturelle	6
5.1.1. Greffes osseuses	6
a) Autogreffes	6
b) Allogreffes	6
c) Xénogreffes	7
5.2. Métaux et alliages métalliques	7
5.3. Polymères	8
5.4. Céramique	8
5.4.1. Céramiques bioactives	8
Chapitre II : Les verres bioactifs	11
1. Définition	11
2. Généralités sur le verre	11

2.1. Définition	11
2.2. Phénomène de transition vitreuse	12
2.3. Propriétés du verre	12
2.4. Composition de verre	13
2.5. Critères de formation des verres	15
3. Méthodes de synthèse du verre	16
3.1. Synthèse par voie fusion	16
3.2. Synthèse par voie sol-gel	17
4. Cinétique de formations des gels	22
4.1. Catalyses	22
4.2. Autres paramètres cinétiques	23

PARTIE 2: ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre III: Matériaux et méthodes expérimentales d'analyses utilisées	24
1. But du travail	24
2. Matériaux synthétisés et la méthode de synthèse sol-gel	24
3. Appareils et techniques de caractérisation	26
3.1. Appareils utilisés	26
3.2. Techniques de caractérisation utilisées	26
3.2.1. Analyses thermiques ATG-ATD	26
3.2.2. Diffraction des rayons X	27
3.2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge	28
Chapitre IV: Résultats et discussion	30
1. Introduction	30
2. Températures caractéristiques des produits synthétisés	30
3. Traitement thermique à 550°C	34
3.1. Caractérisation par diffraction RX	34
3.2. Analyse par spectrométrie IR	35
4. Traitement thermique à 900°C	40
4.1. Caractérisation par diffraction RX	40
4.2. Analyse par spectrométrie IR	41
5. Bilan des résultats	46
Conclusion générale	48
Références	49

Introduction générale

A cause des traumatismes ou de certaines pathologies, le squelette osseux peut subir des fractures ou des pertes de substance qui peuvent ainsi altérer une ou plusieurs fonctions du tissu osseux. Quand le défaut osseux est grand, l'auto-réparation devient très difficile et dès fois impossible. Cela a poussé les chirurgiens à remédier à ces problèmes par une reconstruction ou un remplacement du site osseux endommagé par des matériaux synthétiques qui doivent être biocompatibles et dotés de propriétés mécaniques similaires à celles de l'os afin d'éviter tout risque d'intolérance ou de rejet par l'organisme. Parmi les matériaux susceptibles d'être utilisés comme implants ou pour le comblement osseux en milieu biologique, on trouve les verres bioactifs.

Ces verres peuvent être synthétisés soit par voie fusion ou sol-gel. Cette dernière présente beaucoup d'avantages par rapport à la méthode classique : fusion. Mais malheureusement ; l'utilisation de certains précurseurs comme les carbonates conduit à l'obtention d'une vitrocéramique et pas un verre.

Pour cela, le travail de ce mémoire est consacré à l'étude d'un verre quaternaire SiO_2 -CaO- Na_2O - P_2O_5 synthétisé par la voie sol-gel. On va étudier l'effet du Na_2O sur l'obtention d'une phase vitreuse dans le 52S4 : 52 % SiO_2 et 4 % P_2O_5 . Le taux du CaO varie inversement avec le taux de Na_2O .

Le mémoire englobe deux parties distinctes : la partie théorique et la partie expérimentale.

La partie théorique est constituée de deux chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les biomatériaux. On a cité les différents domaines d'application de ces matériaux selon leur réaction quand ils sont implantés dans le corps humain. En plus, on a décrit les différents biomatériaux utilisés pour le comblement osseux .
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à décrire les verres bioactifs. Suite à des généralités sur les verres (définition et leurs structures), on a décrit les deux méthodes principales de synthèse : fusion et sol-gel.

La partie expérimentale englobe les techniques expérimentales utilisées et les résultats expérimentaux, elle est répartie en deux chapitres :

- ✓ Le troisième chapitre donne une description de la méthode de synthèse de verre bioactif par la sol-gel. Ainsi, on a décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés.
- ✓ Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'oxyde de sodium Na_2O sur la synthèse du verre 52S4 par voie sol-gel et sa cristallisation.

Enfin, une conclusion générale résume les plus importants résultats de ce travail.

PARTIE 1

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I
Généralités sur les
biomatériaux

Chapitre I: Généralités sur les biomatériaux

1. Introduction

Le vieillissement régulier de la population, le refus de l'homme d'accepter la douleur ou l'handicap entraînent la croissance exponentielle des besoins en biomatériaux dans tous les domaines de la santé. La préservation de l'intégrité corporelle et de l'autonomie des personnes est un enjeu majeur de chaque société. Pour cela, plusieurs axes de recherche se mettent au point pour concevoir et développer de nouveaux matériaux destinés à remplir des tâches, que le corps n'est plus capable d'assurer. Ces matériaux doivent, d'une part satisfaire à des caractéristiques physicochimiques appropriées au site d'implantation et à la fonction à remplir, et d'autre part à être biocompatibles [1].

Ces matériaux sont classés selon leurs nature (métaux, greffes d'origine biologique, céramiques,...), ses applications biomédicales (prothèses, revêtements prothétiques, comblements de défauts osseux,...) et leurs propriétés (stabilité à long terme de l'implant, dégradation contrôlée,...).

2. Domaines d'applications des biomatériaux

Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves ou victimes d'accidents. L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de suppléer les fonctions des organes lésés.

Actuellement, les biomatériaux représentent, au niveau international, un enjeu social considérable et un enjeu économique très important. De plus, avec l'augmentation de la durée de vie moyenne de l'homme, cela va continuer d'augmenter et d'obliger à l'élaboration de biomatériau avec une durée de vie plus importante (plus de 75% des prothèses ont une durée de vie de 15 ans seulement) [2]. La chirurgie réparatrice et celle de la suppléance fonctionnelle constituent les domaines d'applications les plus importants des biomatériaux cependant, il existe d'autres spécialités médicales que ont recours à l'emploi de matériaux appelés à être au contact de milieux [3].

D'une façon générale, ces matériaux sont utilisés dans divers tels que [4] :

- a- Ophtalmologie: lentilles et les implants.
- b- Odontologie- Stomatologie: les matériaux de comblement dentaire et osseux et la reconstruction maxillo-faciale.

- c- Chirurgie orthopédique: les prothèses articulaires (hanche, coude...) et la réparation de fractures (vis, plaques, ...).
- d- Cardiovasculaire: les valves cardiaques et le cœur artificiel.
- e- Urologie/ Néphrologie: les dialyseurs et le rein artificiel portable.
- f- Endocrinologie-Chronothérapie: le pancréas artificiel et les systèmes de libération contrôlée de médicaments.
- g- Chirurgie esthétique: matériaux et implants pour chirurgie esthétique.

3. Définitions

3.1. Biomatériau

Selon la définition du consensus de Chester (1991), un biomatériau est un matériau destiné à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps [5].

3.2. Biocompatibilité

La biocompatibilité est la capacité d'un biomatériau à remplir une fonction spécifique avec une réponse appropriée de l'hôte.

La biocompatibilité a longtemps été synonyme d'inertie du matériau, c'est-à-dire liée à l'absence de réponse de l'hôte et à l'absence de dégradation par l'hôte.

3.3. Bioactivité

La bioactivité est définie comme la propriété de créer des liens « chimiques » étroits au niveau de l'interface implant / tissu receveur. Elle dépend directement des propriétés physico-chimiques du matériau et elle s'oppose à la bioinertie (matériaux biocompatibles mais inertes). Dans le cas d'implants bioactifs, l'attache interfaciale est assurée par un ensemble de réactions physico-chimiques au niveau de l'interface implant / tissu receveur. Ce type d'attache est appelé « fixation bioactive ».

4. Classification des biomatériaux en fonction de l'interface formée avec les tissus

L'intégration d'un matériau de comblement osseux peut être corrélée aux différents phénomènes qui se produisent à l'interface tissu osseux/implant. En effet, aucun matériau implanté dans un organisme vivant n'est totalement inerte: une réponse des tissus vivants est toujours observée [1]. Ainsi, en fonction des différentes réponses observées, Larry Hench a proposé une classification des substituts osseux en quatre catégories [6].

4.1. Biommatériaux inertes

La réponse tissulaire à un implant inerte ou biologiquement inactif, est la formation d'une capsule fibreuse non-adhérente. Aucune réaction inflammatoire n'est observée, mais aucune liaison ne se développe entre les tissus osseux et l'implant. L'épaisseur de cette couche fibreuse protectrice dépend du type de biommatériau inerte, du lieu d'implantation ou encore des contraintes mécaniques. La fixation observée est morphologique car la matrice osseuse s'accroche aux irrégularités de surface du matériau. Cependant, à long terme, l'interface tissus osseux/implant finit par se détériorer dans la plupart des cas et une intervention chirurgicale est nécessaire pour retirer l'implant (problème rencontré pour les prothèses de hanches par exemple).

4.2. Biommatériaux toxiques

Le rejet de tissu vivant à la proximité du matériau suite à un procédé chimique, galvanique ou autre procédé. Par exemple les alliages contenant le cadmium, vanadium et autres éléments toxiques. Les aciers, les carbures et le méthylméthacrylate.

4.3. Biommatériaux résorbables

L'action des fluides biologiques ou des cellules sur ces matériaux induisent sa dégradation partielle ou complète en une série d'espèces chimiques qui peuvent être facilement assimilables par l'organisme, sans aucun danger; par exemple : Poly Glycolique Acide (PGA), Poly Lactique Acide (PLA), l'hydroxyapatite poreuse (HA) et le Beta- Phosphate Tri-Calcique (β -TCP).

4.4. Biommatériaux bioactifs

Les matériaux bioactifs permettent quant à eux l'obtention d'une interface tissu osseux/implant stable, appelée fixation bioactive. Quand un matériau bioactif est implanté dans le corps, une série de réactions biophysiques et biochimiques s'opère à l'interface tissus osseux/implant. Ces réactions aboutissent à la formation de liaisons chimiques fortes entre l'implant et le tissu osseux [7].

5. Différents biomatériaux

Il existe une grande diversité de biomatériaux que l'on peut classer en quatre grandes catégories suivant leur nature [5]:

- les biomatériaux d'origine naturelle,
- Les métaux et alliages métalliques,
- les biomatériaux à base de polymères de synthèse,
- les biomatériaux céramiques.

5.1. Matériaux d'origine naturelle

Les chercheurs utilisent également des matériaux d'origine naturelle afin de fabriquer des biomatériaux. Parmi tous ces matériaux, les plus courants sont : les greffes osseuses et les tissus biologiques (valves porcines, carotide de bœuf) [8].

5.1.1. Greffes osseuses

L'os est le meilleur substitut de comblement osseux. Il est le seul à présenter l'ensemble des propriétés requises pour une parfaite intégration du substitut osseux. Il existe différents types de greffes osseuses, qui peuvent être classées selon l'origine du greffon [9].

a) Autogreffes

L'autogreffe est une greffe où donneur et receveur sont la même personne. Le taux de réussite de ce type de greffe est maximal, étant donné que le complexe majeur d'histocompatibilité (CMH) du donneur et du receveur est le même. Aucune réaction immunitaire n'est déclenchée. Cependant, l'autogreffe implique la réalisation d'un second site opératoire et certains patients disposent d'un capital osseux insuffisant pour ce type de greffe.

b) Allogreffes

Les allogreffes sont les greffes les plus courantes. Elles concernent les cas où donneur et receveur font partie de la même espèce biologique mais, étant deux individus distincts, donneur et receveur possèdent des CMH différents. Dans ces cas, la greffe s'accompagne d'un traitement immunosuppresseur visant à prévenir le rejet de la greffe. Plus les CMH sont ressemblants, plus la greffe a des chances de réussite. Ces greffes sont régies par les lois bioéthiques de 1994 et impliquent le respect du corps humain (consentement et anonymat du donneur).

c) Xénogreffes

La xénogreffe désigne la transplantation d'un greffon où le donneur est d'une espèce biologique différente de celle du receveur. Le greffon subit préalablement une série de traitements afin d'éliminer toute trace d'agent infectieux.

Cependant, afin d'offrir une alternative à l'utilisation des greffes osseuses, de nouveaux biomatériaux de comblement osseux (synthétiques ou d'origine naturelle) sont mis au point et développés. Même si l'os reste le meilleur substitut osseux à de nombreux points de vue, ils permettent de limiter les risques inhérents aux greffes osseuses, tels que la transmission d'agents infectieux (virus, prions) et sont disponibles en quantité non limitée [6, 10].

5.2. Métaux et alliages métalliques

Ce sont en quelques sortes les «ancêtres» des biomatériaux puisque ce sont les premiers qui ont été utilisés pour faire des implants.

5.2.1. Les aciers inoxydables : l'intérêt de l'acier dans ce domaine réside dans ses excellentes propriétés mécaniques [11]. Ils sont largement utilisés en chirurgie orthopédique.

5.2.2. Les alliages cobalt – chrome : sont principalement utilisés dans le domaine des chirurgies cardiovasculaires, orthopédiques et l'implantation dentaire [12]. On les trouve également utilisés en implant dentaire, barre spinale et dans la reconstruction d'orbite oculaire. Les alliages les plus connus sont CoCrMoNi (Vitallium : Co, Cr : 28%, Mo : 6%, Ni : 2%), CoCrWNi et CoCrMo.

5.2.3. Les alliages à base de nickel : Le nickel est un métal facile à travailler, donc les alliages à base de nickel ont servi pour la fabrication de prothèses dentaires. Mais ces matériaux sont susceptibles d'être fissurés par corrosion, raison pour laquelle ils sont peu employés [13,14].

5.2.4. Les alliages à base de titane : Le titane et ses alliages sont de loin les biomatériaux métalliques les plus fréquemment utilisés, grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques.

Ils représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales.

5.2.5. Métaux nobles : A cette catégorie, on rattache le tantale, le palladium, le platine, l'or, l'argent, l'iridium et le niobium. La plus connue est l'utilisation de l'or en dentisterie.

Le coût élevé de ces matériaux rend leur utilisation de plus en plus rare.

5.3. Polymères

Les polymères s'intéressent aux propriétés des matériaux formés de longues molécules, assemblages en chaînes de dizaines de molécules peuvent être observées à l'état solide, liquide, en solution, Il existe de nombreux matériaux polymères utilisés dans les biomatériaux. Les deux grandes tendances pour l'usage de ces matériaux concernent [8]:

- **La recherche de polymères fonctionnels**

C'est des matériaux susceptibles d'avoir une fonction chimique à l'interface matériau-tissu vivant. C'est par exemple en fixant sur le polymère des particules ionisés permettant une meilleure reconstruction osseuse ou ligamentaire. Cette fonctionnalité peut aussi prendre source dans la modification de l'état de surface du polymère.

- **La recherche de polymères résorbables**

Tels que les copolymères d'acide lactique et glycolique utilisables en chirurgie orthopédique, qui sont utilisés dans les formes retard de médicaments.

5.4. Céramique

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente. Elles sont mises en forme à partir d'une poudre de granulométrie adaptée qui est agglomérée. Dans une deuxième étape la densification et la consolidation de cet agglomérat sont obtenues par un traitement thermique appelé frittage. Les matériaux les plus rencontrés sont l'alumine, la zircone, hydroxyapatite, phosphate tricalcique et les verres bioactifs. L'alumine et la zircone sont principalement utilisées dans les têtes de hanche et pour les implants dentaires.

5.4.1. Céramiques bioactives

Comme déjà présenté, le terme de matériaux bioactifs s'applique aux biomatériaux conçus pour engendrer ou moduler une activité biologique. Les deux principaux composés représentant cette famille sont l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) et les bioverres.

La famille des céramiques phosphocalciques regroupe de nombreux substituts osseux. On y trouve notamment l'hydroxyapatite (HA, de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ et de rapport molaire Ca/P = 1,67), le phosphate tri-calcique (TCP, de formule $Ca_3(PO_4)_2$, sous la forme α ou β et de rapport molaire Ca/P = 1,5) ou les céramiques biphasées (BCP, association de HA et β -TCP) [15,16].

Qu'elles soient d'origine biologique ou synthétique, les céramiques phosphocalciques peuvent être denses ou poreuses selon leur application. Ces dernières présentent alors deux types de porosité : une microporosité (inférieure à 10 μm), lieu des échanges chimiques et une macroporosité (supérieure à 100 μm), lieu des processus biologiques. De plus, les céramiques de phosphate de calcium sont ostéoconductrices, c'est-à-dire qu'elles servent de support à la repousse osseuse grâce à leur macroporosité. Elles peuvent être également biorésorbables, c'est-à-dire dégradées au travers de processus chimiques et cellulaires, favorisés par la microporosité. Enfin, ces biomatériaux n'induisent pas de réactions d'inflammations et ne présentent aucune toxicité [10].

Il existe deux types de tunnels perpendiculaires au plan (001). Les premiers sont centrés sur les axes ternaires de la structure et sont occupés par 4 ions Ca^{2+} (désignés par Ca1). Leur diamètre est d'environ 2 Å. Le second type de tunnel est centré sur les axes à symétrie hexagonale parallèles à l'axe c. Leur diamètre est compris entre 3 et 3,5 Å. Ils sont occupés par 2 ions OH^- (au centre) et par 6 ions Ca^{2+} (notés Ca2) [17]. La projection de la structure sur le plan (001) met en évidence la symétrie hexagonale de ces tunnels (Fig.I-1).

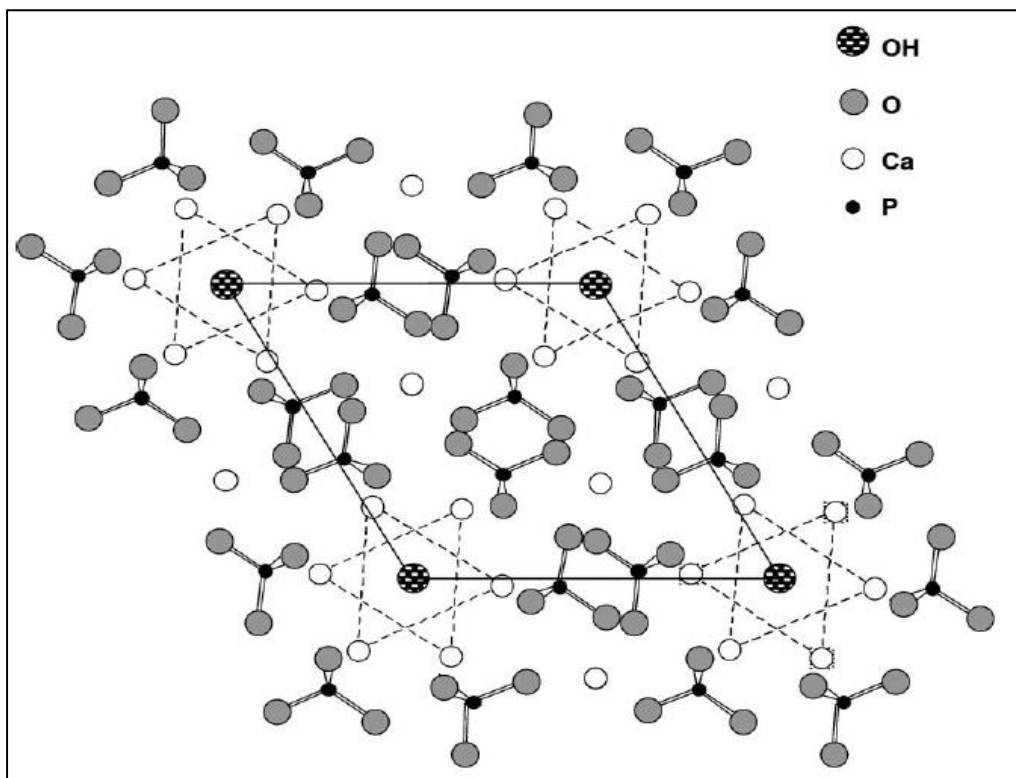


Figure I-1: Projection de la structure de l'HA dans le plan (001) [17].

Les tunnels revêtent une importance particulière dans le comportement physico-chimique de l'hydroxyapatite par leur aptitude à favoriser les échanges ioniques. En effet, les ions OH jouissent d'une grande mobilité et peuvent donc être facilement substitués, soit par des ions monovalents (Cl^- ou F^-), soit par des ions bivalents (CO_3^{2-}). Des substitutions sont également possibles sur les sites Ca^{2+} (Mg^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} ...) ainsi que sur les sites PO_4^{3-} (CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} ...) [18].

L'hydroxyapatite peut être d'origine synthétique, mais également biologique. Elle est alors obtenue par traitement thermique à haute température (pyrolyse puis céramisation à 1200- 1300°C) de structures biologiques phosphocalciques pré-existantes, comme le corail ou l'os. Ce traitement thermique détruit les éléments organiques et céramise la trame phosphocalcique [19].

Les bioverres sont constitués de divers oxydes (SiO_2 , CaO , P_2O_5 , ...) et possèdent d'excellentes propriétés de liaison aux tissus durs et mous. De faibles propriétés mécaniques, notamment une ténacité médiocre, empêchent cependant leur utilisation dans le cas de mise en charge importante, ce qui a orienté la recherche sur la mise au point de vitrocéramiques.

L'association verres - céramiques a permis de rehausser la tenue mécanique des matériaux et d'améliorer la bioactivité, mais les applications restent encore très limitées, notamment en raison des inflammations pouvant être engendrées par certains oxydes de constitution.

Chapitre II

Les verres bioactifs

Chapitre II : Les verres bioactifs

1. Définition

Les verres bioactifs ont été découverts par Hench en 1969 (Bioglass[®]) [20], tels que 45S5 bioverre[®] (% massique: $45\text{SiO}_2-24,5\text{CaO}-24,5\text{Na}_2\text{O}-6\text{P}_2\text{O}_5$) et d'autres compositions à base de silicate constituent un groupe important de minéraux, biomatériaux bioactifs qui ont été largement utilisés dans la médecine régénératrice, utilisés pour réparer les tissus durs dans une variété de craniofaciale, maxillo-faciale et applications parodontales [6]. Verre bioactif particulière, par exemple, est utilisé dans une variété de procédures dentaires [21]. Ils sont un sous-ensemble de matériaux bioactifs inorganiques, qui sont capables de réagir avec les fluides physiologiques pour former des liaisons tenaces à l'os à travers la formation de couches d'hydroxyapatite analogue à l'os et l'interaction biologique du collagène avec la surface du matériau.

2. Généralités sur le verre

2.1. Définition

Plusieurs définitions ont été proposées pour un verre depuis la première qui a été établie par Tamman et selon laquelle: « *Les matériaux solides et non cristallisés se trouvent à l'état vitreux* ». Alors que pour J. Zarzycki, pour définir un verre on a le choix entre : définition opérationnelle et structurale :

- *La définition opérationnelle*: "le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé". Cette courte définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

- *La définition structurale*: "le verre est un solide non cristallin ". Cette définition est générale car il existe des solides qui ne sont pas des verres comme par exemple les polymères et répondent à cette définition.

On remarque qu'aucune définition n'est pleinement satisfaisante. Pour cela, une définition plus précise a été donnée au verre: « un verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ».

2.2. Phénomène de transition vitreuse

D'un point de vue thermodynamique, le verre est obtenu à partir d'une phase liquide surfondue solidifiée à la température de transition vitreuse, T_g . A priori, pour des températures inférieures à la température de fusion T_f , l'état le plus stable thermodynamiquement correspond à l'état cristallisé. À T_f , on observe alors une variation ainsi qu'un changement de pente de l'enthalpie H (cette pente est beaucoup plus faible pour un solide que pour un liquide). Mais si, lors du refroidissement du liquide, la viscosité est trop importante ou le refroidissement très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est alors obtenu. Aucune discontinuité de l'enthalpie H n'est alors observée à T_f et sa pente reste inchangée (Fig.II-1). En poursuivant le refroidissement, la viscosité du liquide augmente rapidement et le liquide surfondu devient quasiment solide. Lorsque la viscosité atteint 10^{13} poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et on observe un changement de pente de l'enthalpie (la pente devient la même que pour celle du composé cristallisé) [22].

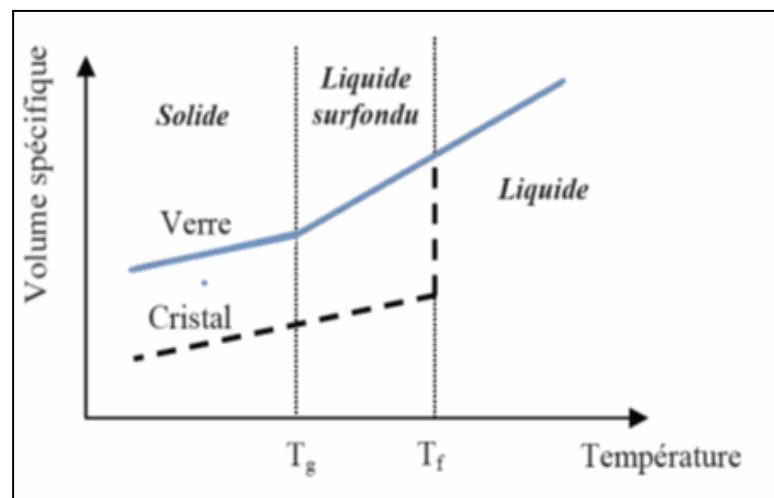


Figure II-1: Phénomène de transition vitreuse.

2.3. Propriétés du verre

Le verre est un solide amorphe présentant le phénomène de transition vitreuse [22]. L'état physique correspondant est appelé état vitreux. De ce fait, le verre présente un désordre structural important. Sa structure microscopique est telle qu'il n'existe aucun ordre à grande distance dans un verre. Il peut

même être vu comme un "réseau" tridimensionnel, semblable à celui d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé.

Exemple : verre de silice SiO_2

La figure II-2 représente la structure de la silice (SiO_2) cristalline (sous sa forme cristobalite) et celle de la silice vitreuse. Dans ces deux cas, chaque atome de silicium est lié avec quatre atomes d'oxygène et forme ainsi des tétraèdres SiO_4 . Dans la silice cristalline, le réseau du verre est constitué d'un arrangement régulier des tétraèdres SiO_4 joints par les sommets. Le réseau de la silice vitreuse est formé par les mêmes tétraèdres SiO_4 joints par les sommets, mais cette fois organisés de manière anarchique [22].

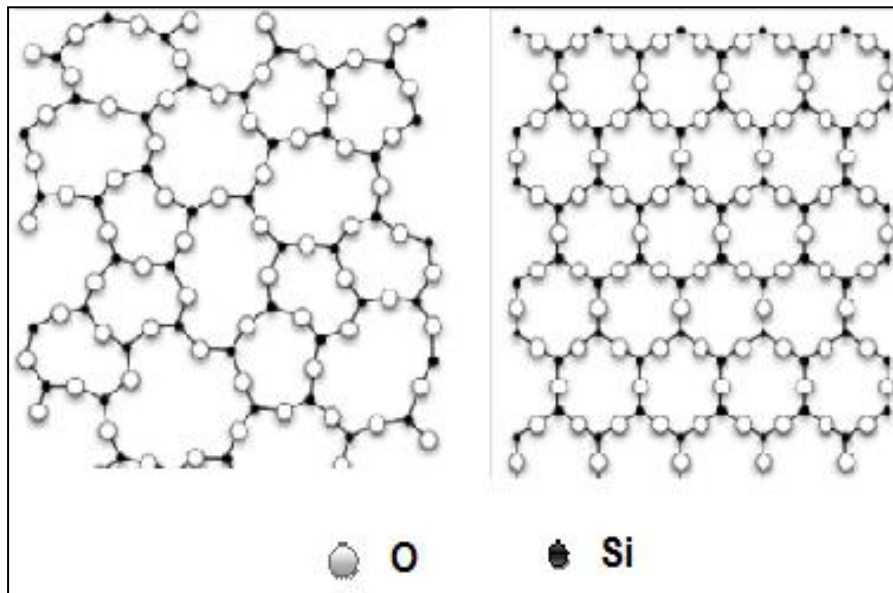


Figure II-2: Représentation 2D des réseaux de silice cristalline et vitreuse [23].

2.4. Composition de verre

Généralement le verre se compose de différents oxydes:

2.4.1. Formateurs de verre (de réseau)

Ce sont des liquides pouvant être tellement surfondus qu'ils ne cristallisent pas. Ils ont souvent une viscosité grande dès la température de fusion.

a) Éléments formateurs

Ils sont peu nombreux, et appartiennent surtout aux groupes V et VI de la classification périodique.

b) Composés formateurs

- SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 : formation directe de réseau.
- As_2O_3 , Sb_2O_3 : formation de réseau en cas de refroidissement rapide.
- TeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , V_2O_3 : formateurs de réseau s'ils sont mélangés.

2.4.2. Modificateurs de réseau

Par exemple dans un verre de silice, lorsqu'on ajoute à SiO_2 un oxyde non-formateur (CaO , Na_2O ,... etc.), les O supplémentaires participent au réseau et cassent chacun une liaison Si-O-Si. L'O supplémentaire se fixe alors sur un des Si libre et forme SiO^- . Les deux charges négatives créées sont compensées par le cation Ca^{2+} , et le réseau est alors plus lâche (Fig. II-3).

Il existe alors deux types d'O :

- O lié à deux Si (*O pontant*).
- O lié à un Si (*O non-pontant*).

Notant qu'un ion sodium associé à un oxygène non pontant est plus mobile qu'un ion Ca^{+2} associé à deux oxygènes non pontant assurant la neutralité électrique.

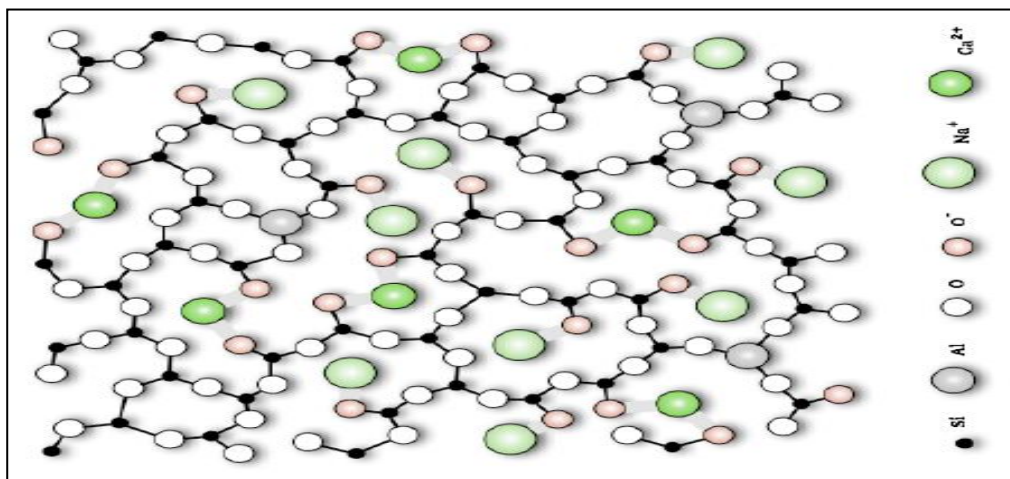


Figure II-3: Réseau d'un aluminosilicate en présence des oxydes modificateurs CaO et Na_2O [23].

Remarque

Certains oxydes peuvent fonctionner suivant les compositions dans lesquelles ils entrent soit comme formateurs, soit comme modificateurs, on les appelle alors oxydes intermédiaires.

Tableau II-1 regroupe les différents oxydes formateurs, les oxydes modificateurs et les oxydes intermédiaires.

Tableau II-1: Classification des principaux oxydes [22].

Oxydes Formateurs	Oxydes Intermédiaires	Oxydes modificateurs
SiO_2	Al_2O	Li_2O
GeO_2	PbO	Na_2O
B_2O_3	ZnO	K_2O
As_2O_3	CdO	CaO
As_2O_5	TiO_2	BaO
V_2O_5		
P_2O_5		

2.5. Critères de formation des verres

Pour la formation d'un verre, Goldsmith a mis un critère qui était insuffisant. Zachariasian a repris le problème. Il a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à un ensemble de règles.

2.5.1. Critère de Goldsmith :

A_mO_n est un oxyde formateur si le rapport du rayon de A sur celui de O est compris entre 0,2 et 0,4. Donc, une cavité octaédrique est pré-requise pour la formation d'un verre. [24]

2.5.2. Critère Zachariasen:

Selon Zachariasen, pour un oxyde donné $A_M O_N$ pour former un solide vitreux, il doit répondre aux critères suivants [25] :

- (1) l'oxygène doit être lié à pas plus de deux atomes de A,
- (2) le nombre de coordination de l'oxygène à propos de A devrait être faible, de l'ordre de 3 ou 4,

- (3) les polyèdres de cations doit partager les coins seulement,
- (4) au moins trois coins doit être partagée.

3. Méthodes de synthèse du verre

Différentes méthodes existent pour synthétiser un verre, on va décrire les plus importantes : la synthèse par voie fusion et par voie sol-gel.

3.1. Synthèse par voie fusion

La méthode classique de synthèse des verres est la fusion à haute température. Dans le cas des verres bioactifs, un mélange d'oxydes, avec SiO_2/P_2O_5 comme formateurs de réseau et CaO/Na_2O comme modificateurs de réseau, est fondu à des températures comprises entre 1000 et 1400°C. Si la vitesse de refroidissement est suffisamment élevée, la cristallisation pourra être totalement évitée. La viscosité du liquide croît progressivement au fur et à mesure que la température baisse. On appelle dans ce cas le liquide qui s'est figé sans cristalliser « un verre » ou on dit qu'il est passé à l'état vitreux.

Larry Hench a commencé par étudier le diagramme ternaire SiO_2 - CaO - Na_2O dans lequel il a ajouté systématiquement 6% en masse de P_2O_5 [26]. Cependant, la bioactivité n'a été observée que pour certaines compositions, ce qui limite les variations de proportions en SiO_2 , CaO et Na_2O . Il a ainsi été possible de distinguer 4 zones sur le diagramme ternaire SiO_2 - CaO - Na_2O , qui présentent des propriétés différentes (fig. II-4) [6].

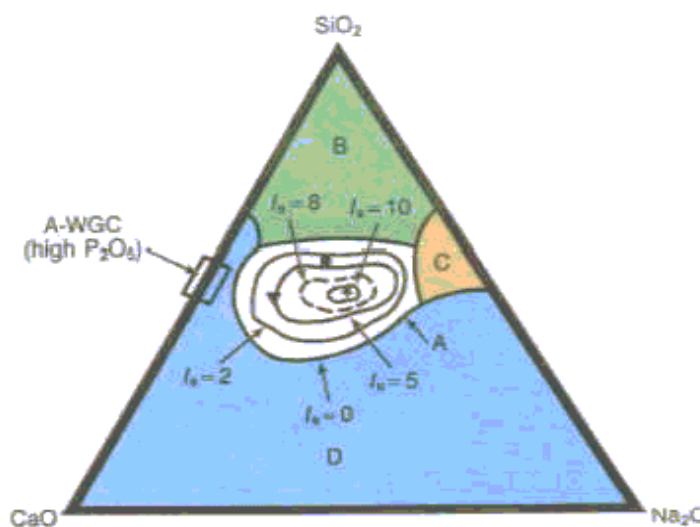


Figure II- 4 : Diagramme ternaire du système SiO_2 - CaO - Na_2O avec 6 % en masse de P_2O_5 [6].

La zone A est la zone de bioactivité; des liaisons chimiques à l'interface verre/os sont créées en moins de 30 jours. Les verres dont les compositions appartiennent à la zone B sont inertes; leur réactivité est trop faible et aucune liaison ne se forme entre l'os et le verre. La zone C c'est la zone de résorbabilité; les verres se dissolvent au contact des fluides biologiques. Enfin, il n'est pas possible de préparer des verres avec compositions appartenant à la zone D.

Ce diagramme ternaire, appelé communément triangle de Hench, met donc en évidence trois caractéristiques que doivent posséder les verres du système SiO_2 -CaO- Na_2O pour être bioactifs :

- ✓ la proportion en SiO_2 doit être comprise entre 40 et 60 % en masse ;
- ✓ les proportions en CaO et Na_2O doivent être importantes ;
- ✓ le rapport CaO/ P_2O_5 doit être supérieur à 4 (en % massique).

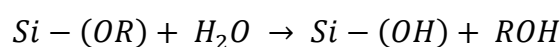
3.2. Synthèse par voie sol-gel

3.2.1. Historique et principe

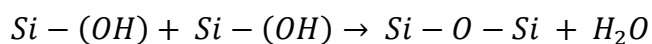
La première polymérisation sol-gel est réalisée par M. Ebelmen [27-28] qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». La technique de la polymérisation sol-gel ne sera reprise industriellement qu'en 1939, par la firme allemande Schott Glaswerke, afin de recouvrir par trempage des récipients en verre. L'industrie s'intéresse alors à la réalisation de couches minces par voie sol-gel ce qui permet d'éviter le problème des fissurations observées lors du séchage de gels plus denses.

Le principe de cette « chimie douce » repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour organiser des réseaux d'oxydes amorphes qui peuvent être à leur tour traités thermiquement afin d'obtenir un verre stabilisé [29].

L'hydrolyse, étape d'initiation, qui permet de former les entités réactives Si-OH.



La condensation, étape de propagation, où les groupements Si-OH se transforment en oxygènes pontants. Deux réactions sont possibles pour l'étape de condensation.



Ces réactions de polymérisation conduisent à la formation d'espèces de plus en plus condensées, qui forment un sol, puis un gel, d'où le nom de procédé sol-gel. Le séchage et la densification de ces gels, par traitements thermiques, permettent d'obtenir un verre aux caractéristiques semblables à celles d'un verre classique. Ce n'est qu'au début des années 90, que le procédé sol-gel a été appliqué à la synthèse de verres bioactifs comme voie alternative et complémentaire à la méthode classique de fusion [30]. Le premier verre bioactif par voie sol-gel a été obtenu dans le système SiO_2 -CaO- P_2O_5 et par la suite, des compositions bioactives très variées ont été synthétisées [31,6]. Dans tous les cas, la synthèse des verres est effectuée par hydrolyse et condensation des précurseurs chimiques, dont les plus courants sont: le TEOS (tétraéthoxysilane, $Si-(OC_2H_5)_4$), le TEP (triéthylphosphate, $(O=P-OC_2H_5)_3$) ou encore les nitrates ou carbonates de calcium [32].

3.2.2. Etapes réactionnelles

a. Le sol

Dans le cas d'un verre bioactif, le sol est constitué d'un volume de solvant dans lequel on va dissoudre les formateurs et les modificateurs de réseau sol-gel qui sont souvent respectivement des alcoolates et des sels cristallins.

Dans le cas d'un verre de silice, la formation du réseau amorphe est assurée par un alcoolate de silicium auquel il faudra ajouter un agent catalyseur. La réaction d'hydrolyse résultante assure la création des groupements $Si(OR)_x(OH)_{4-x}$. Ces groupements se condensent ensuite en liaisons Si-O-Si plus ou moins longues avec l'avancement de la réaction dans le temps. Le gel est alors en cours de formation.

A partir du sol (fig. II-5), il est possible :

- de former un gel, qui après séchage et stabilisation, se transformera en monolithe directement implantable [33],
- de déposer le gel sur un substrat quelconque qui en séchant s'affinera en un film dense [34],
- de faire gélifier le sol à l'intérieur d'un substrat poreux qui une fois sec donnera un macroporeux si le substrat est éliminé ou bien un composite à porosité contrôlée si le substrat est conservé.

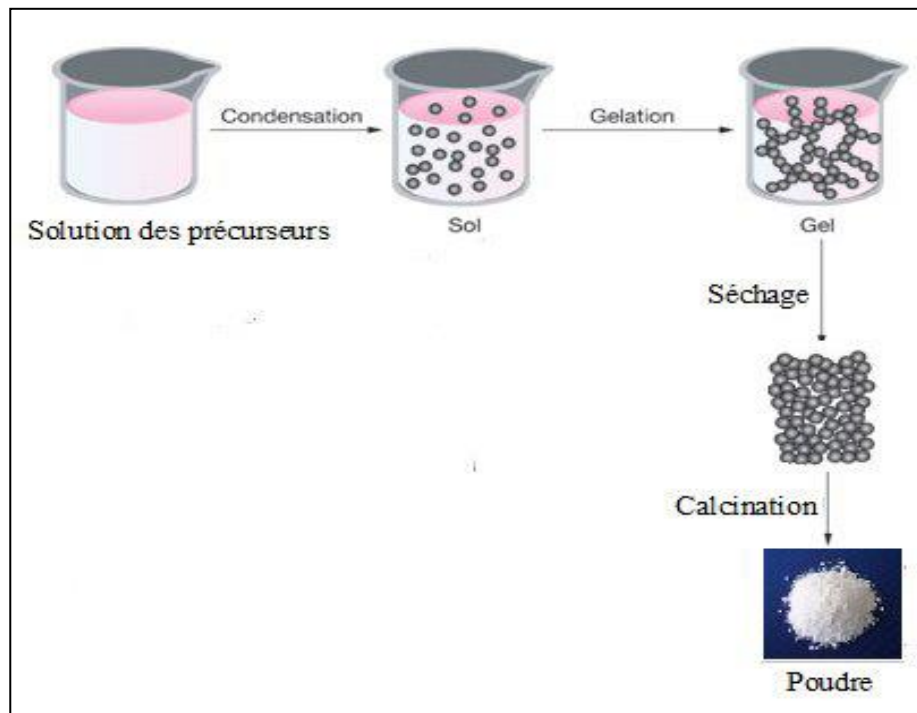


Figure II-5: Procédé sol-gel.

b. Le gel

Un gel est constitué d'un réseau tridimensionnel d'oxydes gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [29].

Une fois les réactions d'hydrolyse et de condensation amorcées dans le sol, celui-ci vieillit progressivement. Ce vieillissement est dû à l'augmentation progressive de la taille des condensats siliceux qui se traduit par une augmentation de la viscosité du sol. Le point de gel est atteint lorsque des macromolécules se forment et se touchent entre elles, ce qui donne un aspect solide au gel.

Lorsque le gel vieillit, des réactions de condensation se produisent encore à l'intérieur de celui-ci. Elles conduisent à une contraction macroscopique du gel et à un rétrécissement de ses porosités. Celui-ci, nommé *synérèse* du gel, conduit alors à une expulsion du solvant.

c. Le séchage

Une fois sa synérèse achevée, le gel peut être séché. L'eau ainsi que les solvants organiques sont évaporés. Pour effectuer rapidement cette opération, le gel peut être placé dans une étuve, à 130°C [35].

Notant que la vitesse de séchage ainsi que les différentes conditions environnementales, comme le taux de vapeurs saturantes des solvants utilisés, influencent fortement la stabilité mécanique des gels secs obtenus. Un séchage rapide impliquera un grand flux de matière passant au travers des pores déjà rétrécis par la synérèse, d'où une dégradation de ceux-ci impliquant de nombreuses fractures.

Le séchage à l'air ambiant, lent, limitera la dégradation des porosités et donnera un monolithe dense connu sous le nom de xérogel.

d. La thermolyse

En chauffant le gel [29] à des températures moyennes, entre 500 et 1000°C suivant les auteurs, il subit d'autres modifications qui conduisent à une stabilisation du gel en un verre. Avec l'augmentation de la température, la diffusion des ions est accrue et les derniers dépôts gazeux se produisent. La dilatation du matériau augmente, elle aussi, avec la température. Si des fissurations microscopiques existent, elles vont alors devenir macroscopiques lors du traitement thermique ce qui a souvent pour conséquence de fracturer l'échantillon en fragments millimétriques.

3.2.3. Formateurs de réseau vitreux sol-gel

1) Le silicium

De nombreux auteurs introduisent le silicium sous forme de TétrahydroxyorthoSilicate (TEOS) [36-37]. A. Martinez et al. Montrent que l'utilisation du TEOS permet d'obtenir des verres [38] bioactifs par immersion dans du fluide physiologique simulé. Moins fréquemment, le TétrahydroxyorthoSilicate ou TMOS [39] est utilisé comme précurseur.

La faculté intéressante des alcoolates métalliques est de pouvoir s'hydrolyser facilement en présence d'eau, par des réactions thermodynamiquement favorables. Le TEOS possède quatre groupements éthanolate substituant le silicium. Entre un et quatre de ces groupements peuvent donc être hydrolysés, en fonction de l'avancement de la réaction. Ces réactions conduisent donc à la formation de molécules de $\text{Si}(\text{OH})_4$ plus ou moins substituées qui deviennent les briques d'un gel de silice. La condensation de

ces briques en un gel amorphe est également possible. Cependant, la cinétique de toutes ces réactions en l'absence de catalyseur est longue, atteignant plus de 1000 heures pour le TEOS [40].

La réaction peut être accélérée par l'usage d'un catalyseur. Il peut être de nature acide ou basique.

2) Le phosphore

En plus d'être un formateur de réseau vitreux, le phosphore est un élément fondamental pour l'activité biologique de l'implant et un composant majoritaire de l'os avec le calcium.

L'oxyde de phosphore P_2O_5 est un élément formateur de réseau vitreux avec le silicium dans le cas de mélange de ces deux oxydes ou de dopage d'une composition.

La grande majorité des auteurs emploient couramment le TriEthylPhosphate (TEP) et plus rarement l'acide phosphorique [41].

3.2.4. Modificateurs de réseau

1. Le sodium

Le sodium est comme l'ont montré I. Lebecq et al. [42], un élément indispensable à une bonne bioactivité des verres.

L'ajout d'un oxyde de sodium provoque également la rupture d'une liaison Si-O et l'apparition d'un oxygène non-pontant. Cela a pour conséquence de fragiliser le réseau et d'augmenter sa solubilité dans les milieux aqueux.

Dans un procédé sol-gel, le sodium peut être introduit par plusieurs catégories de précurseurs. On peut utiliser soit le nitrate de sodium ($NaNO_3$) ou le carbonate de sodium (Na_2CO_3) comme précurseurs minéraux ; soit l'acétate de sodium comme précurseur organique.

2. Le calcium

Le calcium est un élément essentiel des verres : il est employé depuis le moyen-âge comme stabilisateur de réseau. Il introduit des oxygènes non pontants mais il est réticulant grâce à sa double charge positive, ce qui a pour conséquence une stabilisation du verre. Celui-ci sera alors plus résistant aux attaques chimiques comme, par exemple, une dissolution par l'eau. Le calcium peut être introduit par plusieurs catégories de précurseurs. On peut utiliser soit les nitrates ou les carbonates de calcium comme précurseurs minéraux ; soit l'acétate de calcium comme précurseurs organiques .

4. Cinétique de formations des gels

4.1. Catalyses

Les catalyseurs communément rencontrés en synthèse sol-gel sont des acides forts, des bases fortes ou encore le cas particulier de l'acide acétique.

Le tableau II-2 donne les temps de gélification du TEOS en fonction du catalyseur [43].

Tableau II-2 : Temps de gélification du TEOS en fonction du catalyseur.

Catalyseur	Mole d'acide ou de base par mole de TEOS	pH initial	Temps de gélification (heures)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	0,05	92
HNO ₃	0,05	0,05	100
H ₂ SO ₄	0,05	0,05	106
CH ₃ COOH	0,05	3,70	72
NH ₄ OH	0,05	9,95	107
Sans catalyseur	-	5,00	1000

4.1.1. Acides

L'usage d'acides forts comme agents d'hydrolyse de l'alcoolate de silicium est régulièrement cité [44]. Ce sont les protons qui activent la réaction.

L'addition d'acide acétique comme catalyseur dans le sol raccourcit le temps de gélification du TEOS. La cinétique de gélification devient rapide, de même ordre que celle observée avec les acides forts (voir tableau II-2). C'est la fonction d'hydroxyle qui intervient dans le mécanisme et augmente la vitesse de réaction.

4.1.2. Catalyse basique

La catalyse par les acides forts ne permet pas toujours d'obtenir un verre dans le cas de composition supérieure au ternaire. La catalyse basique constitue une alternative.

4.2. Autres paramètres cinétiques

Hormis le choix du catalyseur, d'autres paramètres peuvent influencer les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces paramètres sont :

- le pH (nature du catalyseur),
- l'apport d'eau,
- la température,
- la concentration en ions et alcoolates dans le milieu,
- le solvant.

PARTIE 2

ETUDE

EXPERIMENTALE

Chapitre III
Matériaux et
méthodes
expérimentales

Chapitre III: Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales

1. But du travail

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du Na_2O sur la synthèse du verre quaternaire 52S4 par voie sol gel (noté 52S4SSG). Des concentrations massiques de Na_2O (8%, 11%, 14 % et 17%) ont été ajoutés au 52 % SiO_2 et 4 % P_2O_5 (% massique). Le reste est complété par l'ajout du CaO (44%- % Na_2O).

La composition élémentaire et le taux des produits de synthèse jouent un rôle très important pour l'obtention d'un verre. Pour l'étude des produits synthétisés et traités à des températures différentes ; plusieurs techniques ont été utilisées. L'analyse thermique ATG-DSC a été utilisée pour déterminer les températures caractéristiques des verres synthétisés. Alors que la diffraction des rayons X (DRX) a été employée pour confirmer l'aspect vitreux des verres étudiés et traités à des $T < T_c$ et déterminer les phases cristallines formées au cours du traitement thermique à $T > T_c$. Bien que la spectrométrie IR (FTIR) a été utilisée pour compléter l'étude par DRX et connaître les différentes liaisons présentes dans les verres synthétisés et traités à des températures différentes.

2. Matériaux synthétisés et la méthode de synthèse sol-gel

Le tableau III-1 montre les différentes compositions synthétisées. On observe bien que le taux de silicium et le phosphore sont fixes (52% SiO_2 et 4% P_2O_5), alors que le taux du calcium et du sodium varie, noté 52S4SG-XNa (X représente le taux massique du Na_2O).

Tableau III-1 : Pourcentage massique de verres synthétisés.

	SiO_2	CaO	Na_2O	P_2O_5
52S4SG_8Na	52%	36%	8%	4%
52S4SG_11Na	52%	33%	11%	4%
52S4SG_14Na	52%	30%	14%	4%
52S4SG_17Na	52%	27%	17%	4%

Ces verres sont synthétisés par voie sol-gel qui présente des avantages par rapport à la voie traditionnelle (fusion). Ces avantages sont [45,46]:

- faible coût énergétique, les gels peuvent être vitrifiés et frittés à plus basse température,
- mise en œuvre simplifiée, la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées: couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs,
- des matériaux sur mesure, le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée,
- une grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

La méthode utilisée pour la synthèse des verres bioactifs par voie sol-gel est une voie inorganique, elle se base sur deux phénomènes: l'hydrolyse et la polycondensation des quantités stœchiométriques des précurseurs: Tétrahydroxyorthosilicate ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: TEOS), triéthylphosphate ($\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$: TEP), carbonate de calcium (CaCO_3) et carbonate de sodium (Na_2CO_3).

Pour hydrolyser le TEOS et le TEP, on a utilisé l'acide acétique (2N) en fixant le rapport $V(\text{acide (2N)}) = 8(V(\text{TEOS}) + V(\text{TEP}))$.

La synthèse s'est effectuée sous agitation magnétique. On a introduit tout d'abord l'acide dans le bécher en téflon. Ensuite, on a ajouté en ordre le TEOS, TEP, CaCO_3 et Na_2CO_3 . On attend une heure après l'ajout de chaque produit. Quand on a arrêté l'agitation, on a fermé le bécher par le couvercle non troué.

On a laissé les solutions dans les béchers pendant 6 jours à la température ambiante pour la polymérisation du gel. Pour activer la polymérisation du gel; on a mis les béchers dans l'étuve réglée à 70°C pendant 3 jours. Enfin, on a séché les gels dans l'étuve réglée à 150°C pendant 3 jours en changeant les couvercle par un couvercle troué de 1 mm.

Après le séchage à 150°C , le gel transparent s'est transformé en produit blanc. Ce dernier est caractérisé par deux aspects différents: un aspect très dense sous forme d'un amas solide au milieu entouré par des fibres très facile à écraser.

Le produit séché est broyé et tamisé pour obtenir une granulométrie entre 40 et $63 \mu\text{m}$.

3. Appareils et techniques de caractérisation

3.1. Appareils utilisés

3.1.1. Tamiseur

Les poudres broyées ont été tamisées pour avoir une granulométrie précise. On a utilisé un tamiseur mécanique et des tamis ayant différents diamètres d'ouverture.

3.1.2. Fours et étuves

- Etuve réglée à 70°C puis à 150°C.
- Fours programmables pour recuit jusqu'à 1400°C.

3.2. Techniques de caractérisation utilisées

Plusieurs techniques ont été employées dans ce travail selon le but recherché.

3.2.1. Analyses thermiques ATG-ATD

L'analyse thermique recouvre l'ensemble des méthodes mesurant les variations des propriétés physiques ou chimiques d'un matériau en fonction de la température ou en fonction du temps à température constante [47].

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode analytique au cours de laquelle on mesure la différence de température entre le matériau à étudier et une référence n'évoluant pas dans le domaine de température étudié [48]. Cette méthode permet la mesure des températures de phénomènes caractéristiques et fournit des informations qualitatives sur les chaleurs associées à ces transformations. Dans ce travail, l'analyse thermique permet notamment de déterminer les températures caractéristiques des verres : la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_c ou encore la température de fusion T_f .

L'analyse thermogravimétrique (TG) permet quant à elle l'étude des phénomènes thermiques qui se produisent avec une variation de la masse de l'échantillon [49]. Le principe sur lequel repose cette méthode est donc la mesure en continu de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la

température ou en fonction du temps à température constante. La thermogravimétrie est le plus souvent utilisée en couplage avec l'analyse thermique différentielle.

Les analyses thermiques ont été effectuées sous air dans des creusets en alumine avec une vitesse de rampe de 5°C/min à l'aide de l'appareil: LABSYS evo TG DTA DSC + 1600.

3.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation physicochimique qui permet de rendre compte de l'organisation de la matière. Elle est très largement utilisée pour la caractérisation des solides cristallisés, bien que des études par DRX soient menées sur des produits amorphes. Cette technique permet de remonter à des informations sur la structure des composés cristallisés comme le groupe d'espace, les paramètres de maille, la taille et la forme des cristallites mais aussi les positions des atomes dans la maille.

Un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsqu'il entre en collision avec un matériau cristallin, il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par l'équation (fig. III-1):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d_{hkl} : représente la distance entre deux plans réticulaires (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la famille de plan.

Les diagrammes RX ont été obtenus via le diffractomètre de rayons X de type X'Pert Pro PanAnalytical (45 KV, 40 mA) à l'ambiante fonctionnant avec la longueur d'onde $K_{\alpha}C_{u}$ ($\lambda=1.54056$). Il est équipé d'une base de données cristallographique actualisée (ICDD-PDF) qui permet de faire le dépouillement des spectres. La DRX nous a permis de vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés ainsi que de déterminer les phases formées après la cristallisation des verres.

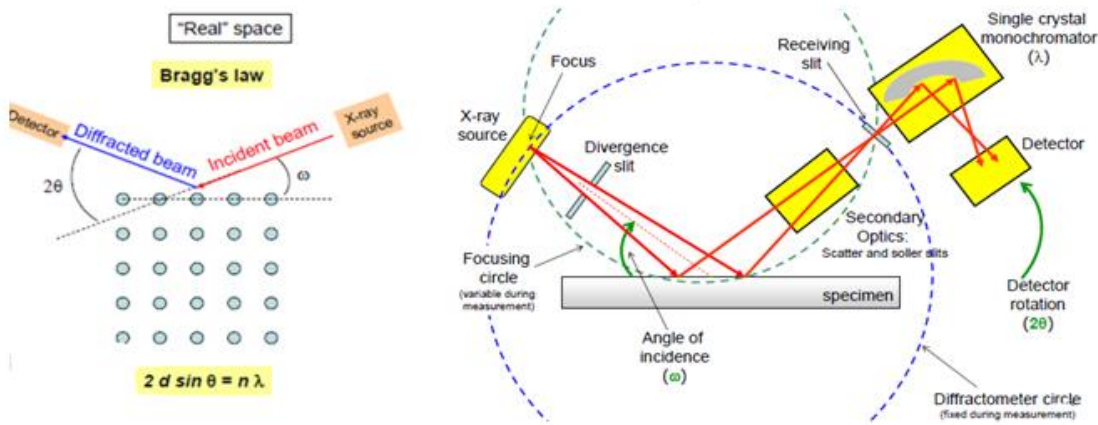


Figure III-1: Schéma d'un diffractomètre de RX.

3.2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie de l'infrarouge sert à mettre en évidence l'effet des vibrations des niveaux d'énergies. Cette technique permet l'analyse et l'identification des molécules complexes par leur signature d'absorption dans l'infrarouge. Dans cette technique, l'énergie incidente dans l'infrarouge fait vibrer les liaisons covalentes entre les atomes et les molécules. Puisque les liaisons entre les atomes de différentes masses ont des différentes forces de liaison.

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique par les modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires présentes dans un matériau. Cette modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques. La vibration d'une liaison dans un matériau présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde d'après l'expression :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{u}{f}}$$

Avec :

c : vitesse de la lumière dans le vide.

u: Masse réduite des vibreurs.

f : constante de force de la liaison.

Les bandes de vibration du verre sont ainsi généralement attribuées en fonction des unités structurales existant dans le cristal présentant les mêmes entités. En s'appuyant sur la similarité entre l'origine des modes vibrationnels dans les verres et les cristaux, le spectre IR d'un verre peut être reproduit de façon satisfaisante en utilisant les fréquences et les intensités des bandes des cristaux. Les spectres des verres et des cristaux voisins correspondants sont généralement similaires avec un élargissement systématique des bandes pour le système vitreux. Habituellement, l'analyse en spectroscopie infrarouge se fait en mode de transmission. Les spectres de transmission ont été effectués à l'aide d'un spectromètre de type Shimadzu FT/IR-460 ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). Les produits analysés ont été préparés sous forme de pastilles minces en les mélangeant avec 98% masse de KBr sec. La figure III-2 présente différents types de vibrations des molécules.

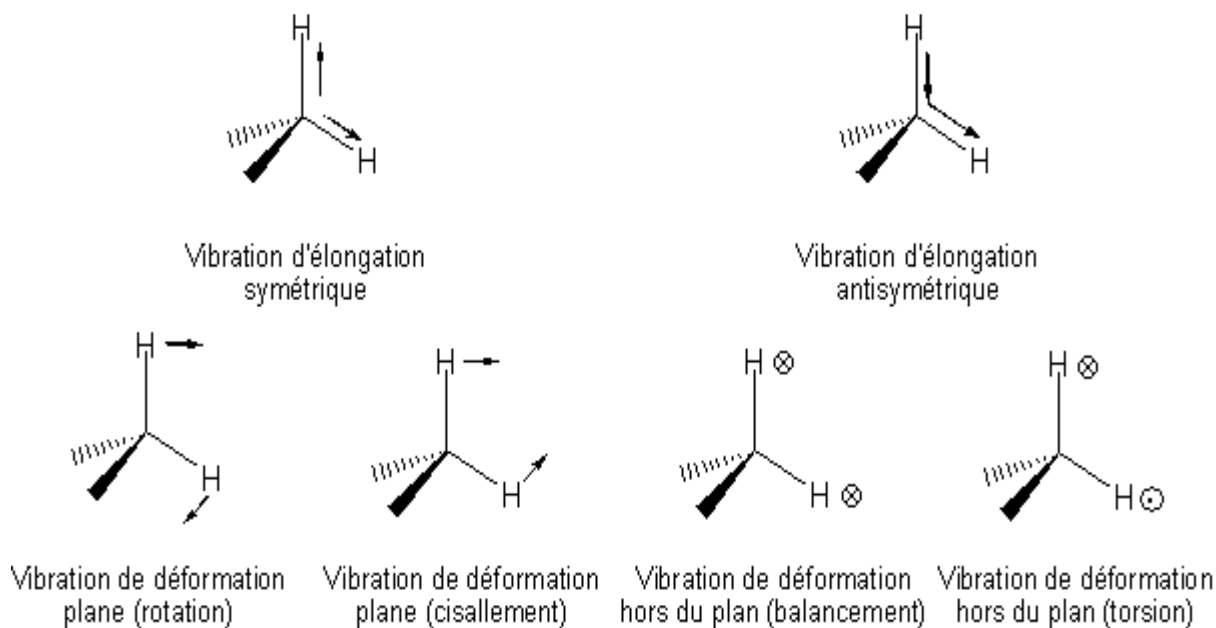


Figure III- 2: Différents types de vibrations des molécules

Chapitre IV
Résultats et
discussion

Chapitre IV: Résultats et discussion

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet du oxyde de sodium sur la synthèse d'un produit vitreux par la méthode sol-gel selon le protocole détaillé dans le Chapitre 3. La cristallisation de ces verres a été aussi étudiée pour mieux comprendre le comportement du verre à basse température en utilisant plusieurs méthodes de caractérisation.

2. Températures caractéristiques des produits synthétisés

L'analyse thermique TG permet de suivre la perte de masse en fonction de la température et de se renseigner sur les départs de produits présents dans le gel. Alors que l'ATD permet de déterminer les températures caractéristiques du verre (T_g , T_c et T_f). Notant que les pertes de masse doivent être faibles dans le domaine de température de vieillissement choisi, afin d'assurer la stabilité dans le temps du verre formé. Il n'est pas possible d'observer le comportement d'une structure vitreuse classique.

En effet, pour un verre un changement de la ligne de base correspondant au T_g du verre est observé, suivi d'un pic exothermique à la température T_c indiquant la cristallisation du réseau. Si la température de cristallisation est dépassée, l'agitation thermique devenue trop importante finit par entraîner la destruction du réseau amorphe en libérant l'énergie de liaison. Ce phénomène est visible par un pic exothermique sur une analyse ATD, correspondant à la température de cristallisation (T_c) du composé.

La figure IV-1 présente les résultats obtenus par l'ATD-ATG de différents produits synthétisés par voie sol-gel. On n'a pas déterminé T_f puisque la température maximale de l'analyse thermique était 950°C pour éviter la moindre probabilité de réaction avec les nacelles en alumine utilisées.

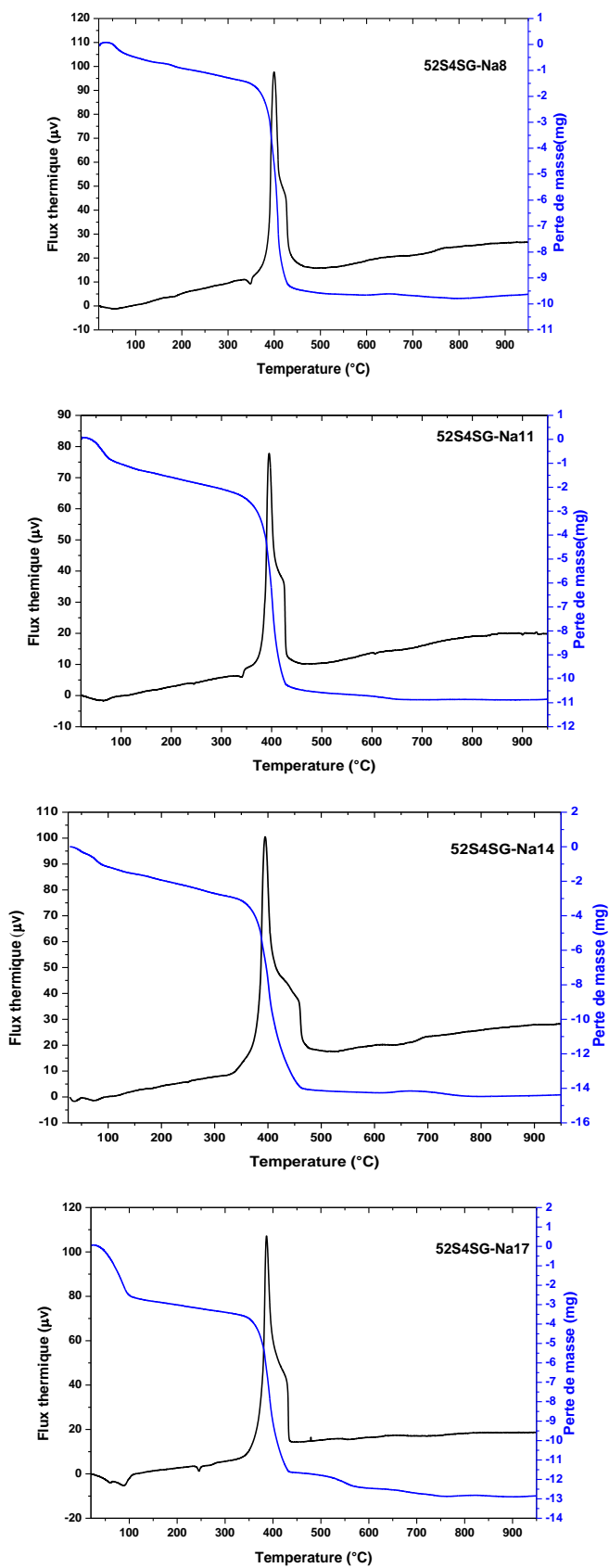


Figure IV-1: Analyses ATD-ATG de différents produits synthétisés

Le tableau IV-1 regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV-1: Les températures caractéristiques des produits synthétisés.

	T_g (C°)	T_c (C°)	$T_{d\acute{e}c}$ (C°)	$\Delta T = T_c - T_g$ (C°)
52S4SG_Na8	529	679	399.63	150
52S4SG_Na11	558	606	394.71	48
52S4SG_Na14	570	608	394.19	38
52S4SG-Na17	/	588	386.46	/

Pour la composition 52S4SG_Na17 étudiée; on a observé un changement de pente vers 546°C. Un pic exothermique est visible vers 588°C suivi d'un autre pic vers 660°C. Le premier pic de cristallisation et le pic de T_g sont très voisins l'un de l'autre. On peut dire que la cristallisation s'est produite rapidement à partir de la phase amorphe lors du séchage. En plus; on a observé que la perte masse n'était pas stable après la température $T_{d\acute{e}c}$. Elle a diminuée une autre fois ce qui ne permet pas la stabilisation du verre.

On observe d'une façon générale que la température de vitrification (T_g) augmente quand le taux de sodium croit. Alors que la température de cristallisation (T_c) et la température de décomposition $T_{d\acute{e}c}$ diminue. La figure IV-2 illustre cette décroissance en fonction du taux de sodium. La T_c et la $T_{d\acute{e}c}$ sont presque les même pour 52S4SG_Na11 et 52S4SG_Na14. Ainsi, la plage de stabilisation des verres ($T_c - T_g$) diminue avec l'augmentation du taux de sodium.

La figure IV-3 présente les courbes d'analyse thermogravimétrique (Tg) des produits synthétisés. On a une première perte de masse à environ 100°C et qui correspond au départ de l'eau. Ensuite; une perte de masse importante vers 400°C. D'après la figure IV-1, cette diminution est due à la décomposition des acétates dans des produits après la synthèse. On observe que plus le taux de sodium augmente; plus la température de début de perte de masse diminue.

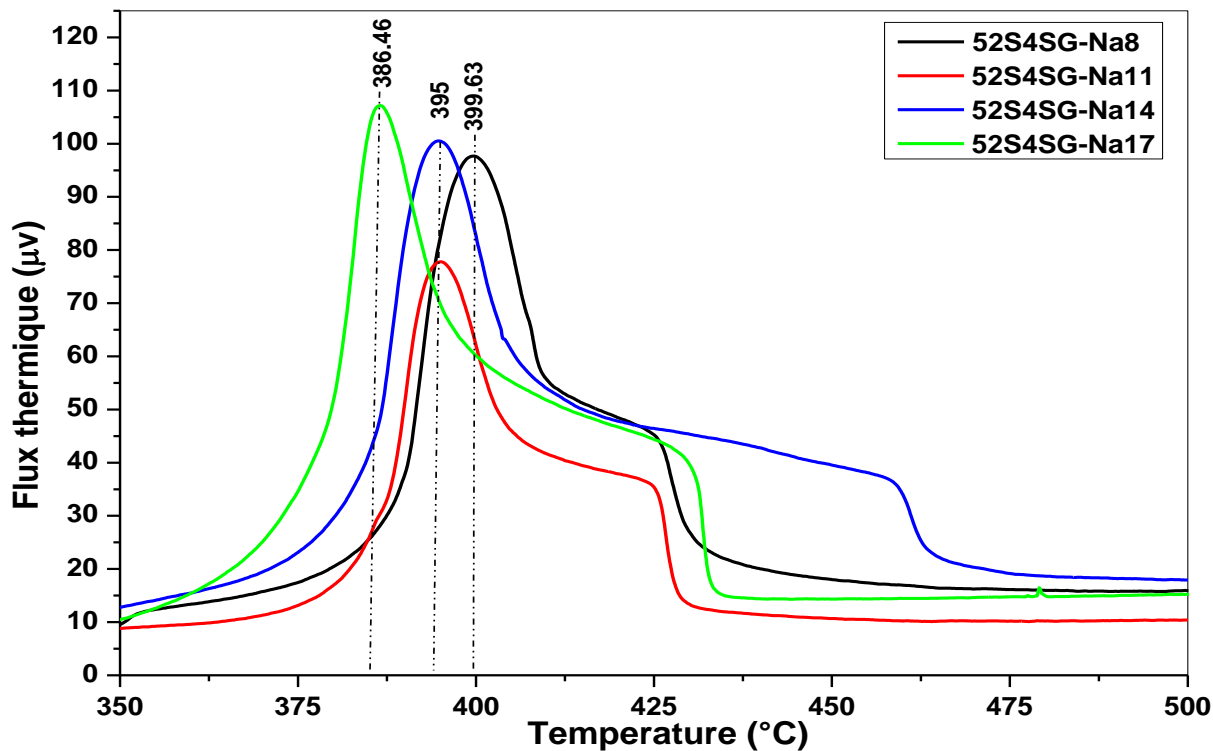


Figure IV-2: Flux thermique en fonction de la température des différents produits synthétisés.

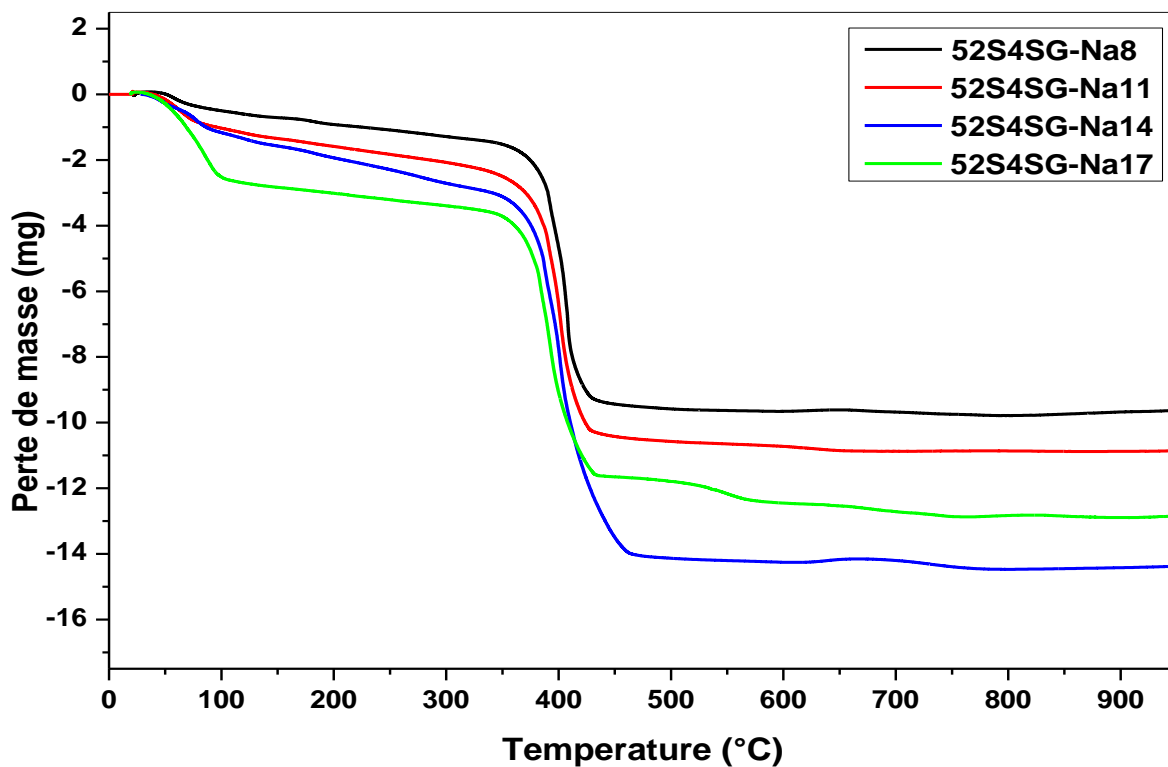


Figure IV-3: Perte de masse en fonction de la température des différents produits synthétisés.

D'après les résultats obtenus, on a traité les produits synthétisés à $T=550^{\circ}\text{C}$ pendant 3 h, pour décomposer tous les acétates et permettre la stabilisation des verres. Pour l'étude de la cristallisation de ces produits on les a traité à 900°C pendant une heure. On a utilisé $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ comme vitesse de chauffe pour les deux températures.

3. Traitement thermique à 550°C

3.1. Caractérisation par diffraction RX

La figure IV-4 montre les diagrammes RX de quatre échantillons préparés et traités à 550°C .

On observe que les quatre DRX présentent des allures différentes. Le seul produit qui présente presque totalement l'aspect vitreux est le 52S4SG-Na14. Alors que le 52S4SG-Na17 est cristallisé.

Le DRX de 52S4SG_Na8 et 52S4SG_Na11 sont semblables. Les diagrammes RX montrent la formation de la calcite CaCO_3 (PDF#86-2334) et une faible quantité de HA (on a utilisé HA naturelle comme référence [50] sur un halo de diffusion caractéristique de l'état vitreux. Comme déjà mentionné, le DRX de 52S4SG_Na14 montre la formation d'un verre avec une très faible quantité de HA. Enfin, le DRX 52S4SG_Na17 distingue la formation d'une phase majoritaire: la combeïte $\text{Na}_2\text{CaSiO}_5$ (PDF#22-1455) et la calcite comme phase faible.

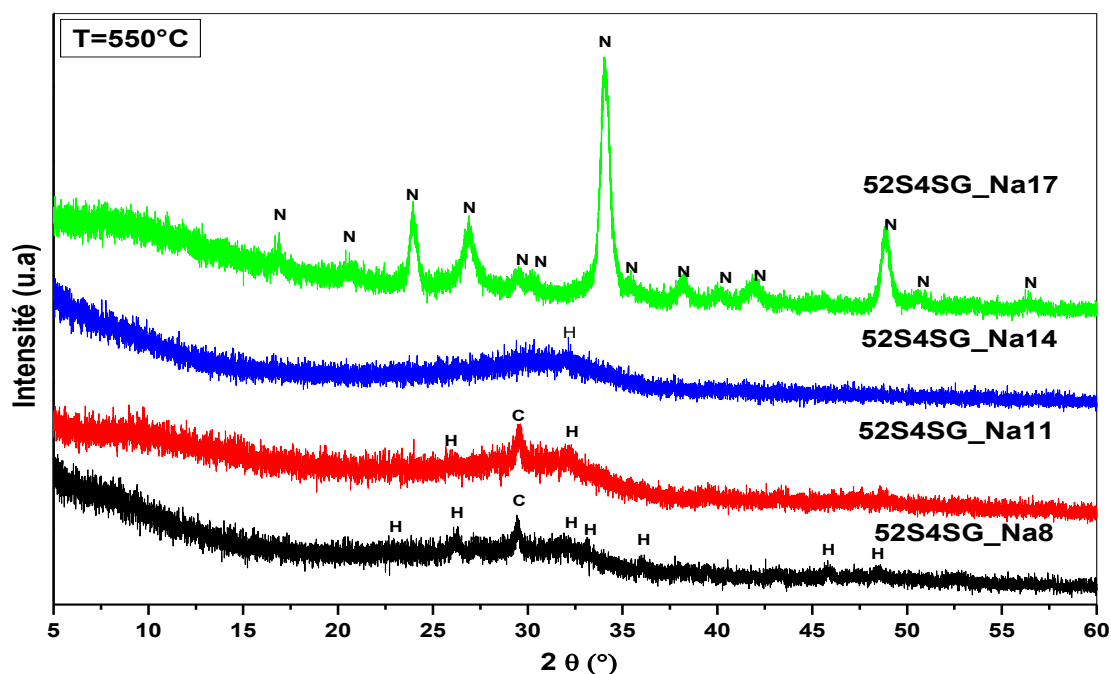


Figure IV-4: Diagrammes de diffraction RX des produits synthétisés et traités à 550°C , en fonction du taux de Na_2O .

C : calcite, H : hydroxyapatite, N : combeïte

3.2. Analyse par spectrométrie IR

Les figures IV-(5,6,7,8) montrent les spectres IR des différents produits synthétisés par voie sol-gel et traités à 550°C. Notant que pour tous les produits synthétisés, la bande à 1650 cm^{-1} correspond à l'eau absorbée par les poudres [51] et la bande à environ 670 cm^{-1} correspond au CO_2 atmosphérique [52].

Le spectre IR de 52S4SG_Na8 montre les bandes caractéristiques des liaisons présentes (fig.IV-5). Les bandes situées à 960, 1045 et 1146 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison Si-O dans les tétraèdres SiO_4 [53-54, 55]. Alors que la bande à 600 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de déformation de la liaison O-P-O. La présence de cette bande est liée à la présence l'hydroxyapatite [51, 56]. Les bandes caractéristiques de la liaison C-O sont bien distinguées et qui se trouvent à 870, 1423 et 1510 cm^{-1} . En reliant les résultats de DRX aux celles de L'infrarouge; ces bandes sont caractéristiques de la liaison C-O dans la calcite CaCO_3 (on a utilisé comme référence la calcite pure).

Le spectre IR de 52S4SG_Na11 est semblable à celui de 52S4SG_Na8 (fig.IV-6). Les bandes situées à 766, 956 et 1034 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison Si-O dans les tétraèdres SiO_4 [57-58]. Alors que la bande à 600 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de déformation de la liaison O-P-O. La présence de cette bande est liée à la présence l'hydroxyapatite [51, 56]. Les bandes caractéristiques de la liaison C-O dans la calcite sont bien distinguées et qui se trouvent à 875, 1431 et 1489 cm^{-1} .

Le spectre IR de 52S4SG_Na14 est présentée sur la figure IV-7). Les bandes situées à 967, 1045 et 1145 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison Si-O dans les tétraèdres SiO_4 [53-54, 55]. Alors que la bande à 600 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de déformation de la liaison O-P-O. La présence de cette bande est liée à la présence l'hydroxyapatite [51, 56]. Les bandes caractéristiques de la liaison C-O sont bien distinguées et qui se trouvent à 870, 1427 et 1510 cm^{-1} . La DRX ne montre pas la formation de la calcite. On observe que l'intensité des bandes caractéristiques des carbonates est faible par rapport à 52S4_Na8/11.

Alors que le spectre IR de 52S4SG_Na17 (fig.IV-8) montre la présence des phases cristallines. Deux bandes bien séparées situées à 1037.6 et 933.5 cm^{-1} sont apparues à cause de la combinaison de tétraèdres de silicium isolés [59]. En plus, l'intensité de la bande à 933.5 cm^{-1} , attribuée aux liaisons Si-O, est plus remarquable que dans 52S4SG_Na14. Cela est dû à la cristallisation de la phase majoritaire $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ [60]. D'autres bandes caractéristiques de cette phase sont présentes à 510 et 690.5 cm^{-1} [61]. Alors que la bande à 613 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de déformation de la liaison O-P-O. La présence de cette bande est liée à la présence du précurseur du l'hydroxyapatite sous forme d'une couche amorphe de phosphate de calcium [54]. Les bandes caractéristiques des carbonates sont toujours présentes à 870 et 1454 cm^{-1} .

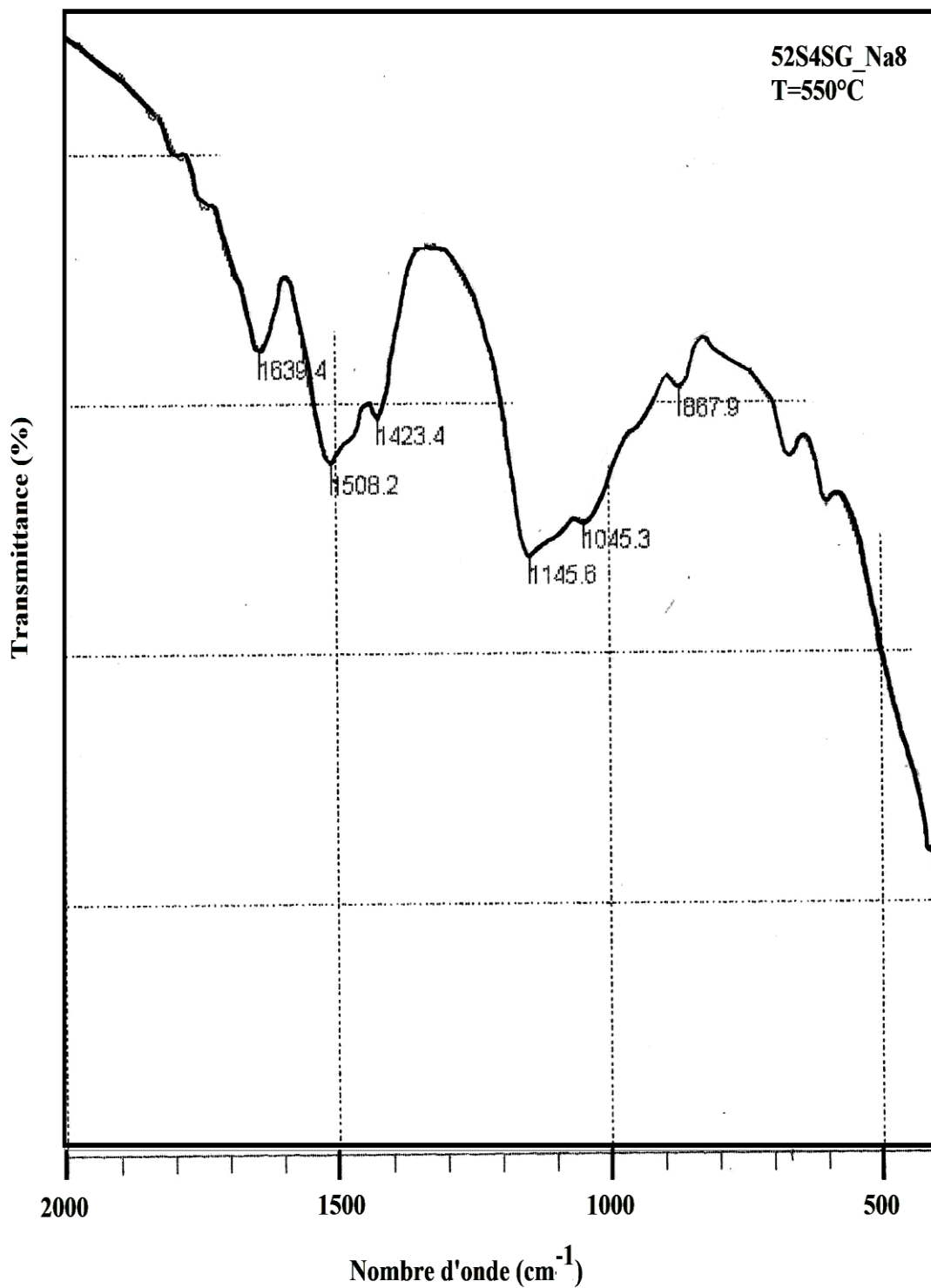


Figure IV-5 : Spectre IR de 52S4SG_Na8 traité à 550°C.

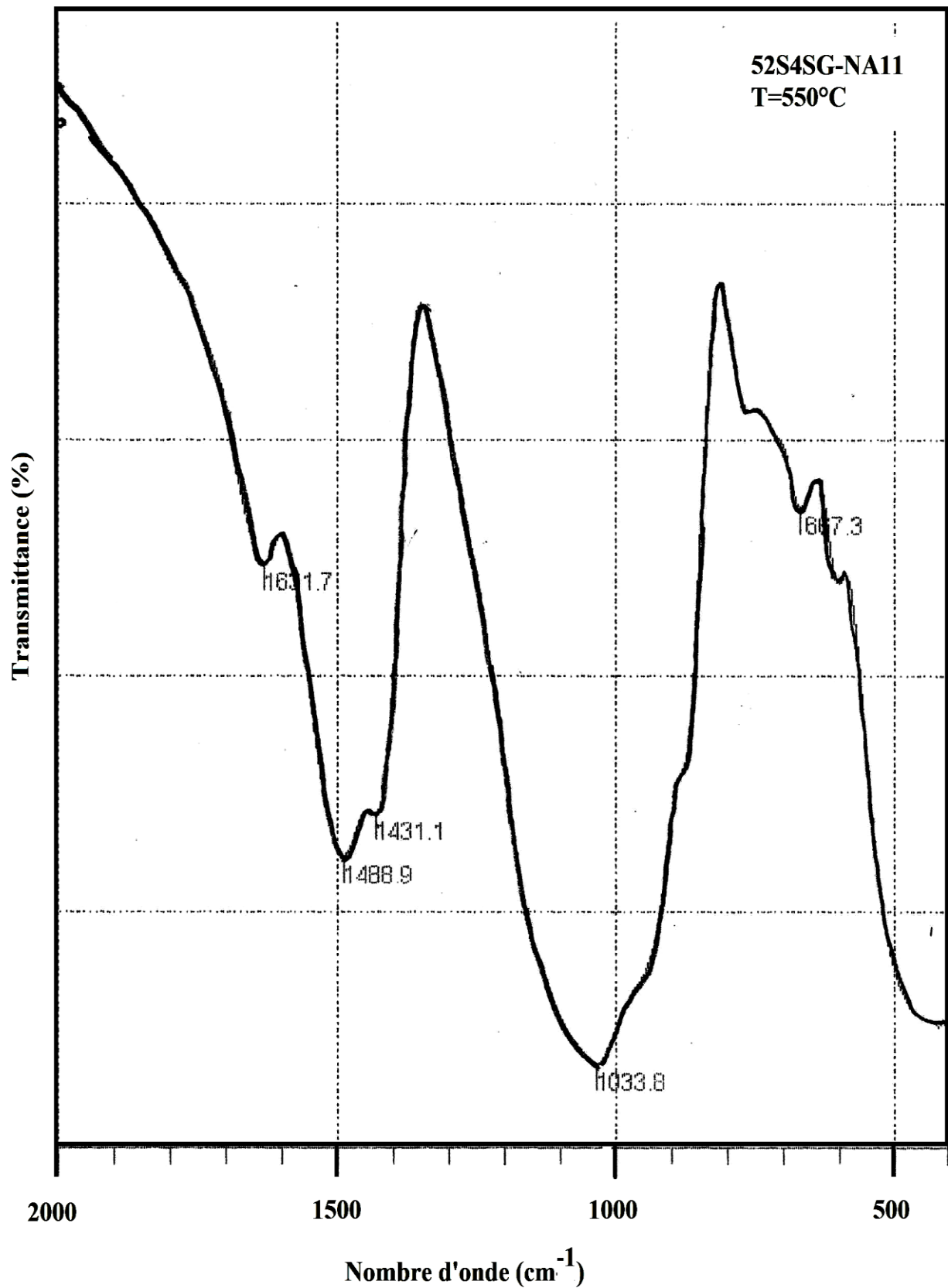


Figure IV-6 : Spectre IR de 52S4SG_Na11 traité à 550°C.

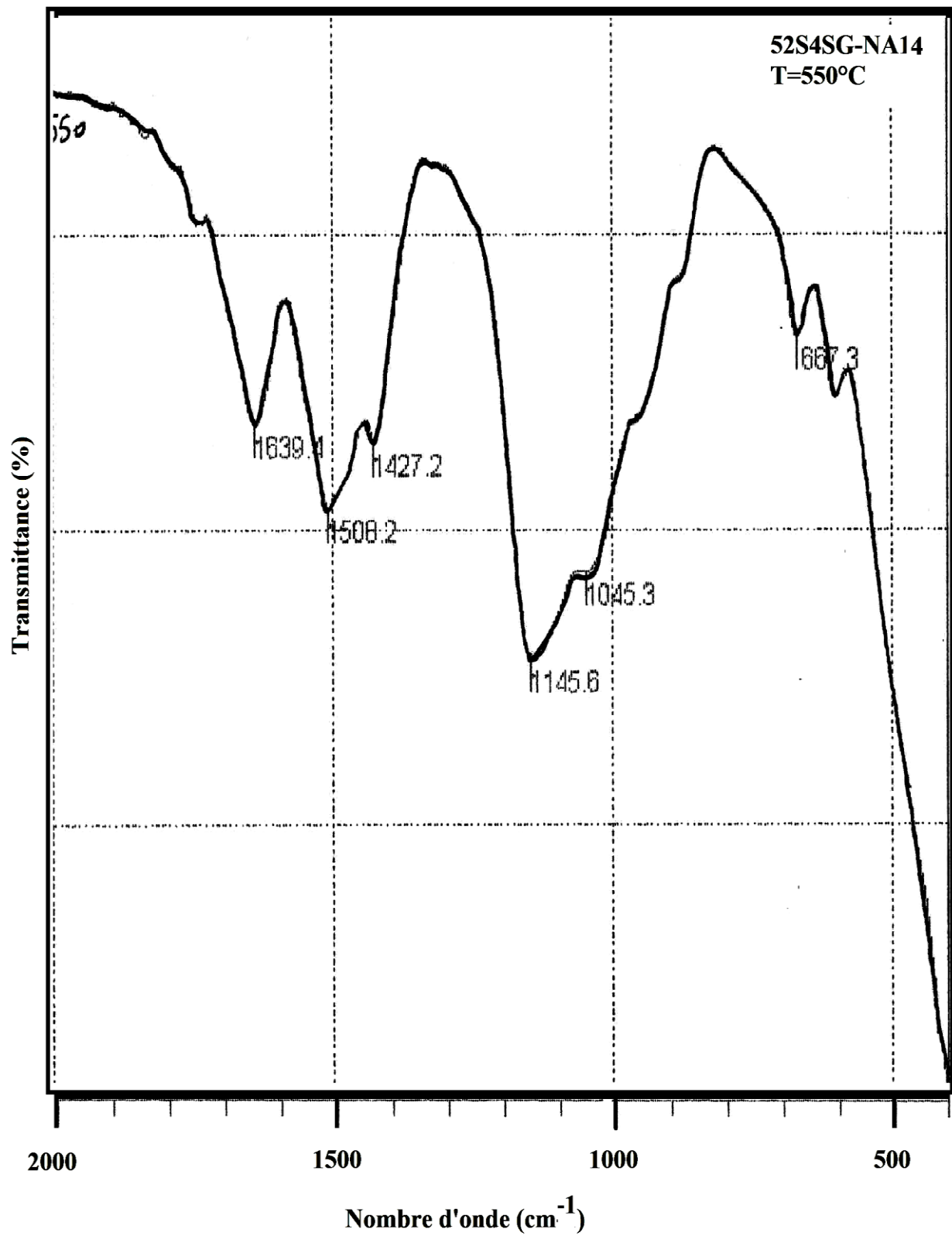


Figure IV-7 : Spectre IR de 52S4SG_Na14 traité à 550°C.

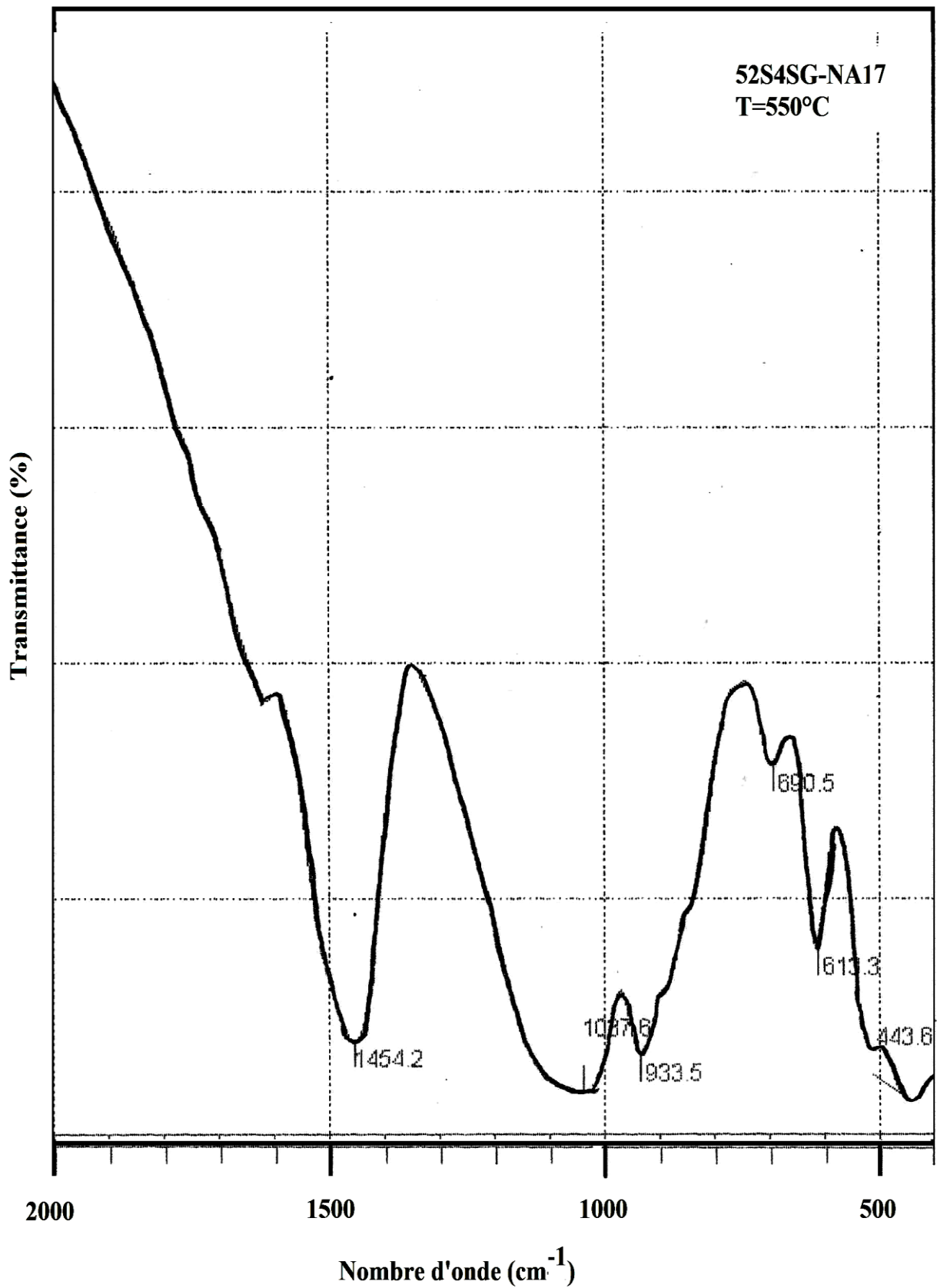


Figure IV-8 : Spectre IR de 52S4SG_Na17 traité à 550°C.

4. Traitement thermique à 900°C

4.1. Caractérisation par diffraction RX

La figure IV-9 montre les diagrammes de quatre échantillons traités à 900°C. D'une façon générale on observe la formation de trois phases: la combeïte ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$), le wollastonite (CaSiO_3) et HA qui se trouve en faible taux dans tous les produits traités à 900°C. Alors que le taux de la combeïte et le wollastonite varie selon le taux de sodium. Une autre phase NaCaPO_4 est apparue pour le 52S4SG_Na11.

Le DRX de 52S4SG_Na8 montre l'apparition de wollastonite (PDF#76-0186) et une faible quantité de la combeïte (PDF#22-1455) et le HA. Bien que le DRX de 52S4SG_Na11 présente une phase majoritaire: la combeïte, NaCaPO_4 (PDF#29-1193), HA et une phase minime de la cristobalite (PDF#76-0934). Enfin, le DRX de 52S4SG_Na14 a la même allure que DRX 52S4SG_Na17 présente deux phases d'intensité voisine : la combeïte et le wollastonite et le HA

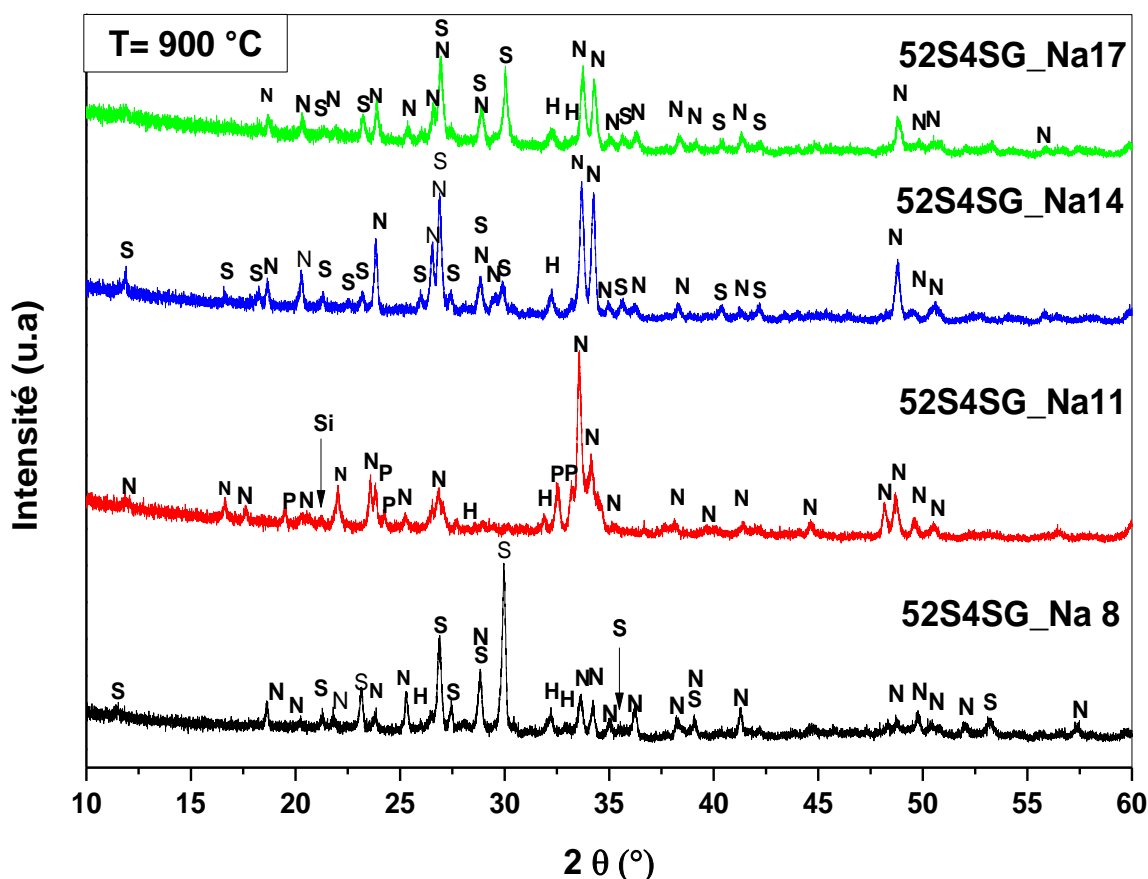


Figure IV-9: Diagrammes de diffraction RX des produits synthétisés et traités à 900°C, en fonction du taux de Na_2O .

H : hydroxyapatite, N : combeïte, P : NaCaPO_4 , Si : SiO_2 , S:Wollastonite

4.2. Analyse par spectrométrie IR

Le traitement thermique à 900°C des produits synthétisés a provoqué plusieurs changements structuraux soit par formation d'autres phases ou la continuité de cristallisation des phases déjà existantes. Sur tous les spectres IR-900°C, l'intensité des bandes caractéristiques de la liaison C-O s'est diminuée.

Le spectre IR de 52S4SG_Na8 (fig.IV-10) montre la présence des phases cristallines silicatées. On a deux phases : la combeïte et le wollastonite. Notant que les bandes IR de ces deux phases sont très proches. La faible bande située à 700 et les bandes situés à 910 et 1022 cm^{-1} correspondent à la combeïte [55, 59]. Le wollastonite est confirmé par la présence des la bandes située à 941 et 1090 cm^{-1} [62, 63]. La bande situé à 600 correspond au groupe phosphate. D'après les RX, on l'attribue à P-O dans HA [51, 56]. La bande à 795 cm^{-1} correspond à la liaison Si-O-Si ; on peut la contribué à la présence de la silice cristallisée [62].

Le spectre IR de 52S4SG_Na11 (fig.IV-11) montre la présence des phases cristallines : les silicates et les phosphates. La phase silicatée est confirmée par l'apparition de deux bandes bien distinguées à 1066 et 910 cm^{-1} ; cette phase correspond à la combeïte $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ [59]. Les phosphates sont confirmés par l'apparition des bandes P-O à 534 et 625 cm^{-1} et qui correspondent à la phase NaCaPO_4 [59]. Une autre bande est présente à 795 cm^{-1} et qui correspond à la liaison Si-O-Si ; on peut la contribué à la présence de la silice cristallisée [62]. La DRX confirme sa présence en faible quantité.

Le spectre IR de 52S4SG_Na14 (fig.IV-12) montre la présence des phases cristallines silicatées: la combeïte et le wollastonite. La faible bande située à 700 cm^{-1} et la bande située à 1030 cm^{-1} correspondent à la combeïte [55, 59]. Bien que la bande 922 cm^{-1} peut être attribuée au wollastonite et la combeïte [61]. Le wollastonite est confirmé par la présence de la bande située à 1088 [62, 63]. La bande situé à 600 cm^{-1} correspond au groupe phosphate. D'après les RX, on l'attribue à P-O dans HA [51, 56]. La bande à 795 cm^{-1} correspond à la liaison Si-O-Si ; on peut la contribué à la présence de la silice cristallisée [62].

La silice n'a pas été détectée par DRX pour 52S4SG_Na8 et 52S4SG_Na14 ; peut être qu'elle se trouve en faible quantité. En plus le pic le plus intense de la cristobalite coïncide avec le pic du wollastonite.

Le spectre IR de 52S4SG_Na17 (fig.IV-13) montre la présence des phases cristallines silicatées. On a deux phases : la combeïte et le wollastonite. Les bandes IR de ces deux phases sont très proches. Les bandes situées à 700, 937.3 et 1045.3 cm^{-1} correspondent à la combeïte ainsi que le wollastonite [62, 63, 59]. Le wollastonite est confirmé par la présence de la bande située à 900 cm^{-1} [62, 63]. Alors que

la bande à 525 correspond à la combeïte [61]. La bande situé à 617 cm^{-1} correspond au groupe phosphate. D'après les RX, on l'attribue à P-O dans HA [51, 56].

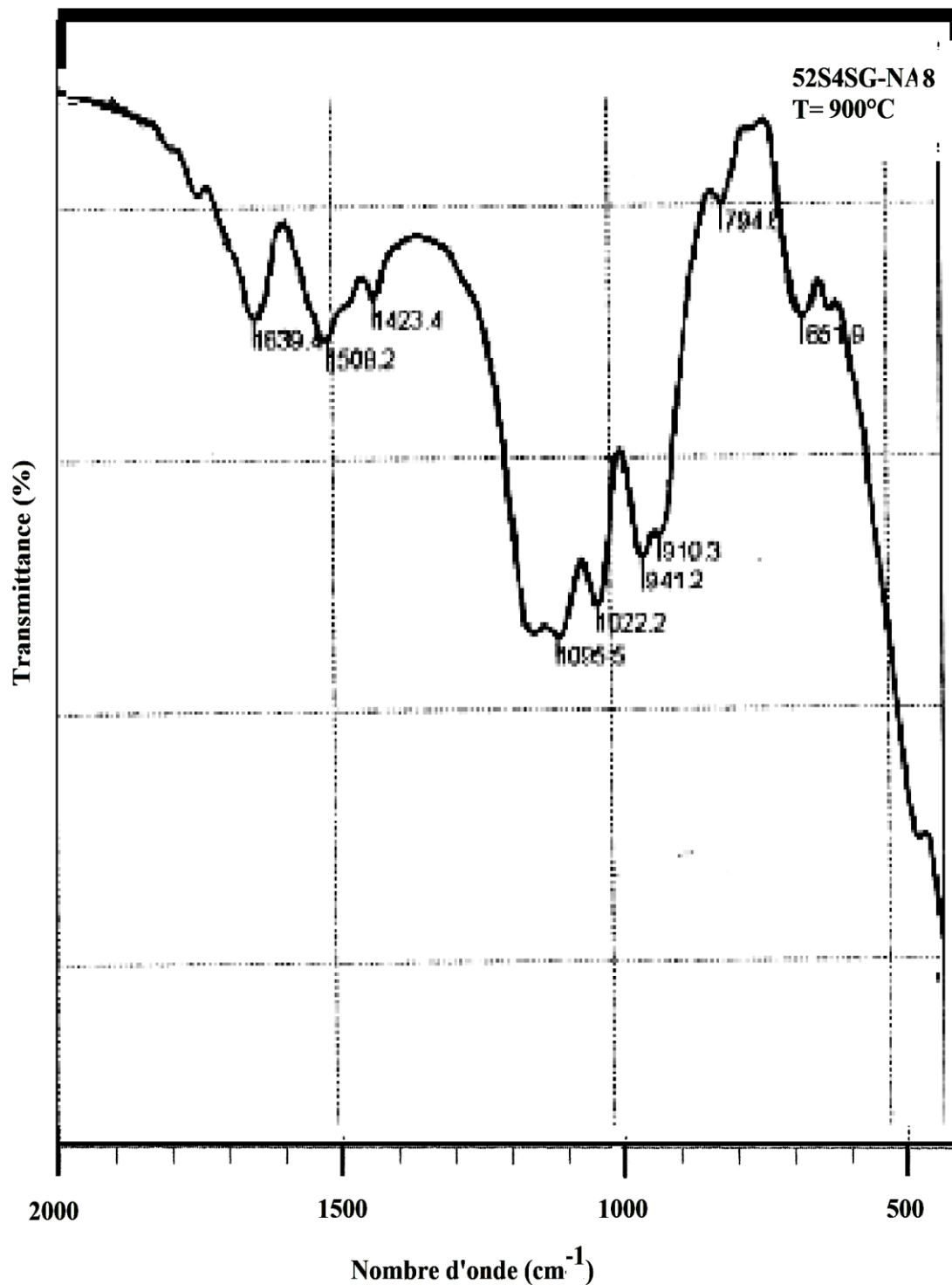


Figure IV-10 : Spectre IR de 52S4SG_Na8 traité à 900°C.

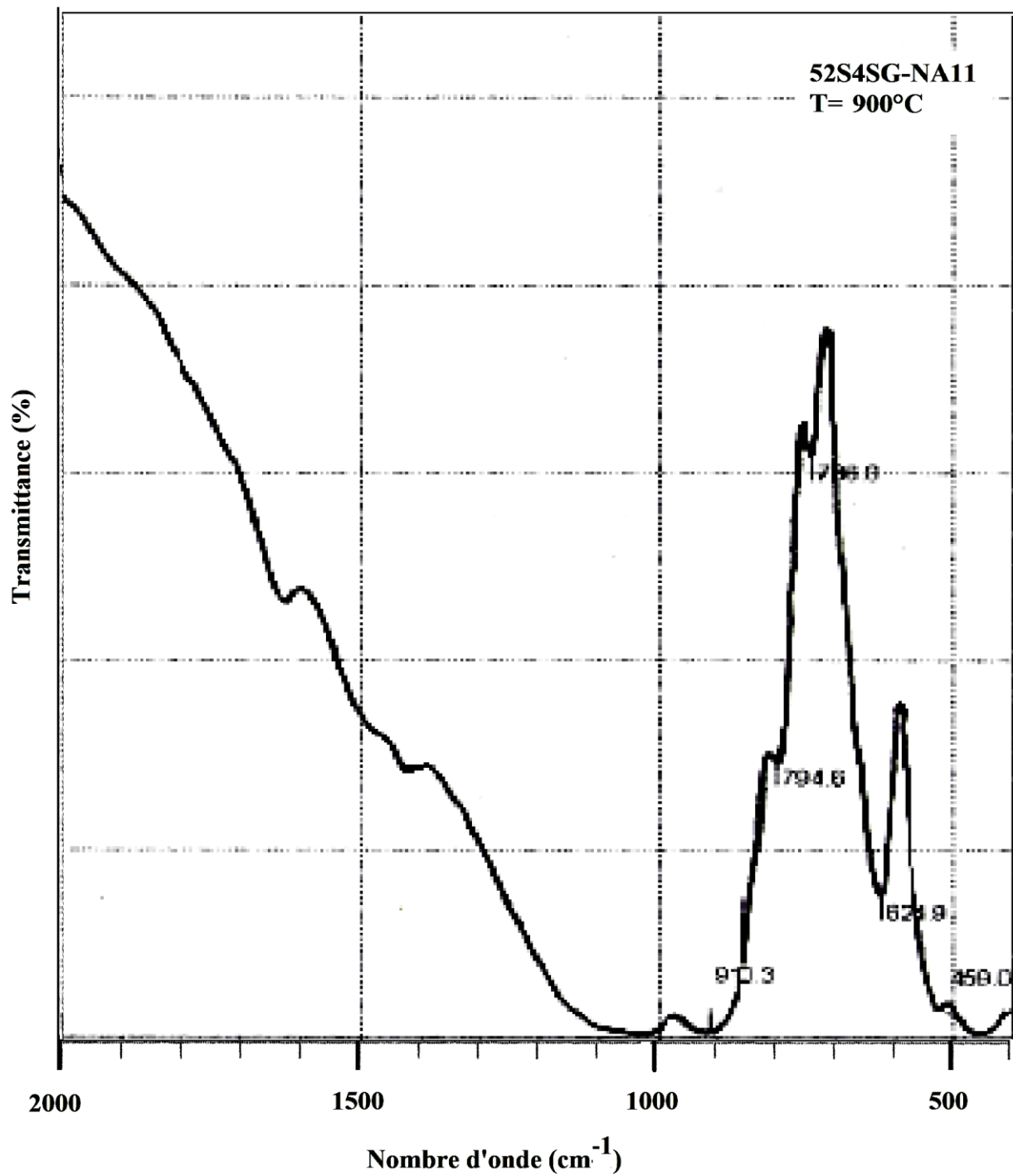


Figure IV-11 : Spectre IR de 52S4SG_Na11 traité à 900°C.

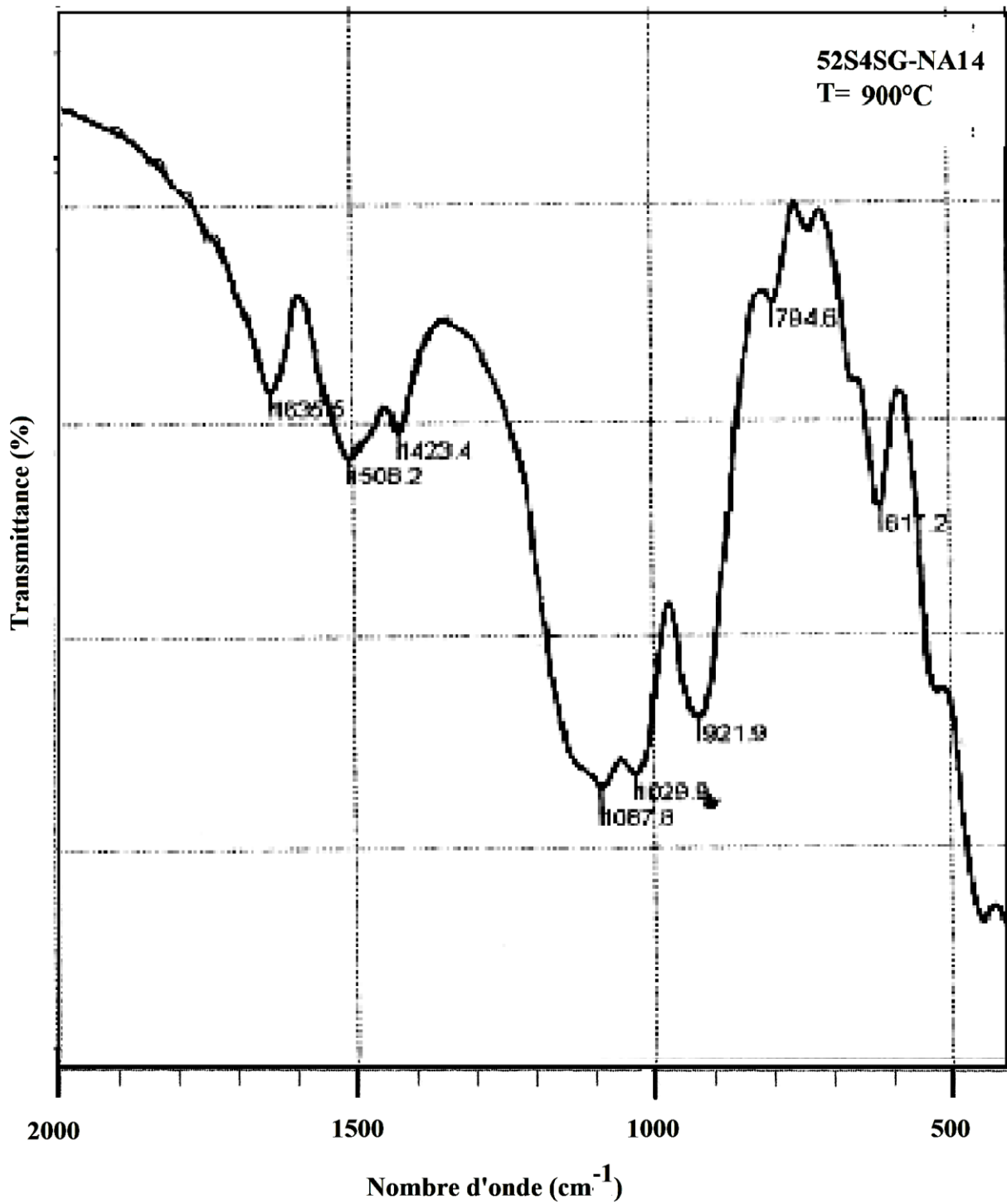


Figure IV-12 : Spectre IR de 52S4SG_Na14 traité à 900°C.

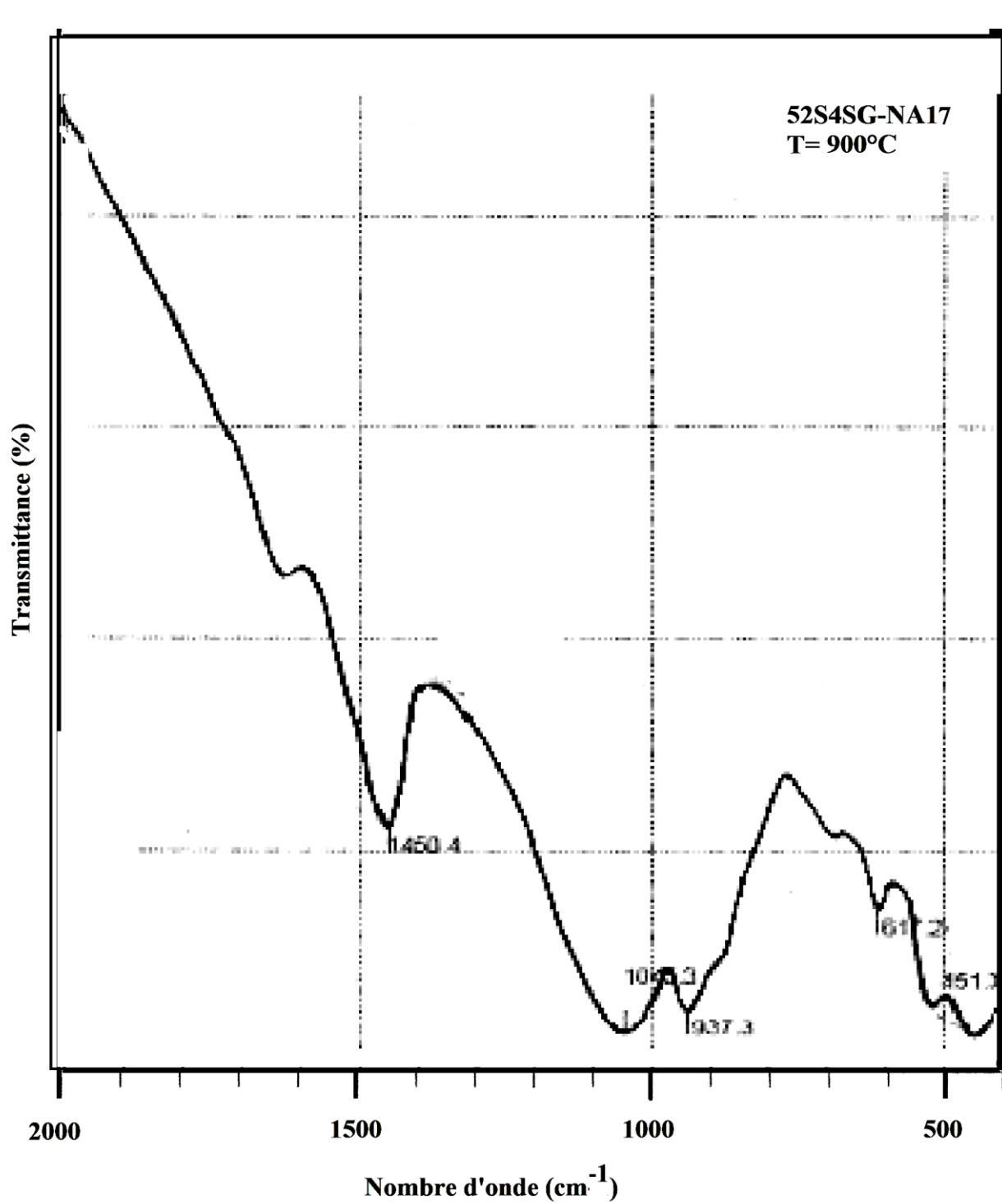


Figure IV-13 : Spectre IR de 52S4SG_Na17 traités à 900°C.

5. Bilan des résultats

Le calcium est un élément essentiel des verres : il est employé depuis le moyen-âge comme stabilisateur de réseau. Son oxyde est CaO. Il introduit des oxygènes non pontants mais il est réticulant grâce à sa double charge positive, ce qui a pour conséquence une stabilisation du verre. Pour les produits synthétisés, plus on ajoute du Na₂O; on diminue le pourcentage de CaO. Par conséquent, on diminue la stabilité du verre. D'autrement dit ; on diminue la plage de stabilisation (T_c - T_g) du verre et la température de cristallisation du verre. La T_g a augmenté avec le taux de Na qui a permis l'ouverture du réseau puisque il provoque la rupture de la liaison Si-O et il est monovalent.

En général, les verres obtenus par voie sol-gel n'appartiennent pas au domaine quaternaire SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅. En effet, il y a des difficultés à maintenir le verre final amorphe lorsque le calcium et le sodium sont présents ensemble dans un sol. Lors du séchage du gel, ces deux éléments peuvent facilement cristalliser, ce qui donne naissance à une vitrocéramique et non à un verre stabilisé.

Au cours de la synthèse du 52S4_Na8, on a observé la difficulté de dissoudre le CaCO₃ ; on a continué l'agitation magnétique une demi-heure en plus. Donc la solution a été vivement saturée par les carbonates de calcium. Cela a induit la formation de cette phase au cours de la synthèse. L'augmentation du taux Na avec la diminution du taux de Ca a permis d'avoir un verre sans la formation de la calcite lors du séchage. Ce résultat a été obtenue pour 14% Na₂O et 30 % CaO (en mass). Mais, quand on a ajouté 17 % (en mass) de Na₂O, la solution devienne saturée par le Na ce qui a conduit à la formation du combeïte comme phase majoritaire.

D'après la littérature, dans un procédé sol-gel, le sodium peut être introduit par plusieurs catégories de précurseurs. L'utilisation des précurseurs minéraux dans le cadre de compositions plus complexes, comme des systèmes quaternaires, n'est pas favorable pour l'obtention d'un verre amorphe stable [64]. Une explication probable provient de l'environnement présent dans le sol. La nature labile du sodium dans les liaisons silanes l'emporte en présence de tout anion ayant une affinité chimique plus forte. Lors de la maturation et du séchage du gel, la diffusion du sodium ionique au travers des porosités du matériau favorise une rencontre avec les anions présents. L'évaporation du solvant entraîne une précipitation de sels de sodium, qui implique l'obtention d'une vitrocéramique.

Ainsi, l'utilisation des sels minéraux comme précurseurs du calcium dans le cadre d'avoir des verres de compositions quaternaires provoque des problèmes de cristallisation avec le sodium notamment [65]. En effet, le sodium est un élément facilement mobile et sa présence peut entraîner la formation de précipités pendant le séchage. La présence de ces éventuelles phases cristallisées dans les gels n'est pas souhaitable car l'étape de stabilisation à plus haute température conduira à la formation d'une vitrocéramique et non à celle d'un verre. Pour cela, on doit introduire le Ca et le Na avec des quantités bien déterminés de tel façon de ne pas saturer la solution avec ces deux éléments pour obtenir un verre sans le cristallisé.

Conclusion générale

Le défi actuel consiste à développer de nouveaux biomatériaux, capables de se lier aux tissus osseux et aptes à stimuler les interactions cellules – implant, pour favoriser la régénération osseuse.

L'enjeu est une amélioration significative de la bioconsolidation et de la repousse osseuse, afin d'aider à la guérison des patients. De tels biomatériaux trouvent de nombreuses applications en chirurgie orthopédique et maxillo-faciale. Selon les études effectuées sur les verres, la synthèse par voie sol-gel des compositions quaternaires $\text{SiO}_2\text{-CaO-NaO-P}_2\text{O}_5$ sont difficiles à réaliser ; avec surtout les carbonates comme précurseurs de Ca et Na; puisque on va obtenir une vitrocéramique et pas un verre. Alors dans ce travail, On a étudié l'effet du Na_2O sur la synthèse du verre quaternaire 52S4 par voie sol gel. Des concentrations massiques de Na_2O (8%, 11%, 14 % et 17%) ont été ajoutés au 52 % SiO_2 et 4 % P_2O_5 (% massique).

L'étude de produits de synthèse a été réalisée par différentes méthodes d'analyses telles que ATG-ATD, IR et DRX. Cette dernière a permis de confirmer l'aspect vitreux des verres étudiés et déterminer les phases cristallines formés au cours du traitement thermique à $T > T_C$.

Les résultats obtenus ont montré que:

D'après la DRX, le seul produit synthétisé présentant presque seulement l'état vitreux est le. 52S4SG_Na14. Bien que 52S4SG_Na8 et 52S4SG_Na11 sont partiellement cristallisés. La saturation de la solution par les carbonates de calcium a induit la formation de cette phase au cours de la synthèse. Alors que (52S4SG_Na17) est fortement cristallisé. La nature labile du sodium dans les liaisons silanes l'emporte en présence de tout anion ayant une affinité chimique plus forte. Lors de la maturation et du séchage du gel, la diffusion du sodium ionique au travers des porosités du matériau favorise une rencontre avec les anions présents. L'évaporation du solvant entraîne une précipitation de sels de sodium, qui implique l'obtention d'une vitrocéramique. L'analyse IR a confirmé le résultat de la DRX en montrant les différents groupements existants.

En plus de ces analyses, le traitement thermique ATG-DTA permis de déterminer la température de vitrification et cristallisation. Quand le taux de sodium croît la température de cristallisation (T_C) et la température de décomposition $T_{déc}$ diminue et la plage de stabilisation des verres diminue.

Donc le sodium joue un rôle très important dans la structure de verre. Plus le rôle de fondant, l'ajout d'un oxyde de sodium provoque également la rupture d'une liaison Si-O et l'apparition d'un oxygène non-pontant. Cela a pour conséquence de fragiliser le réseau et par conséquent la diminution de T_C et le domaine de stabilisation.

Références

- [1] L. G. Donaruma Biomaterials - an interfacial approach L. L. Hench and E. C. Ethridge, Academic, London, 1982, 385 pp., Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, Vol. 21,(1983),p.677
- [2] J. R Jones, L. L. Hench, Mater. Sci. Techn., Vol. 17, (2001), p. 891.
- [3] S. F. Hulbert, L. L. Hench, D. Forbers, L. S. Bowman, Ceram. Intern., Vol. 11[4], (1985), p. 150.
- [4] L. L. Hench, « introduction to Bioceramics », Edition: J. Wilson, Singapore: World Scientific (1993).
- [5] M. ARIOUA, thèse de Doctorat : "Elaboration et caractérisation d'un substitut osseux à base de verre bioactif", Lyon (2007).
- [6] L. L. Hench, Bioceramics, J. Am. Cer. Soc, Vol. 74, (1991), p. 1487.
- [7] W. Cao and L. L. Hench, *Bioactive materials* Ceramics International, , Vol.22, (1996), p. 493.
- [8] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Biomat%C3%A9riaux>, (2009).
- [9] A. C. Derrien Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères. Application: cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO₃ synthétique, Rennes 1(2004).
- [10] G. Daculsi, O. Malard and E. Goyenvalle, ITBM-RBM, Vol. 26,(2005),p.218.
- [11] H.J. Breme, V. Biehl, J.A. Hielsen, Metals and Implants. Metals as Biomaterials, ed. Wiley and Sons, (1998), p.36.
- [12] E. Chabault, Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt- Chromium Alloys. Rapport de PFE INSA Clemson University, (2000).
- [13] A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil, Surface coating and technology, (2007). p. 6484.
- [14] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C. J. Andres, S. T. Hovijitra, M. T. Barco, D. T. Brown. J. Prosthet Dent 85, (2001), p.195.
- [15] K. De Groot Ceramics of calcium phosphates: preparation and properties In: K. De Groot, editor. Bioceramics of calcium phosphate. Boca Raton: CRC press; (1983), p. 100.

- [16] P. Ducheyne and J. Lemons, K. De Groot Effect of porosity and physico-chemical properties on the stability, New York: Annals of New York Academy Sciences; (1988), p. 268.
- [17] G. Montel, G. Bonel, J. C. Trombe, J. C. Heughebaert, C. Rey Progrès dans le domaine de la chimie des composés phosphores solides à structure d'apatite. Chem., Vol. 52,(1980), p. 973.
- [18] I. Gutowska, Z. Machoy, B. Machalinski The role of bivalent metals in hydroxyapatite structures as revealed by molecular modeling with the HyperChem software Journal of Biomedical Materials Research Part A, Vol. 75A, (2005). p. 788
- [19] D. McConnel Apatite. Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilisation and Biologic Occurrences, Springer-Verlag (1973).
- [20] L. L. Hench, J. Mat. Sci., , Vol. 17, (2006), p. 967.
- [21] Shapoff CA, Alexander DC, Clark AE. L'utilisation clinique d'une matière particulière de verre bioactif dans le traitement des défauts osseux humains. Compend Contin Educ Dent Vol. 18 (4), (1997); p.352-4, 6, 8 passim
- [22] J. Zarzycki Les verres et l'état vitreux Masson, (1982)
- [23] M. Vallet-Regí *Ceramics for medical applications* J. Chem. Soc. Dalton Trans., Vol. 2, (2001) .p.97.
- [24] Goldschmidt, « Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII », Edition: Vid. Akad. Skr. Oslo, No. 8, (1926).
- [25] W. H. Zachariasen, The Atomic Arrangement in Glass, Vol. 54, October (1932).
- [26] L. L. Hench, « Bioceramics 7 », Edition: O.H. Andersson and A. Yli-Urpo, , Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, England (1994).
- [27] M. Ebelmen, Sur les éthers siliciques, Compt. Rendus Acad. Sci., vol. 19, (1844), p. 398.
- [28] M. Ebelmen, Chimie sur une production artificielle de silice diaphane, Compt. Rendus Acad. Sci., vol. 21, (1845), p. 502.
- [29] P. Audebert, F. Miomandre, Procédé sol-gel de polymérisation, ed. Technique de l'ingénieur, référence J S 820, (2005).
- [30] R. Li, A. E. Clark, L. L. Hench, J. App. Biomed., Vol. 2, (1991), p. 231.

- [31] W. H. Zachariassen, J. Amer. Chem. Soc. Vol. 54, (1932), p. 3841.
- [32] M. Vallet-Regi, C. V. Ragel, Antonio J. Salinas, Microreview, Eur. J. Inorg. Chem., , Vol. 6, (2003), p. 1029.
- [33] J. Zhong, D.C. Greenspan, Processing and properties of Sol-gel Bioactive Glasses, J. Biomed. Mater. Res., vol. 53, (2000), p. 694.
- [34] J. Liu, X. Miao, Sol-gel derived bioglass as a coating material for porous alumina scaffolds, Ceram. Int., vol. 30, (2004), p. 1781.
- [35] A. Balamurugan, G. Balossier, D. Laurent-Maquin, S.Pina, A.H.S. Rebelo, J. Faure, J.M.F. Ferreira, An *in vitro* biological and anti-bacterial study on a sol-gel derived silverincorporated bioglass system, Dent. Mater., vol. 24, (2008), p. 1343.
- [36] H. Ghomi, M.H. Fathi, H. Edris, Effect of the composition of hydroxyapatite/bioactive glass nanocomposite foams on their bioactivity and mechanical properties, Mater. Res. Bull., vol. 47, (2012), p. 3523.
- [37] G.S. Lázaro, S.C. Santos, C.X. Resende, E. Araujo dos Santos, Individual and combined effects of the elements Zn, Mg and Sr on the surface reactivity of a SiO₂-CaONa₂O- P₂O₅ bioglass system, J. Non-Cryst. Solids, vol. 386,(2014), p. 19.
- [38] A. Martinez, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regi, Bioactivity of a CaO-SiO₂ binary glasses system, Chem. Mater., vol. 12, (2000), p. 3080.
- [39] A. Yasumori, S. Inoue, M. Yamane, Preparation of Na₂O-SiO₂ glasses in the metastable immiscibility region, J. Non-Cryst. Solids, vol. 82, (1986), p. 177.
- [40] C.J. Brinker, G.W. Sherrer, Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, (1989).
- [41] C. Fernandez-Lorenzo, L. Esquivias, P. Bardoux, J. Maquet, F. Taulelle, Sol-Gel synthesis of SiO₂-P₂O₅ glasses, J. Non-Cryst. Solids, vol. 176, (1994), p. 189.
- [42] I. Lebecq, F. Désanglois, A. Leriche and C. Follet-Houttemane, Compositional dependance on the *in vitro* bioactivity of invert or conventional bioglasses in the Si-Ca- Na-P system, J. Biomed. Mater. Res. part A, vol. 83A, issue 1,(2007), p. 156.

- [43] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie; Sol-Gel processing of silica II. The role of the catalyst, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 87, (1986), p. 185.
- [44] A. Balamurugan, G. Sockalingum, J. Michel, J. Fauré, V. Banchet, L. Wortham, S. Bouthors, D. Laurent-Maquin, G. Balossier, Synthesis and characterization of sol gel derived bioactive glass for biomedical applications, *Mater. Lett.*, vol. 60,(2006), p. 3752.
- [45] <http://ist.inserm.fr/BASIS/elgis/fqmr/rapp/DDD/199.pdf>
- [46] A. C.Pierre, « Introduction aux procédés sol-gel », Edition : SEPTIMA, Paris (1992).
- [47] P. Claudy Analyse calorimétrique différentielle : théorie et applications de la DSC Lavoisier, Paris, (2005).
- [48] R.F. Speyer Thermal analysis of materials Lavoisier, Paris, (1993).
- [49] W. Wendlandt Thermal methods of analysis 3rd ed., Wiley, New York, (1986).
- [50] F.Z. Mezahi, Thèse: Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel Vol. 95, (2009)
- [51] S. Koutsopoulos, *J. Biomed. Mater. Res.*, , Vol. 62, (2002), p. 600.
- [52] S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta, C. A. Eckert. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, (1996), p. 1729.
- [53] J. Roman, S. Padilla and M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.*, Vol. 15, (2003), p. 798.
- [54] P .Sepulveda, J. R. Jones and L. L. Hench, *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 61, (2002), p. 301.
- [55] Cristiane N. Santos^{1,*}, Domingos de Sousa Meneses^{1,2,§}, Valérie Montouillout^{1,2}, Patrick Echegut^{1,2} [arXiv:1201.5676](https://arxiv.org/abs/1201.5676) [cond-mat.mtrl-sci].
- [56] F. Z. Mezahi, H. Oudadesse, A. Harabi, A. Lucas-Girot, Y. Le Gal, H. Chaair and G. Cathelineau, *J. of Thermal Anal. and Calor.*, Vol. 95 (1),(2009), p.21.
- [57] E. Dietrich, Thèse: Synthèse et études physico-chimiques de verres bioactifs denses et poreux. Applications en tant que biomatériaux en sites osseux, Rennes 1 (2008).

- [58] M. Mami, Caractérisations physico-chimiques et étude de la bioactivité de verres synthétisés par fusion et par voie sol-gel, Monastir (2008).
- [59] A. S. Rizkalla, D. W. Jones, D. B. Clark, G. C. Hall Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda–lime– silica glass beads J. Biomed. Mater. Res. Vol. 32 ,(1996) p.119.
- [60] J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, A. P. Tomsia, G. W. Marshall, S. J. Marshall Bioactive glass coatings with hydroxyapatite and Bioglass® particles on Ti-based implants. 1. Processing Biomaterials ,Vol. 21, (2000), p. 105.
- [61] Qi-Zhi Chen ^{a,b,*}, Yuan Li ^a, Li-Yu Jin ^a, Julian M.W. Quinn ^{c,d}, Paul A. Komesaroff ^e, A new sol–gel process for producing Na₂O-containing bioactive glass ceramics, Acta Biomaterialia 6, (2010) p.4143.
- [62] Román J, Padilla S, Vallet-Regí M. Sol–gel glasses as precursors of bioactive glass ceramics. Chem Mater.Vol. 15, (2003),p.798.
- [63] Padilla S, Román J, Carenas A, Vallet-Regí M. The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol–gel glass ceramics. Biomaterials. Vol.26,(2005),p.475.
- [64] J. Phalippou, M. Prassas, J. Zarzycki, Crystallization of gels and glasses made from hot-pressed gels, J. Non-Cryst. Solids, vol. 48, (1982), p. 17.
- [65] C. Zhu, J. Phalippou, J. Zarzycki, Influence of trace alkali ions on the crystallization behaviour silica gels, J. Non-Cryst. Solids, vol. 82, (1986), p. 321.

دراسة تأثير Na_2O على تحضير الزجاج 52S4 بطريقة سائل- هلام

الملخص

هدف هذا البحث هو دراسة تأثير أكسيد الصوديوم Na_2O على تحضير الزجاج الرباعي التركيب 52S4 بطريقة سائل - هلام . التراكيز الكتلية لأكسيد الصوديوم المستعملة هي : ($X= 8\% , 11\% , 14\% , 17\%$). أضيف أكسيد الصوديوم إلى $52\% \text{SiO}_2$ ، CaO (44-x)% و P_2O_5 هي 4 % (نسب كتلية). النتائج المحصل عليها للمساحيق المعالجة حراريا عند 550°C تثبت ان للصوديوم دور فعال في بنية الزجاج. 52S4SG_14 هو الوحيد الذي سمح بالحصول على زجاج . كل من 52S4SG_8 و 52S4SG_11 تبلورا جزئيا. أما 52S4SG_17 فقد تبلور بشكل كبير.

الكلمات المفتاحية : زجاج، طريقة سائل- هلام، Na_2O ، الأشعة السينية.

Effet de Na_2O sur la synthèse du verre 52S4 par voie sol-gel

Résumé

Ce travail a été consacré à l'étude de l'effet du Na_2O sur la synthèse du verre quaternaire 52S4 par voie sol gel. Des concentrations massiques de Na_2O ($x= 8\% , 11\% , 14\% \text{ et } 17\%$) ont été ajoutés au $52\% \text{SiO}_2$, $(44-x) \text{CaO}$ et $4\% \text{P}_2\text{O}_5$ (% massique).

Les résultats obtenus des gels séchés à 550°C montrent que le sodium joue un rôle très important dans la structure de verre. Le seul verre obtenu est 52S4SG_14. Bien que le 52S4SG_8 et 52S4SG_11 sont partiellement cristallisés. Alors que 52S4SG_17 est majoritairement cristallisé.

Mots clés : Verre, voie sol gel, Na_2O , DRX.

Effect of Na_2O in production of glass 52S4 by sol-gel route

Abstract

This work is devoted to study the effect of Na_2O to obtain quaternary glass 52S4 by sol-gel route. A different amount of Na_2O were added ($x= 8\% , 11\% , 14\% \text{ et } 17\%$) to $52\% \text{SiO}_2$, $(44-x) \text{CaO}$ and $4\% \text{P}_2\text{O}_5$ (% mass).

The obtained results of all products heat treated at 550°C demonstrate that Na_2O play an important role to obtain glass. The only glass is 52S4SG_14. The 52S4SG_8 and 52S4SG_11 were partially crystallized. Or, the 52S4SG_17 was totally crystallized.

Key words: Glass, sol-gel, Na_2O , XRD.