

Remerciements

Tout d'abord je voudrais remercier les professeurs Pierre Weiss (directeur du LIOAD) et Thierry Brousse (directeur du LGMPA) ainsi qu'Hervé Mourton (directeur adjoint du LGMPA) non seulement pour leur accueil chaleureux au sein de leurs unités respectives mais aussi pour leur disponibilité tout au long de ma présence.

Je voudrais aussi remercier la société Graftys pour notre intéressant partenariat au cours de mon contrat de Doctorant Expert ainsi que les nombreuses discussions scientifiques et amicales avec ses ingénieurs R&D : les docteurs Laëtitia Obadia, Ibrahim Khairoun et Verena Schnitzler.

Merci aussi à mes deux rapporteurs, le professeur Didier Bernache-Assolant et le maître de recherches Michel Boussuge d'avoir pris le temps de réviser et de critiquer ce manuscrit ainsi qu'aux autres membres du jury, les docteurs Laëtitia Obadia et Olivier Crosnier et surtout le professeur et président du jury Jérôme Chevalier d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes principaux remerciements vont évidemment à mes deux excellents encadrants, les professeurs Franck Tancret et Jean-Michel Bouler, le premier pour sa direction efficace de mes réflexions scientifiques et ses bons coups de boost quand la motivation était un peu en berne et le second pour son écoute et sa gentillesse ainsi que le partage avec moi de son expérience dans le domaine des biomatériaux. J'ai beaucoup appris à leur contact sur des domaines scientifiques qui m'étaient jusque alors étrangers et sur les rouages de la recherche française et internationale. Ils m'ont probablement donné les clés pour pouvoir y faire mon entrée dans les meilleures conditions.

La bonne marche technique de ma thèse a été possible grâce à un efficace travail dans l'ombre, des ingénieurs et techniciens des deux laboratoires parmi lesquels Thierry Rouillon, Dominique Lafon, Yann Borjon-Piron et surtout Fanch Guillou qui m'a fabriqué de supers matériels de tests.

Merci aussi aux personnels des scolarités Malika Marchand et Martine Bleis et aux responsables des études Yannick Olivier et Franck Tancret de l'IUT SGM de Carquefou et de l'Ecole polytechnique de l'université de Nantes pour leur aide et leur confiance pour assurer mes premiers pas dans l'enseignement supérieur.

Cette aventure aura été aussi l'occasion de faire la rencontre de beaucoup de gens très sympathiques et compétents et ils sont trop nombreux pour tous les citer, que ce soit les collègues étrangers rencontrés dans des congrès ou les collègues des deux laboratoires. Je remercierai uniquement nominativement mes deux collègues de bureau Samia Laporte et Caroline Pascot avec qui j'ai passé de très bons moments et de bons fous rires. Je souhaite, de plus, bon courage à ceux qui parmi ces collègues sont encore en thèse pour qu'ils mènent au bout leur projet (Edouard, Yann, Solmaz, Emilie, Claudia, Julien, Jingtao et mon p'tit cousin).

Un très grand merci enfin à ma famille pour leur soutien et en particulier à mon père qui a pris beaucoup de temps pour m'aider à structurer et à corriger mon manuscrit, à mes amis qui sont venus assister à ma soutenance ou qui m'ont envoyé des messages d'encouragement et de félicitations et surtout à ma fiancée Bérinda Noël pour son épaule secourable et sa patience dans ces trois longues années à devoir me supporter. Encore merci à tous, il y a une petite partie de chacun d'entre vous dans ce travail.

Sommaire

INTRODUCTION	1
PARTIE 1 : CONTEXTE, BIBLIOGRAPHIE ET PROBLEMATIQUE	3
1.1 STRUCTURE ET PROPRIETES DE L'OS	3
1.2 LES GREFFES OSSEUSES	7
1.2.1 <i>Les différentes familles de greffes osseuses</i>	7
1.2.2 <i>Structure poreuse des implants phosphocalciques</i>	10
1.3 PRECEDENTES ETUDES SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES PHOSPHATES DE CALCIUM	12
1.3.1 <i>Influence de la macroporosité sur les propriétés mécaniques des phosphates de calcium</i>	14
1.3.2 <i>Influence de la microporosité sur les propriétés mécaniques des phosphates de calcium</i>	15
1.3.3 <i>Influence d'une porosité bimodale sur les propriétés mécaniques des phosphates de calcium</i>	17
1.3.4 <i>Conclusions</i>	22
1.4 MODELES DECRIVANT LES VARIATIONS DES PROPRIETES MECANIQUES EN FONCTION DE LA POROSITE	23
1.4.1 <i>Modèles empiriques</i>	24
1.4.2 <i>Les modèles « physiques »</i>	25
1.4.2.1 <i>Modèles dérivés des modèles appliqués aux matériaux biphasés</i>	26
1.4.2.2 <i>Modèles « géométriques »</i>	28
1.4.3 <i>Conclusions</i>	35
1.5 CONSTRUCTION D'UN MODELE DE RUPTURE A PARTIR D'UN MODELE DE MODULE D'YOUNG	36
1.6 MODELES DECRIVANT L'INFLUENCE D'UNE POROSITE BIMODALE	37
1.7 CONCLUSIONS ET PROBLEMATIQUE	41
PARTIE 2 : FABRICATION DES MATERIAUX ET ESSAIS MECANIQUES	43
2.1 SYNTHESE DU MATERIAU D'ETUDE	43
2.1.1 <i>Synthèse de la poudre de CDA</i>	44
2.1.2 <i>Contrôles de la composition des lots</i>	45
2.1.2.1 <i>Contrôle de la pureté par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier</i>	46
2.1.2.2 <i>Mesure de la proportion des phases HA et β-TCP par diffraction X</i>	50
2.1.3 <i>Fabrication des matériaux</i>	53
2.1.3.1 <i>Génération de la macroporosité</i>	53
2.1.3.2 <i>Frittage partiel et microporosité</i>	54
2.2 MICROSTRUCTURES OBTENUES	55
2.2.1 <i>Exemples de microstructures</i>	55
2.2.2 <i>Mesure de la porosité totale</i>	56
2.2.3 <i>Mesure de la macroporosité</i>	57
2.2.4 <i>Calcul de la microporosité</i>	59
2.2.5 <i>Gamme de porosités</i>	59

2.3	MESURE DES PROPRIETES MECANIQUES	61
2.3.1	<i>Mesure du module d'Young</i>	61
2.3.2	<i>Mesure de la ténacité</i>	62
2.3.3	<i>Essais de compression</i>	64
2.3.4	<i>Essais de dureté</i>	64
PARTIE 3 :	ESSAIS MECANIQUES ET MODELISATION ANALYTIQUE	65
3.1	PRISE EN COMPTE DE LA TRANSFORMATION DE PHASE	65
3.2	METHODE D'AJUSTEMENT DES PARAMETRES DES MODELES	68
3.3	ÉTUDE DU COMPORTEMENT ELASTIQUE DU BCP	70
3.3.1	<i>Mesure et modélisation du module d'Young en fonction de la porosité</i>	70
3.3.2	<i>Critique des résultats</i>	72
3.3.3	<i>Conclusions partielles</i>	73
3.4	TENACITE ET MECANISMES DE RUPTURE.....	73
3.4.1	<i>Mesure et modélisation de la ténacité en fonction de la porosité</i>	74
3.4.2	<i>Critique des résultats</i>	76
3.4.3	<i>Mécanismes de rupture</i>	76
3.4.4	<i>Conclusions partielles</i>	83
3.5	RESISTANCE DU BCP A LA COMPRESSION.....	84
3.5.1	<i>Mesure et modélisation de la résistance en compression</i>	85
3.5.2	<i>Critique des résultats</i>	87
3.5.3	<i>Essais de flexion sur des barreaux contenant un seul macropore</i>	95
3.5.4	<i>Nature du défaut critique</i>	98
3.5.5	<i>Conclusions partielles</i>	104
3.6	CONCLUSIONS DE LA PARTIE 3	105
PARTIE 4 :	SIMULATION NUMERIQUE MICROMECHANIQUE DE STRUCTURES MACROPOREUSES	107
4.1	GENERALITES SUR LA METHODE DE SIMULATION NUMERIQUE PAR ELEMENTS FINIS	108
4.2	DEFINITION DE LA METHODE D'ÉTUDE.....	109
4.2.1	<i>Simulation micromécanique</i>	109
4.2.2	<i>Étude paramétrique de la macroporosité</i>	116
4.3	INFLUENCE DU « DESORDRE » SUR LE MODULE D'YOUNG	118
4.3.1	<i>Référence : pores sphériques de même taille répartis sur un réseau cubique simple</i>	118
4.3.2	<i>Influence du rapprochement des pores</i>	122
4.3.3	<i>Influence de la dispersion spatiale des pores</i>	123
4.3.4	<i>Influence de la distribution en taille des pores</i>	125
4.3.5	<i>Structures aléatoires à pores sphériques</i>	128
4.3.6	<i>Influence de la forme des pores</i>	129
4.3.7	<i>Structures aléatoires à pores cubiques</i>	131
4.3.8	<i>Propriétés mécaniques en fonction de la surface portante minimale</i>	134
4.3.9	<i>Conclusions</i>	136

4.4	INFLUENCE DU « DESORDRE » SUR LES CONCENTRATIONS DE CONTRAINTE	137
4.4.1	<i>Référence : pores sphériques de même taille répartis sur un réseau cubique simple</i>	137
4.4.2	<i>Influence du rapprochement des pores</i>	146
4.4.3	<i>Influence de la distribution en taille des pores</i>	147
4.4.4	<i>Influence de la forme des pores</i>	148
4.4.5	<i>Discussions et conclusions</i>	150
PARTIE 5 :	STRUCTURES MACROPOREUSES OPTIMISEES	153
5.1	SIMULATIONS NUMERIQUES.....	153
5.1.1	<i>Échantillons percés</i>	154
5.1.1.1	Tubes percés horizontaux	154
5.1.1.2	Tubes percés verticalement	157
5.1.1.3	Réseau tridimensionnel de tubes percés	159
5.1.2	<i>Réseau de mésopores entre des macropores</i>	162
5.1.3	<i>Réseau de pores tubulaires enchevêtrés</i>	164
5.1.4	<i>Conclusions partielles</i>	166
5.2	FABRICATION ET ESSAIS MECANIQUES.....	167
5.2.1	<i>Fabrication d'éprouvettes percées</i>	167
5.2.2	<i>Résultats des essais de compression</i>	168
	SYNTHESE ET PERSPECTIVES	173
	BIBLIOGRAPHIE	187
	PRODUCTION SCIENTIFIQUE	195
	ARTICLE DANS DES REVUES DISPOSANT D'UN COMITE DE LECTURE.....	195
	COMMUNICATIONS DANS DES CONGRES	195

Introduction

Les céramiques phosphocalciques sont des matériaux qui présentent des propriétés biologiques particulières, leur composition proche de celle de la partie minérale de l'os leur permet d'être dégradées et remplacées par un nouveau tissu osseux naturel au cours du processus de remodelage du squelette (Rey, 1990; Sillen et al., 1991). Cette aptitude particulière leur ouvre les portes des applications en tant que substituts osseux, car aucun implant synthétique aussi évolué soit-il n'est meilleur qu'un véritable tissu vivant. Depuis les années 1920 et leurs premières implantations (Albee, 1920), les phosphates de calcium sont de plus en plus utilisés en traumatologie et en orthopédie (Cavagna et al., 1999; Gouin et al., 1995; Kraal et al., 2008; Ransford et al., 1998), principalement sous la forme de granules ou de phases injectables pour des applications de comblement osseux, mais aussi sous forme de blocs de céramique usinés (coins d'ostéotomie, fusion de vertèbres, etc.). Des exemples de céramiques pour de telles applications sont illustrés sur la Figure 1.



Figure 1: Images d'implants phosphocalciques : de gauche à droite, granules de comblements, blocs usinés, coins d'ostéotomie.

Dans la première partie de la thèse, nous nous appuyerons sur le rappel de quelques généralités sur le comportement biologique et mécanique de l'os et de ses substituts pour permettre de situer les céramiques biphasées d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique β parmi les autres types de greffes osseuses. Nous rappellerons par exemple que, pour permettre aux cellules de bien coloniser les implants et permettre leur remodelage en profondeur, leur microstructure doit être très poreuse (Gauthier et al., 1998). Cette porosité doit aussi être interconnectée pour permettre aux fluides biologiques de baigner la totalité de l'implant et apporter les éléments nécessaires au développement et à la vie des cellules. Cependant, la porosité a une influence fortement négative sur les propriétés mécaniques des matériaux ; celles-ci sont de plus en plus faibles à mesure que la porosité augmente. Or, les os, et par extension leurs substituts doivent assurer la fonctionnalité de support vis-à-vis des autres organes et pour ce faire être capables de supporter le poids du corps et de résister aux efforts subis lors de nos activités.

Nous mettrons donc facilement en avant le problème majeur de ces systèmes qui nécessitent de faire le compromis entre de meilleures propriétés biologiques de repousse osseuse et de meilleures propriétés mécaniques pour mieux remplir la fonctionnalité de support. La compréhension détaillée de l'impact de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux de substitution osseuse présente donc un grand intérêt. Ainsi, à la suite de ces généralités, une synthèse bibliographique sera présentée afin de résumer les principaux travaux déjà réalisés sur la mesure des propriétés mécaniques des céramiques phosphocalciques et la modélisation de l'influence de la porosité sur le comportement mécanique des matériaux fragiles. Ceci permettra de mettre en évidence le caractère disparate et incomplet des données de la littérature et de définir les points de départ de notre étude et la problématique générale de la thèse, à savoir réaliser une étude globale de l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques d'une céramique biphasée (mélange d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique β) utilisée comme substitut osseux synthétique.

Dans une deuxième partie, on définira les protocoles de fabrication des matériaux de test des propriétés mécaniques les plus importantes (résistance mécanique, module d'Young, ténacité et dureté) pour un phosphate de calcium biphasé utilisé comme substitut osseux. Les matériaux testés couvriront la plus grande plage possible de porosité pour permettre une description globale du comportement mécanique de nos céramiques en fonction de leur microstructure.

Dans la troisième partie, de nouveaux modèles analytiques visant à décrire les variations des propriétés mécaniques du matériau en fonction de sa porosité seront ensuite proposés et comparés aux résultats de la campagne de mesure. La validité de ces modèles et leurs hypothèses de construction seront ainsi éprouvées et explorées plus avant pour approfondir nos connaissances des phénomènes régissant le comportement mécanique de ces matériaux poreux.

Nous tenterons ensuite, dans la quatrième partie, de décrire ce comportement à l'aide d'une procédure de simulation numérique par éléments finis, afin de compléter notre gamme d'outils de modélisation. Cet outil nous permettra d'étudier la réponse supposée du matériau vis-à-vis de modifications de sa microstructure.

Enfin, les conclusions et les outils développés durant les précédentes étapes de l'étude seront utilisés pour proposer des structures poreuses optimisées pour la substitution osseuse.

Partie 1 : Contexte, bibliographie et problématique

1.1 Structure et propriétés de l'os

Avant de nous intéresser aux matériaux de substitution osseuse, nous allons faire quelques rappels à propos du matériau naturel que l'on cherche à substituer, l'os, en se focalisant sur sa fonction dans l'organisme et sur les propriétés particulières qui lui permettent de jouer son rôle. L'os est le tissu vivant du corps humain chargé d'assurer la fonction mécanique de soutien et de protection des autres organes. Il sert aussi de lieu de stockage pour la moelle osseuse, ainsi que pour les ions calcium et phosphates nécessaires à l'organisme. Leur architecture générale, représentée sur la Figure 2, est complexe et constituée d'une couche externe d'os compact (ou cortical) entourant un cœur d'os spongieux (ou trabéculaire).

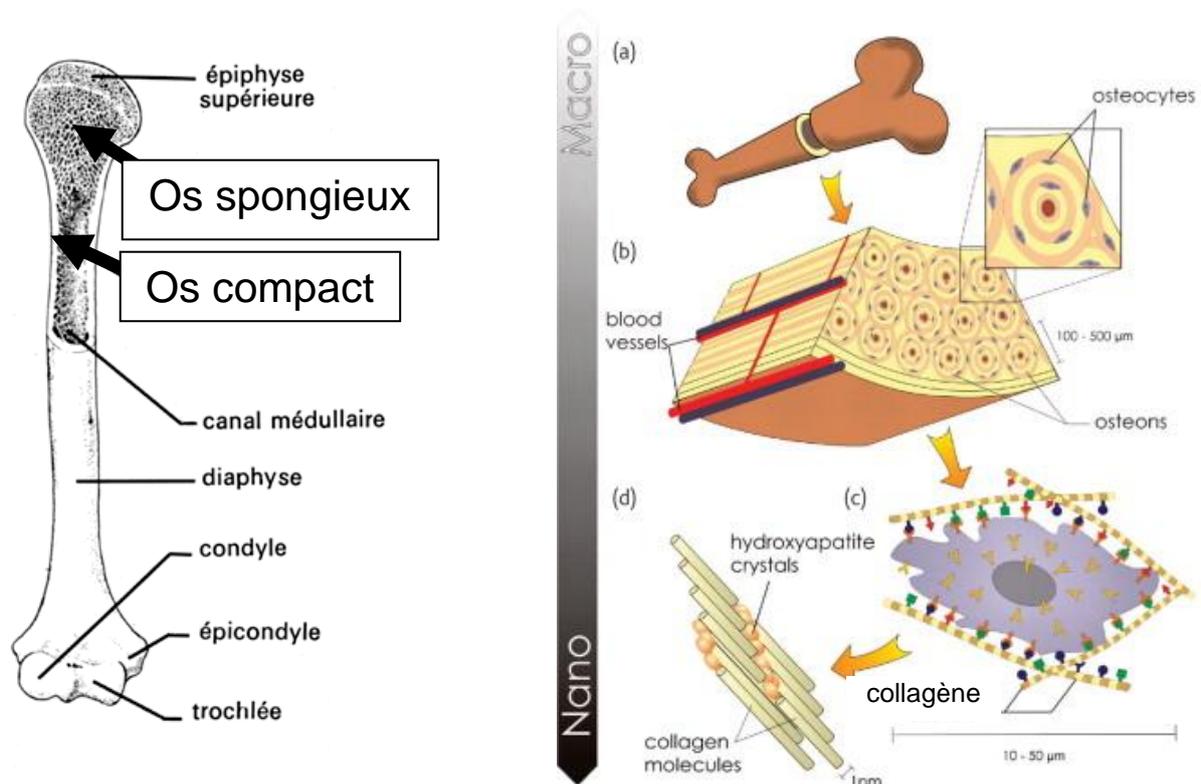


Figure 2 : Structure d'un humérus (Stevens, 2008).

L'os compact constitue la structure portante de l'os et doit être suffisamment **résistant** et **rigide** pour pouvoir supporter les efforts et le poids des organes qui reposent sur lui. Comme son nom l'indique il présente une structure dense, telle qu'on peut la voir sur la photographie prise au Microscope Électronique à Balayage (MEB) sur une coupe d'os (Figure 3).

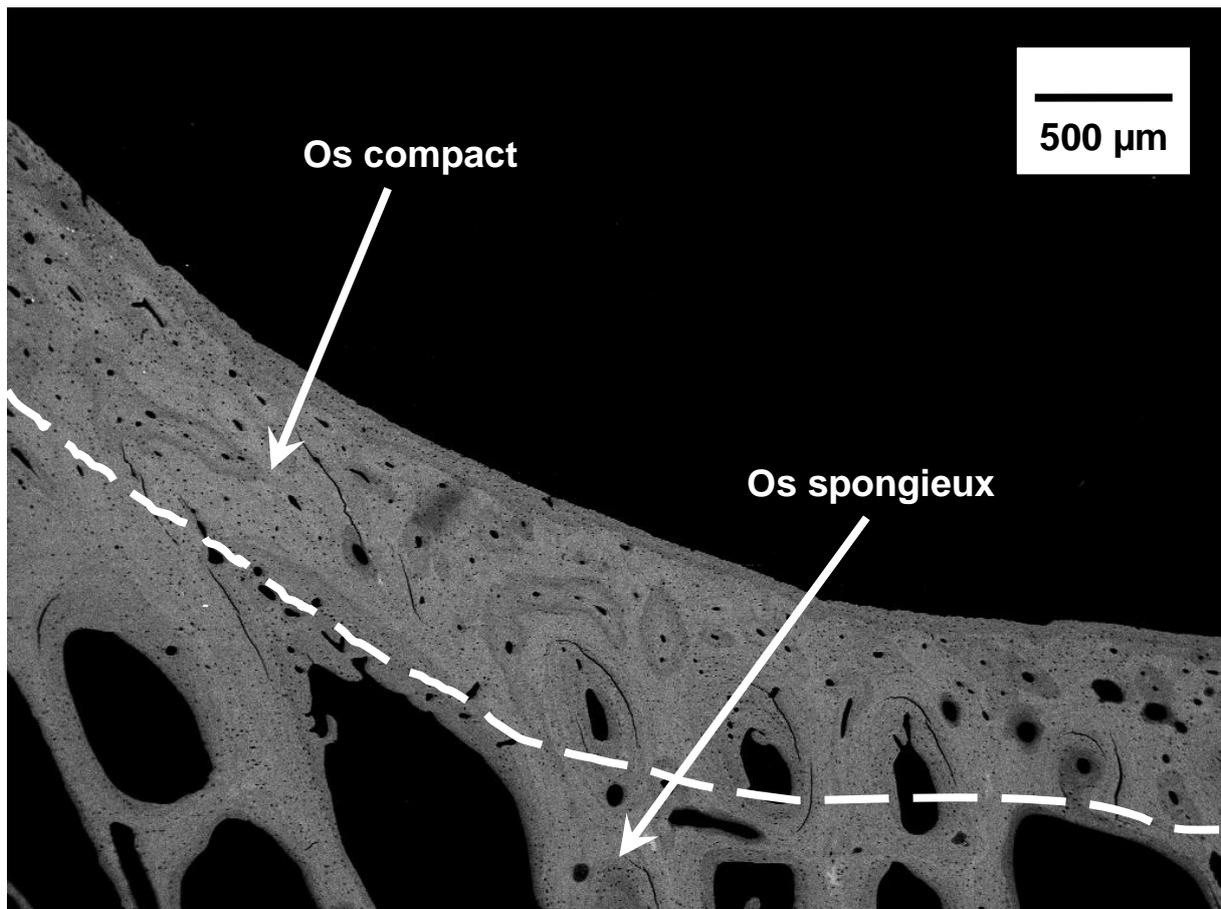


Figure 3 : Photographie au MEB d'une coupe d'os réalisée au laboratoire LIOAD.

La **résistance** d'un os peut, comme pour les autres matériaux, être caractérisée par sa contrainte de rupture (en traction, compression...), grandeur exprimée en pascals et traduisant la contrainte maximale supportable par le matériau sans se rompre. Sa **rigidité** peut s'exprimer par un module d'élasticité (par exemple le module d'Young E en pascals). Il correspond à la capacité du matériau à se déformer plus ou moins sous l'effet de la contrainte.

La fonction de support n'est pas majoritairement assurée par l'os spongieux. Celui-ci présente une structure trabéculaire qui lui permet d'abriter les cellules, mais dont les propriétés mécaniques sont beaucoup plus faibles que celles de l'os compact. Sa structure est illustrée par les Figure 3 et Figure 4.

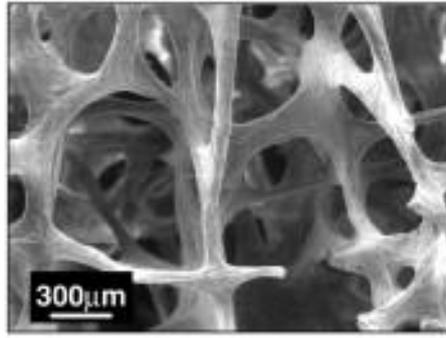


Figure 4 : Structure de la partie minérale de l'os spongieux (Fratzl et al., 2007).

L'os peut être assimilé à un matériau composite contenant une phase minérale majoritaire et une phase organique dont l'organisation est illustrée sur la Figure 2 (à droite). La partie minérale de l'os représente en moyenne 65% à 70% de sa masse et est essentiellement composée de cristallites d'une apatite phosphocalcique naturelle dont la structure et la composition chimique sont proches de celle d'une hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Une composition chimique possible du minéral osseux peut être représentée par la formule suivante :



C'est l'intégration de cette partie minérale dans le tissu qui donne à l'os sa **rigidité** et sa **dureté** (H), cette dernière caractérisant sa résistance au poinçonnement, c'est-à-dire sa capacité à résister à l'enfoncement d'un autre corps sous l'effet d'une force. La partie organique du tissu est principalement composée d'une matrice entrelacée de fibres de collagène (20% de la masse totale de l'os) qui lui confère une meilleure **ténacité** et une meilleure tolérance à l'endommagement. En effet, l'os composite est capable de se déformer de manière élastique et sans se rompre sur une gamme de déformation beaucoup plus grande que sa matrice minérale seule. La **ténacité**, grandeur caractérisant la résistance d'un matériau à la propagation de fissure à partir de défauts, est une propriété importante de l'os car c'est elle qui lui permet de conserver son intégrité sous charge et de tolérer la présence de défauts sans se rompre. La ténacité (K_{IC}) s'exprime en $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Les mesures sur différents os de ces quatre propriétés mécaniques essentielles (module d'Young, ténacité, dureté et contrainte de rupture) ont fait l'objet de nombreuses publications. Des exemples d'ordres de grandeurs de ces propriétés sont présentés dans le Tableau 1 (Follet, 2002; Keller et al., 1990; Suchanek et al., 1998).

Propriété	Os compact	Os spongieux
Module d'Young (GPa)	7-30	0,5-15
Résistance en flexion (MPa)	50-150	10-20
Résistance en compression (MPa)	100-230	2-12
Allongement à la rupture (%)	1-3	5-7
Ténacité (MPa.m ^{1/2})	1-12	-

Tableau 1 : Gammes de propriétés mécaniques des os compacts et spongieux.

D'après ce tableau de compilation, la résistance mécanique de l'os compact est comprise entre 50 et 230 MPa selon le mode de sollicitation. Son module d'Young moyen est voisin de 20 GPa et sa ténacité est comprise entre 1 et 12 MPam^{1/2}. L'os spongieux, plus poreux, présente des propriétés mécaniques beaucoup plus faibles mais une meilleure tolérance à l'endommagement.

L'os est de plus un tissu vivant en perpétuel renouvellement sous l'action de cellules spécialisées. Le processus de dégradation des parties vieillissantes du squelette (résorption) et de son remplacement par des nouveaux os (substitution) est appelé le remodelage osseux. Il est assuré par des unités fonctionnelles de remodelage associant des cellules particulières, les ostéoblastes et les ostéoclastes, et se décompose en un cycle de quatre grandes étapes schématisées sur la Figure 5.

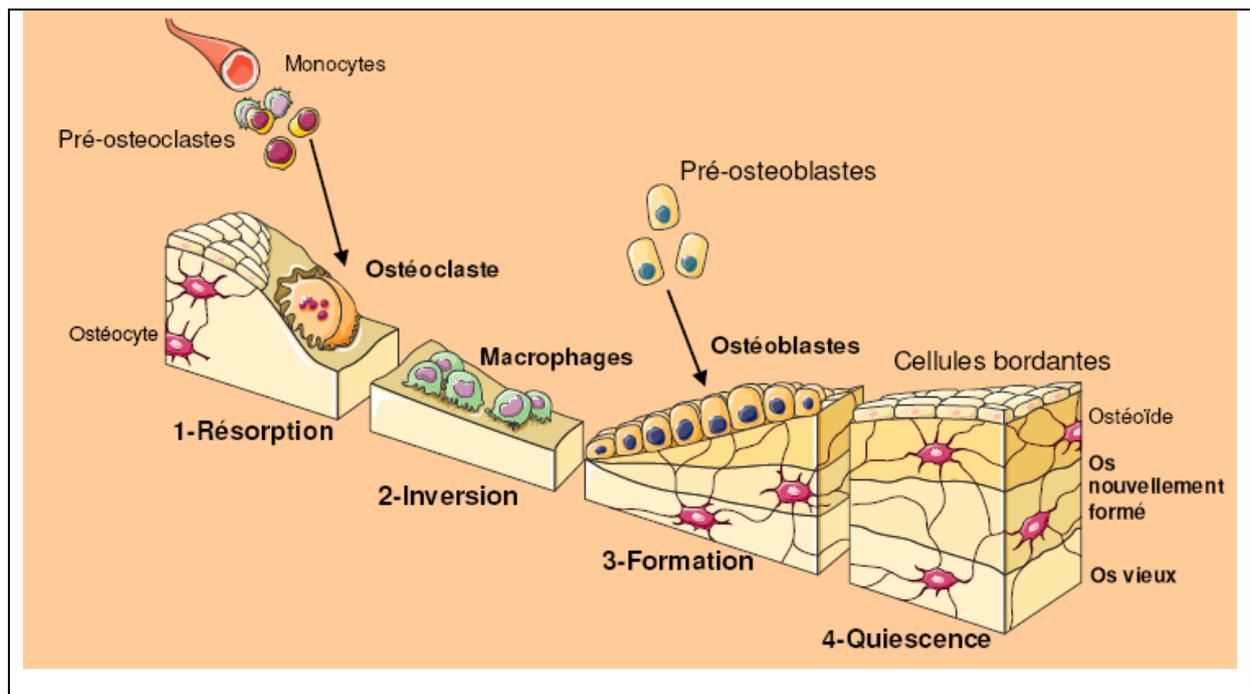


Figure 5: Etapes du processus de remodelage du squelette par les cellules. D'après Collin, 2006.

1. La phase d'activation et de résorption : les ostéoclastes recrutés sécrètent un acide sur l'os capable de dissoudre sa partie minérale et d'en libérer les espèces chimiques dans le milieu environnant.
2. La phase d'inversion : une fois la lacune creusée dans l'os, les précurseurs ostéoblastiques la colonisent à la place des ostéoclastes.
3. La phase de formation : une nouvelle matrice osseuse est sécrétée par les ostéoblastes à partir des espèces chimiques en sursaturation dans le milieu environnant et vient combler la lacune.
4. La phase latente de quiescence : entre deux cycles de remodelage, la surface de l'os est recouverte de cellules protectrices appelées cellules bordantes qui sont des ostéoblastes au repos.

Le remodelage osseux a toujours pour conséquence de minimiser les contraintes mécaniques dans l'os renouvelé, soit en faisant disparaître des défauts dus au vieillissement du matériau, soit en modifiant la géométrie des os pour les renforcer dans les zones fortement sollicitées. Son rythme est d'ailleurs dépendant des contraintes appliquées ; plus l'os est sollicité mécaniquement, plus son remodelage est fréquent.

1.2 Les greffes osseuses

1.2.1 Les différentes familles de greffes osseuses

Un certain nombre d'accidents ou de pathologies (cancer, ostéoporose, etc.) peuvent entraîner un déficit osseux chez l'être humain. Les chirurgiens sont alors amenés à remplacer cet os manquant par des greffes. Celles-ci doivent remplir au mieux les fonctions principales de l'os qu'elles remplacent :

- La fonction biologique : être biocompatibles, c'est-à-dire tolérées par les tissus environnants et si possible intégrées par l'organisme.
- La fonction mécanique : assurer la fonction de support dévolue au squelette, ce qui signifie être capable de résister à la charge qui leur est imposée sans se rompre.

Elles peuvent être des tissus vivants prélevés ou des matériaux inertes (substituts osseux synthétiques), présentant chacun des avantages et des inconvénients détaillés par la suite. À l'heure actuelle, les déficits osseux sont encore principalement comblés par des greffes d'os pouvant provenir de plusieurs origines :

- Dès lors que le volume manquant n'est pas trop important et le patient capable de subir une double opération chirurgicale, le premier choix est généralement de pratiquer une **autogreffe** (ou encore greffe autologue) en prélevant dans un autre de ses os, le volume d'os nécessaire pour combler le manque. L'os prélevé possède alors les marqueurs biologiques propres au patient et n'induit donc pas de réaction immunitaire de rejet de la greffe. Mais en contrepartie, le prélèvement de l'os nécessite une seconde opération douloureuse et ne permet pas toujours de disposer d'un volume suffisant à greffer.

- Les greffes osseuses peuvent aussi provenir d'un autre individu d'une même espèce, auquel cas elles seront appelées **allogreffes**. Ces greffes d'origine humaine sont disponibles en grandes quantités mais ne présentent pas forcément les mêmes marqueurs biologiques que le patient et doivent donc être accompagnées d'un traitement médicamenteux lourd, afin que le greffon ne soit pas à l'origine de réactions inflammatoires pouvant aller jusqu'au rejet. Ces greffes étrangères nécessitent de plus des précautions sanitaires, afin d'éviter de contaminer le patient.

- Une dernière alternative de moins en moins utilisée mais qui reste possible, réside dans les greffes de tissus osseux prélevés sur des animaux (souvent des bovins) et déprotéinés, appelées **xénogreffes**. Comme pour les allogreffes, elles doivent être accompagnées d'un traitement antirejet et présentent une efficacité limitée et des risques de contamination.

Pour faire fi de ces problèmes, les greffes sont de plus en plus souvent remplacées par des matériaux de substitution osseuse synthétiques devant pouvoir assurer les fonctions de l'os remplacé le temps de leur remodelage sous forme d'un os néoformé. Trois grandes familles chimiques de matériaux ont été utilisées avec plus ou moins de succès, les sulfates, les carbonates et les phosphates de calcium. La particularité de ces derniers est d'avoir une composition chimique proche de celle de la partie minérale de l'os. Celle-ci confère à ces matériaux des propriétés particulières nécessaires à une bonne implantation :

- La biocompatibilité : Le matériau est « toléré » par l'organisme et ne provoque pas de réactions inflammatoires de rejet.

○ La bioactivité : Le matériau est susceptible d'avoir des interactions chimiques avec les tissus environnants favorables à la reconstruction d'un os fonctionnel. Cette notion de bioactivité regroupe elle-même deux concepts :

- L'ostéoconduction : la capacité de l'implant à servir de guide à la reconstruction osseuse.
- La biorésorption : la composition chimique du substitut, quasi identique à celle de l'os au contact duquel il est implanté, va, en quelque sorte, tromper les cellules qui vont alors le prendre pour un os véritable et le soumettre lui aussi au processus de remodelage.

Ces deux effets vont permettre à l'implant d'être progressivement dégradé par l'organisme et remplacé par un os naturel.

○ La biofonctionnalité : Le matériau est susceptible de remplir une ou plusieurs des fonctions de l'os. En particulier, les propriétés mécaniques du matériau doivent être suffisantes au moment de l'implantation pour remplir le rôle de support mais ces propriétés mécaniques sont actuellement très limitées.

Parmi les trois sels de calcium mentionnés, ceux qui présentent le meilleur comportement biologique sont les phosphates de calcium. Les principaux phosphates de calcium d'intérêt biologique sont rassemblés dans le Tableau 2, avec leur rapport atomique calcium sur phosphore Ca/P.

Composé	Abréviation usuelle	Formule brute	Rapport Ca/P
Phosphate dicalcique dihydraté	DCPD	$\text{CaHPO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$	1
Phosphate dicalcique anhydre	DCPA	CaHPO_4	1
Phosphate octocalcique	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	1,33
Phosphate tricalcique	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Hydroxyapatite	HA ou OHAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Phosphate tétracalcique	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2

Tableau 2: Principales compositions des orthophosphates de calcium d'intérêt biologique.

Parmi ces compositions, l'hydroxyapatite (HA) et le phosphate tricalcique (TCP) sont les plus utilisées comme substituts osseux car elles sont les deux seules phases phosphocalciques biocompatibles stables au-delà de 700°C (Dorozhkin, 2007; LeGeros et al., 2003), ce qui

permet de les fritter pour obtenir des céramiques avec des propriétés mécaniques intéressantes. Elles sont aussi couramment mélangées pour fabriquer un matériau mixte : le phosphate de calcium biphasé (« Biphasic Calcium Phosphate » en anglais, abrégé par la suite en BCP), bénéficiant des avantages relatifs à chacune des deux phases :

- L'HA est le composé synthétique dont la structure se rapproche le plus de celle de la partie minérale de l'os. Elle permet la précipitation à sa surface des cristaux d'apatite naturelle à partir des ions phosphates et calcium en sursaturation dans le milieu environnant (Daculsi et al., 1990).

- Le β -TCP, quant à lui, est plus résorbable que l'HA, ce qui permet en choisissant la proportion de HA et de β -TCP de contrôler la cinétique de dissolution de l'implant de manière à l'adapter à celle de la repousse osseuse (Daculsi et al., 2003; Yamada et al., 1997).

1.2.2 Structure poreuse des implants phosphocalciques

Nous avons vu plus haut que les BCP étaient susceptibles d'être remplacés par un nouvel os au cours de leur remodelage. Cependant, pour que la repousse osseuse puisse se produire jusqu'au cœur de l'implant, sa structure doit être fortement poreuse (au moins 50% du volume de l'implant (Gauthier et al., 1998) avec une architecture particulière des pores. La porosité doit être entièrement interconnectée pour permettre une imprégnation totale de l'implant par les fluides biologiques, nécessaires à la vie et au développement des cellules. Cette interconnexion peut être assurée, par exemple, par des pores de petit diamètre résultant d'un frittage incomplet de la matrice céramique phosphocalcique, que l'on nommera par la suite microporosité. Pour mémoire, la microporosité d'une céramique au cours de son frittage évolue schématiquement de la manière suivante : un cru céramique, obtenu par pressage d'une poudre, par mise en forme d'une pâte ou par coulage d'une poudre en suspension dans un liquide appelée barbotine, est constitué de grains de matière minérale empilés et accolés les uns aux autres. Ils laissent libres entre eux des espaces intergranulaires généralement interconnectés. Au cours du frittage de la céramique, à haute température, la matière migre depuis la surface et/ou l'intérieur des grains vers les points de contact entre les grains pour former des cous de frittage. À mesure de l'avancée du frittage, ces cous s'élargissent progressivement et les interstices entre les grains rétrécissent de plus en plus. À partir d'un certain stade, les cavités intergranulaires ne sont plus que des pores isolés entre plusieurs grains. Si le frittage est mené à son terme, la porosité est totalement éliminée et le matériau

n'est plus alors qu'une matrice céramique continue composée de grains délimités par des joints de grains. L'évolution de la microstructure d'une céramique est illustrée sur la Figure 6.

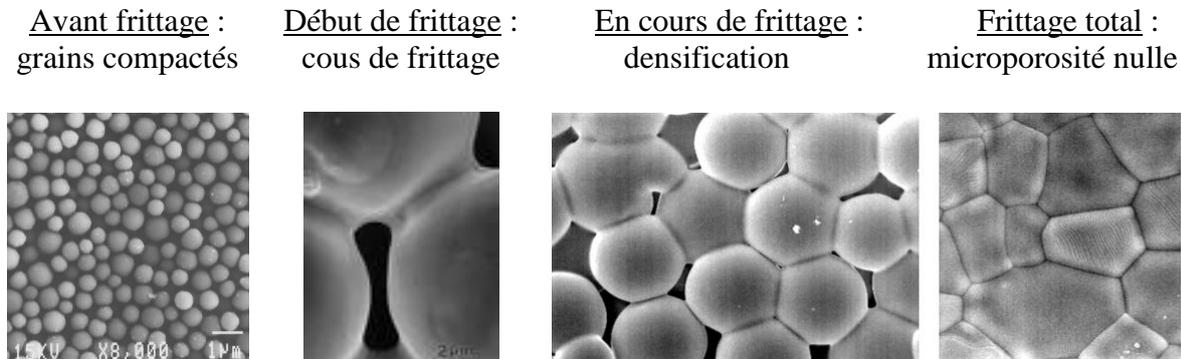


Figure 6 : Images illustrant l'avancée du frittage d'une poudre céramique (Cours de céramique, ENSCI).

Il a aussi été reporté (Gauthier et al., 1998) que les implants phosphocalciques devaient contenir des pores de grandes dimensions, désignés sous l'appellation macropores (au-delà de 80-100 microns), qui permettent la colonisation en profondeur de l'implant par les cellules. Ce sont généralement des espaces laissés vides dans la structure par l'élimination de porogènes (naphtalène, urée, saccharose, PMMA, chitosan, etc.). Ils possèdent alors la forme générale des porogènes précurseurs après décomposition. Il existe une norme (IUPAC) définissant des catégories de pores selon leurs tailles, mais la désignation des gammes de porosité dans le domaine des biomatériaux est différente :

- Les pores de diamètre inférieur à 10 μm sont appelés micropores.
- Les pores de diamètre supérieur à 100 μm sont désignés par le nom de macropores.
- Les pores dont le diamètre est intermédiaire sont regroupés dans la mésoporosité.

Les implants phosphocalciques classiques contiennent ainsi des macropores isolés ou interconnectés dans une proportion de 40% au moins, intégrés dans une matrice céramique microporeuse (au moins 15% de microporosité pour conserver l'interconnexion) résultant d'un frittage incomplet. De manière générale, les propriétés mécaniques d'un matériau diminuent avec l'augmentation de la porosité. Dans le cas des implants phosphocalciques, il faut donc maîtriser cette porosité pour obtenir un bon compromis entre propriétés d'intégration biologique et propriétés mécaniques, qui doivent rester suffisantes pour assurer la fonction de support de l'os remplacé.

1.3 Précédentes études sur les propriétés mécaniques des phosphates de calcium

Les propriétés mécaniques des phosphates de calcium ont souvent été mesurées sur quelques échantillons en complément d'études visant, par exemple, à vérifier la viabilité biologique des matériaux (capacité à induire la repousse osseuse) ou à déterminer les éventuelles améliorations apportées à la structure ou à la méthode de fabrication des implants (Chu et al., 2002; Dantas et al., 2008). D'autres études évaluent la modification du frittage et des propriétés mécaniques d'implants modifiés ou renforcés soit par dopage (Bousslama et al., 2009), soit par la mise en œuvre de composites (Jinawath et al., 2002; Lopes et al., 1999; Quiquerez et al., 2008; Silva et al., 2001; Suchanek et al., 1996; Tancred et al., 1998). Le présent paragraphe n'a pas pour objectif d'établir une liste exhaustive de tous les travaux mentionnant les propriétés mécaniques des phosphates de calcium (HA, TCP et BCP), mais de donner un aperçu des principales études dans le domaine, en particulier lorsque les mesures ont été faites et/ou exprimées en fonction de la porosité. Les mesures du comportement mécanique des phosphates de calcium pour la substitution osseuse sont souvent focalisées sur la contrainte de rupture du matériau et parfois complétées par la mesure des propriétés élastiques. Ainsi, la préoccupation principale vis-à-vis du comportement mécanique des prothèses est de s'assurer qu'elles ne rompent pas une fois implantées et donc que leur résistance mécanique est suffisamment forte.

Les matériaux préparés par Ruseska *et al.* (Ruseska et al., 2006) sont obtenus par compaction isostatique de mélanges de poudres commerciales d'HA et de TCP et par frittage conventionnel sous air jusqu'à une température de 1200°C. Après frittage total, ils ne contiennent quasiment plus de porosité résiduelle (moins de 2% de microporosité) ce qui ne permet pas de donner une idée des variations des propriétés en fonction de la porosité. Ils sont cependant intéressants car ils donnent une idée des propriétés intrinsèques des matrices céramiques denses de différents BCP contenant plus ou moins d'HA et de TCP, ainsi que des deux matériaux monophasés. Les valeurs des propriétés mécaniques du matériau (module d'Young E , coefficient de Poisson nommé μ , module de cisaillement G et module de compressibilité K) sont calculées à partir de mesures réalisées avec une technique ultrasonore et des tests de flexion trois points. Les résultats des mesures du module d'Young sont présentés dans le Tableau 3.

$T_{\text{sint.}} [^{\circ}\text{C}]$ /2h	E-modulus [GPa]				
	BHA	TCP	<i>BHA :TCP</i> =75:25	<i>BHA :TCP</i> =50:50	<i>BHA :TCP</i> =25:75
1150	73.1	71.7	110.6	106.3	92.1
1180	81.4	71.2	107.8	103.9	103.2
1200	75.6	70.4	93.2	106.5	102.0

Tableau 3 : Mesures par techniques ultrasonores du module d'Young de l'HA (BHA ici), du TCP et de différents BCP en fonction de la température de frittage $T_{\text{sint.}} [^{\circ}\text{C}]$ (Ruseska et al., 2006).

Ces résultats semblent indiquer que le module d'Young intrinsèque des BCP (de l'ordre de 105 GPa) dépend peu de la proportion en HA et en TCP et est supérieur au module des matériaux HA et TCP monophasés qui présentent un module d'Young équivalent (de l'ordre de 70 à 80 GPa). Un effet de synergie entre les deux phases est mis en avant par les auteurs pour expliquer cette augmentation du module d'Young dans les composites par rapport aux phases pures. Cependant, ces résultats restent surprenants. Les mesures du coefficient de Poisson des mêmes matériaux sont présentées dans le Tableau 4.

$T_{\text{sint.}} [^{\circ}\text{C}]$ /2h	μ				
	BHA	TCP	<i>BHA :TCP</i> =75:25	<i>BHA :TCP</i> =50:50	<i>BHA :TCP</i> =25:75
1150	0.28	0.23	0.26	0.36	0.29
1180	0.25	0.25	0.25	0.25	0.27
1200	0.26	0.23	0.30	0.30	0.31

Tableau 4 : Coefficient de Poisson μ de l'HA (BHA ici), du TCP et de différents BCP en fonction de la température de frittage $T_{\text{sint.}} [^{\circ}\text{C}]$ (Ruseska et al., 2006).

Compte tenu de la variabilité des mesures, les coefficients de Poisson de l'HA, du TCP et des BCP denses semblent pouvoir être confondus et assimilés à une valeur commune de l'ordre de 0,25. Les différentes propriétés mécaniques mesurées dans cette étude sont du même ordre de grandeur pour HA, TCP et pour les BCP. Il est donc raisonnable de considérer que tous ces phosphates de calcium devraient présenter un comportement mécanique proche, c'est pourquoi nous avons focalisé cette revue sur les études concernant ces trois matériaux.

1.3.1 Influence de la macroporosité sur les propriétés mécaniques des phosphates de calcium

Peu d'auteurs se sont intéressés à l'influence de la variation de la macroporosité seule sur les propriétés mécaniques des phosphates de calcium, en conservant un même cycle de frittage pour toutes les éprouvettes (condition supposée conduire à une microporosité fixe).

Une étude de Lu *et al.* (Lu et al., 2003) montre l'influence des modifications de la macroporosité induites par l'augmentation de la taille et de la proportion de particules de chitosan utilisées comme porogène dans une hydroxyapatite dense (microporosité quasiment nulle). Lors du traitement thermique d'élimination des porogènes, le chitosan fond et laisse dans le matériau une macroporosité interconnectée aux points de contacts initiaux entre les sphères de chitosan. Ces macropores ne sont donc pas isolés. La résistance mécanique du matériau est mesurée par flexion trois points sur des barreaux frittés à 1200°C pendant deux heures. Les résultats de ces mesures, ainsi que la densité et la porosité ouverte des matériaux, sont rassemblés dans le Tableau 5.

Chitosan content (wt %)	Bending strength (MPa) for chitosan size of			Volume density (g/cm ³) for chitosan size of			Open porosity (%) for chitosan size of		
	30–40 (µm)	70–80 (µm)	300–360 (µm)	30–40 (µm)	70–80 (µm)	300–360 (µm)	30–40 (µm)	70–80 (µm)	300–360 (µm)
10	30.46 ± 2.23	17.77 ± 1.56	7.11 ± 0.82	2.64 ± 0.28	2.65 ± 0.25	2.61 ± 0.37	9.50 ± 1.12	14.14 ± 1.53	14.64 ± 1.33
20	15.39 ± 1.34	4.98 ± 1.12	0.42 ± 0.09	2.25 ± 0.09	2.20 ± 0.33	2.14 ± 0.25	25.30 ± 1.57	28.31 ± 1.21	29.70 ± 2.06
30	7.02 ± 0.78	1.64 ± 0.33	0.26 ± 0.07	1.63 ± 0.07	1.85 ± 0.42	1.88 ± 0.43	30.85 ± 1.36	39.44 ± 1.95	38.14 ± 1.83
40	2.62 ± 0.56	0.24 ± 0.05	—	1.64 ± 0.17	1.51 ± 0.16	—	47.02 ± 1.58	51.32 ± 2.23	—

Sintering condition: 1200 °C, 2 h.

Tableau 5 : Mesures de résistance mécanique en flexion et de la porosité d'une HA macroporeuse (Lu et al., 2003).

La résistance mécanique en flexion du matériau diminue progressivement depuis 30,46 MPa jusqu'à 0,26 MPa, à mesure que la proportion et la taille des particules de porogène utilisées augmentent. La plage de macroporosité étudiée est assez large et s'étend depuis 9,5% jusqu'à 38,14%, mais l'étude ne comporte pas de mesure sur une référence ne contenant pas de macropores et les mesures n'ont pas été décrites à l'aide de modèles.

1.3.2 Influence de la microporosité sur les propriétés mécaniques des phosphates de calcium

Contrairement à l'étude de l'influence de la macroporosité sur les propriétés mécaniques des phosphates de calcium, plusieurs études concernant l'influence de la microporosité ou de la température de frittage sont disponibles dans la littérature (Milosevski et al., 1999; Pattanayak et al., 2007; Raynaud et al., 2002; Thangamani et al., 2002; Veljovic et al., 2009).

Pattanayak *et al.* étudient parmi d'autres paramètres l'influence de la température du palier de frittage d'un BCP, dont dépend sa densité apparente (donc sa microporosité), sur la résistance mécanique du matériau en flexion bi-axiale (Pattanayak et al., 2007). Ces résultats sont présentés sur la Figure 7.

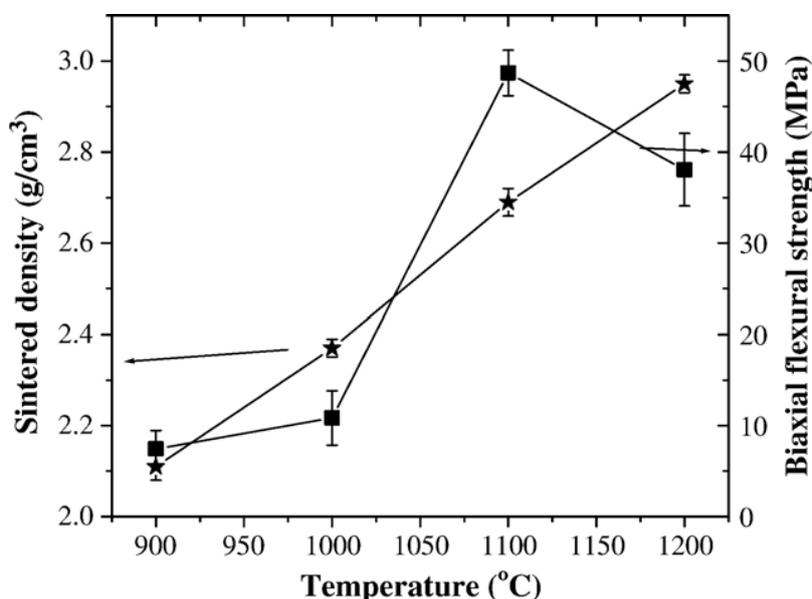


Figure 7 : Variations de la densité apparente et de la résistance en flexion bi-axiale d'un BCP en fonction de la température de frittage (Pattanayak et al., 2007).

Le BCP fabriqué ne contient pas de macropore, sa porosité diminue donc au fur et à mesure que sa densité apparente augmente pour tendre vers 3,1, la densité théorique de ce matériau. La courbe des résultats de flexion bi-axiale en fonction de la température de frittage présente une augmentation entre 900°C et 1100°C puis une légère chute entre 1100°C et 1200°C. La baisse de résistance au delà de 1100°C est attribuée à la transformation d'une partie du β -TCP en α -TCP. Cette étude permet de rendre compte globalement (mais sur peu de matériaux différents testés) de la variation d'une propriété mécanique du matériau en fonction de sa microporosité sur une assez large gamme (de 3% à 32% environ). Cette variation n'a toutefois pas été décrite à l'aide de modèles.

Milosevski *et al.* (Milosevski et al., 1999) présentent des résultats de mesures de propriétés mécaniques par méthodes ultrasonores et en flexion trois points en fonction de la microporosité d'une poudre de TCP pressée isostatiquement et frittée à différentes températures sous air (de 900°C à 1200°C). Les résultats des mesures du module d'Young en fonction de la microporosité sont tracés sur la Figure 8.

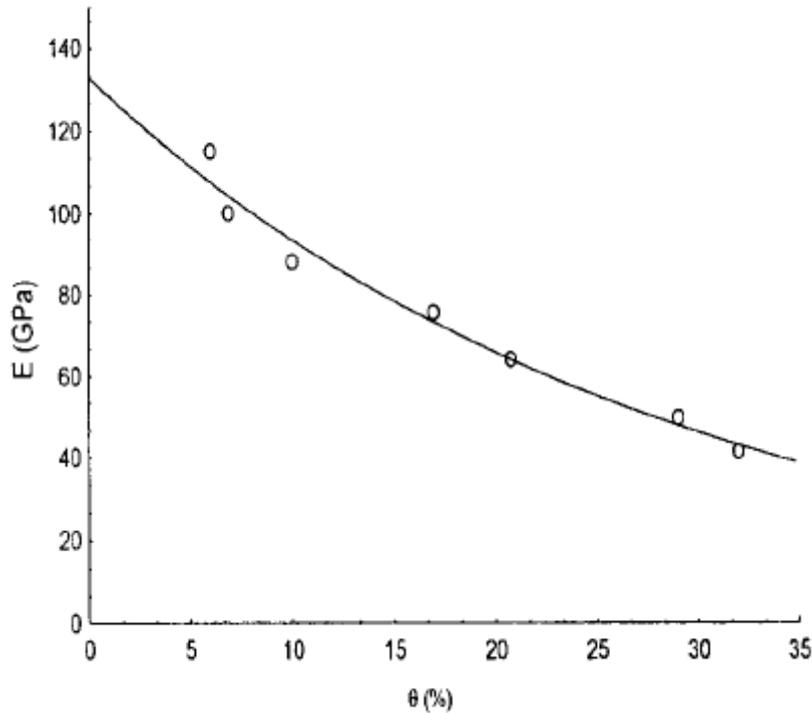


Figure 8 : Mesure du module d'Young d'un TCP en fonction de sa microporosité (Pattanayak et al., 2007).

Le module d'Young du matériau le plus dense (6% de microporosité) vaut 115 GPa et son coefficient de Poisson 0,23. Le module d'Young du matériau décroît ensuite de plus en plus lentement à mesure que la microporosité augmente jusqu'à 32% (large gamme de microporosité décrite). Une courbe de régression est ajoutée sur le graphique qui décrit très bien la variation du module d'Young en fonction de la porosité mais l'équation correspondante n'est pas précisée. Quelques propriétés mécaniques ont de plus été mesurées ponctuellement sur des matériaux contenant, en plus d'une microporosité de la matrice céramique de 22%, des macroporosités générées par l'introduction de deux porogènes différents :

- Dans le cas de fibres de carbone mélangées avec la poudre de TCP puis éliminées lors du frittage, la porosité totale du matériau obtenu est de $55 \pm 6\%$. Les essais mécaniques donnent alors les résultats suivants : module d'Young : $E = 5 \pm 0,3$ GPa ; résistance en flexion : $\sigma_{rf} = 11 \pm 3$ MPa et résistance en compression : $\sigma_{rc} = 21,4 \pm 2,6$ MPa.

- Une autre structure macroporeuse est obtenue par imprégnation d'une mousse polyuréthane avec une barbotine de TCP ; la porosité totale du matériau obtenu vaut alors $70\pm 4\%$. Les essais mécaniques donnent : module d'Young : $E = 2,1\pm 0,3$ GPa ; résistance en flexion : $\sigma_{rf} = 6\pm 3$ MPa et résistance en compression : $\sigma_{rc} = 11\pm 3$ MPa.

1.3.3 Influence d'une porosité bimodale sur les propriétés mécaniques des phosphates de calcium

Les travaux de diverses équipes sur les phosphates de calcium pour l'implantation osseuse, parmi lesquels Gautier *et al.* (Gauthier et al., 1998) ont déterminé qu'une importante porosité interconnectée était nécessaire pour permettre une dissolution progressive de l'implant et une repousse osseuse jusqu'en son cœur. Cette structure est généralement assurée par la présence de macropores dans une matrice céramique à microporosité interconnectée. Plusieurs études se sont attachées à décrire l'influence de la proportion de ces différentes classes de porosités sur les propriétés mécaniques des implants :

- En 1988, l'équipe de De Groot *et al.* fait partie des premières à s'intéresser à la variation des propriétés mécaniques des phosphates de calcium en fonction de leur porosité totale. Ils mesurent la variation de la résistance en compression et en flexion d'HA et de β -TCP (alors désigné par le terme β -whitlockite) frittés quasiment totalement (de 0 à 5% de microporosité résiduelle) en fonction de la macroporosité introduite (De Groot, 1988). La microporosité désigne ici le volume des espaces restant entre les grains après frittage incomplet (quelques microns de diamètre). Les macropores générés dans la matrice céramique en diverses proportions, de 0 à 50%, ont, quant à eux, des diamètres équivalents de plusieurs centaines de microns. Les principaux résultats de cette campagne de mesure sont présentés sur la Figure 9.

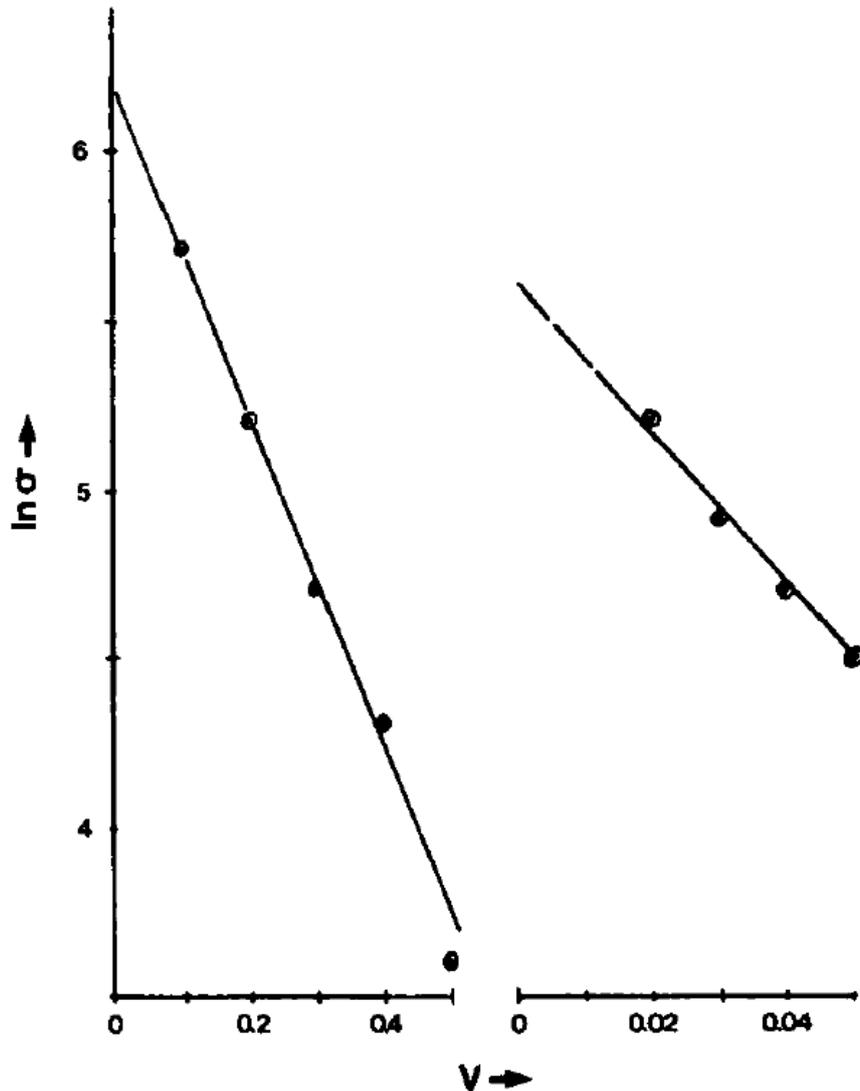


Figure 9: Mesures de la résistance en compression en fonction de la porosité totale (à gauche) et de la résistance en flexion en fonction de la microporosité (à droite). Les droites en traits pleins représentent les meilleures descriptions des mesures par des lois exponentielles (De Groot, 1988).

La résistance mécanique du matériau est placée sur une échelle logarithmique ce qui donne une représentation linéaire sur le graphique des lois exponentielles utilisées pour la description des mesures. L'équation du modèle utilisé pour décrire les résultats de mesures de résistance en compression σ_c en fonction de la fraction poreuse totale V_p (principalement la macroporosité) est la suivante :

$$\sigma_c(V_p) = 700 \exp(-5V_p) \text{ en MPa} \quad (1)$$

La résistance en compression extrapolée du matériau dense vaut 700 MPa et diminue jusqu'à environ 57 MPa pour une porosité totale de 50%. De Groot *et al.* ont aussi évalué la diminution de la résistance mécanique en flexion en fonction de la fraction microporeuse V_{mp}

sur une très faible gamme (de 0 à 5% de microporosité). Celle-ci est alors décrite par la loi exponentielle suivante :

$$\sigma_f(V_{mp}) = 220 \exp(-20V_{mp}) \text{ en MPa} \quad (2)$$

La résistance en flexion extrapolée du matériau dense vaut 220 MPa et diminue jusqu'à 81 MPa pour une microporosité de 5%. La résistance mécanique du matériau semble donc plus affectée par l'augmentation de la microporosité que par celle de la porosité totale. Enfin il est intéressant de noter que De Groot *et al.* décrivent les résultats de mesures sur des échantillons de HA et de β -TCP avec la même équation, considérant que leur comportement et leurs propriétés mécaniques intrinsèques sont très proches.

- Bignon *et al.* (Bignon et al., 2003) ont utilisé le même type de loi exponentielle pour décrire leurs mesures de résistance en compression sur un BCP (70% HA et 30% TCP) fritté à 1125°C pendant quinze heures, en fonction de la proportion initialement introduite de porogènes (proportionnelle à la macroporosité). Tous les échantillons ayant été frittés à la même température, leur microporosité résiduelle est supposée identique. Les résultats des mesures et leur description par les modèles analytiques ajustés sont présentés sur la Figure 10.

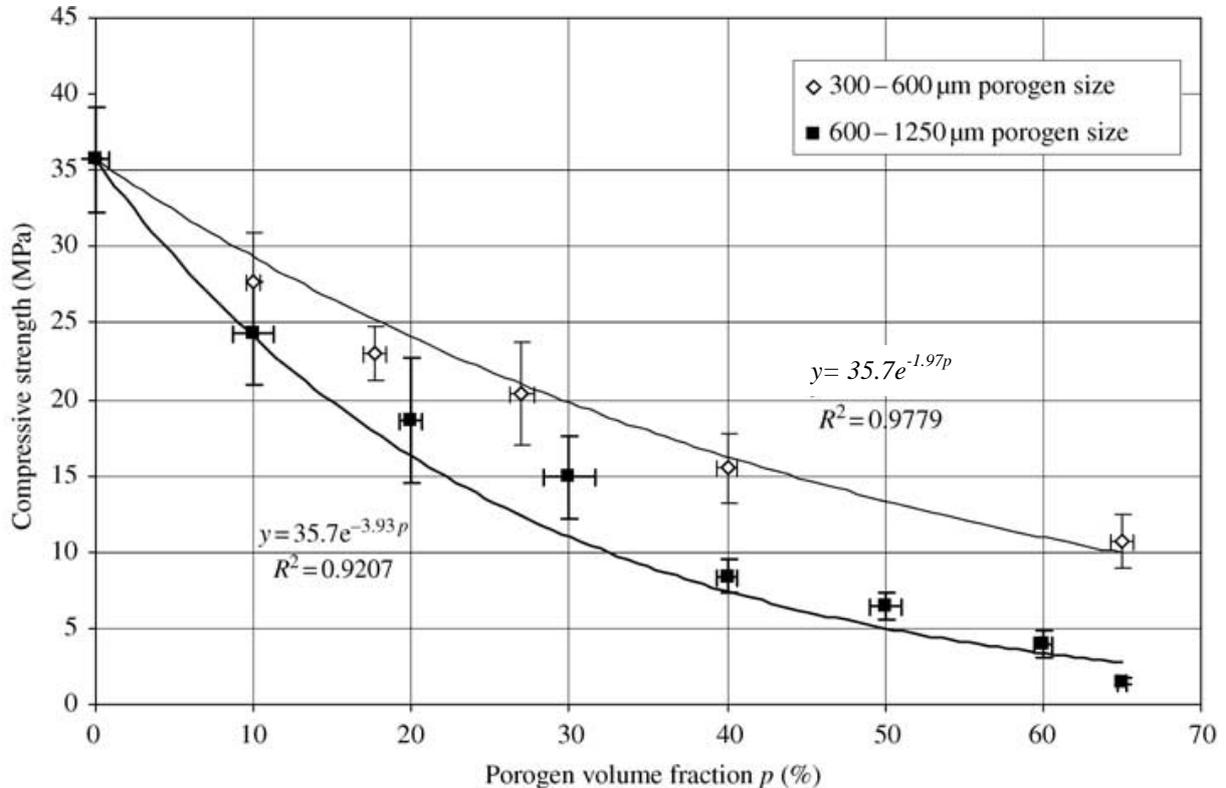


Figure 10 : Mesures de la résistance en compression d'un BCP fritté à 1125°C en fonction de la proportion de porogène introduite (Bignon et al., 2003).

La résistance en compression du matériau dense vaut 35 MPa et diminue, pour un volume de porogène introduit de 65%, respectivement jusqu'à environ 10 MPa et 2 MPa pour les gammes de macropores 300-600 μm et 600-1250 μm . D'autres mesures de résistance mécanique et de la porosité totale du BCP en fonction de la température de frittage sont présentées sur la Figure 11 pour des matériaux contenant 35% en volume de porogène initialement introduit.

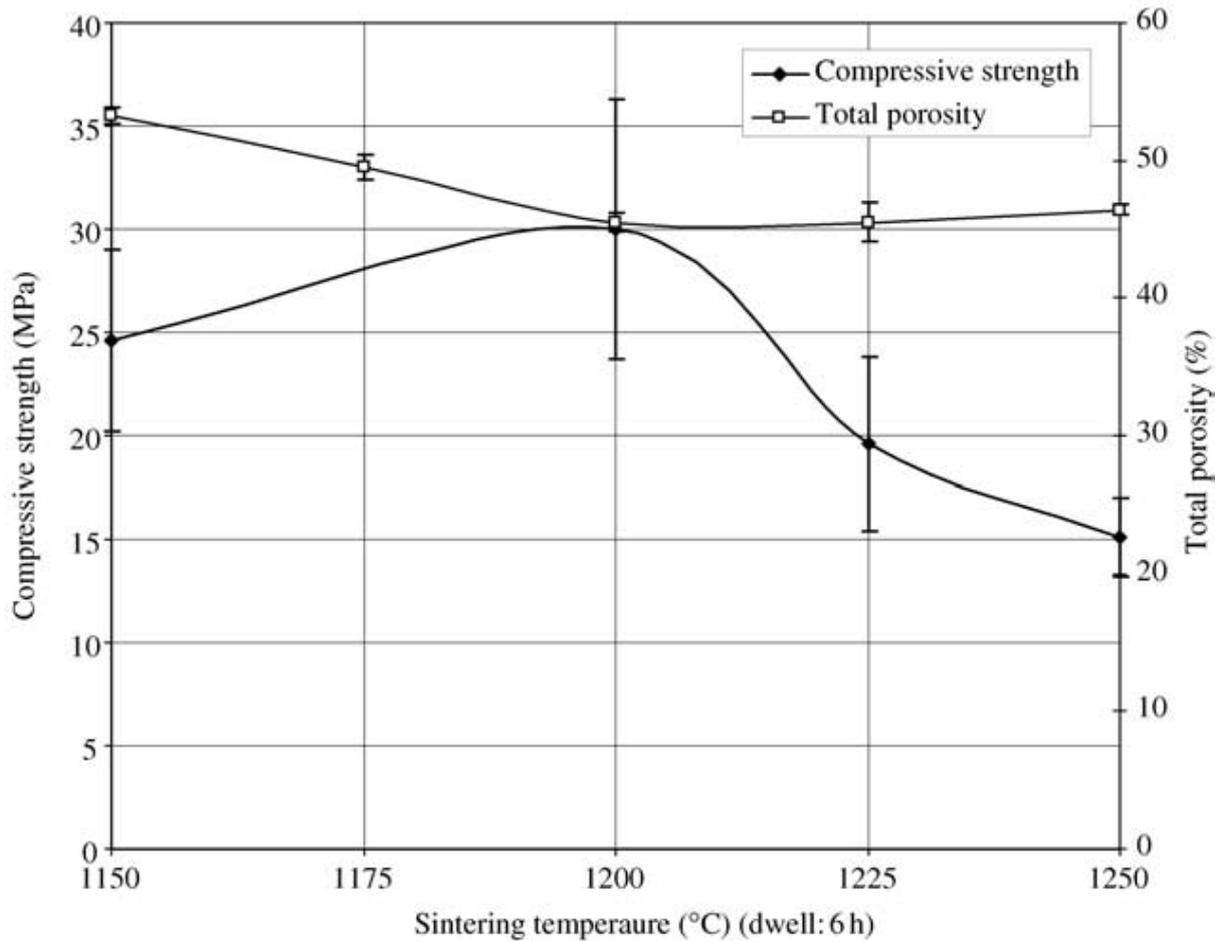


Figure 11 : Mesures de la résistance en compression et de la porosité totale d'un BCP contenant 35% de macropores en fonction de sa température de frittage (Bignon et al., 2003).

L'augmentation de la température de frittage diminue la microporosité résiduelle, qui tend vers zéro à partir de 1200°C. La porosité totale de la céramique équivaut alors uniquement à la macroporosité laissée par le porogène. On notera que cette macroporosité est en réalité inférieure à la proportion de porogène initialement introduite (30% de macroporosité pour 35% de porogène introduit). La résistance mécanique du BCP en compression augmente de 25 MPa à 30 MPa à mesure que la microporosité diminue depuis 5% du volume total jusqu'à environ 0%. Au-delà de 1200°C, la chute de la résistance mécanique est imputée à un phénomène de grossissement exagéré des grains qui diminuerait

les propriétés mécaniques du matériau. En résumé, cette étude présente la mesure de la variation de la résistance mécanique d'un BCP sur une très large plage de macroporosité (de 0 à 60% environ) mais sur une courte plage de microporosité (de 0 à 5% environ). L'effet de la macroporosité est décrit avec un modèle analytique (loi exponentielle).

- Le Huec *et al.* ont décrit les contributions respectives de la macroporosité (pores de diamètre supérieur à 100 μm et principalement centré autour de 400 μm) et de la microporosité (pores de diamètre inférieur à 100 μm) sur la résistance mécanique en compression d'une Hydroxyapatite à l'aide d'une régression empirique polynomiale (Le Huec *et al.*, 1995). La classe des micropores regroupe, dans ce cas, à la fois des pores interconnectés résultant du frittage incomplet de la céramique et dont le diamètre est centré autour de 2 μm , et des pores isolés issus de l'élimination des porogènes représentant la majorité de la classe en volume. Le matériau est obtenu par compaction de poudre de HA, frittée à différentes températures au delà de 1000°C. La contrainte de rupture du matériau est mesurée sur 150 éprouvettes dont les couples de macroporosité/microporosité décrivent un plan d'expérience. Les moyennes des résultats des mesures obtenues sur dix éprouvettes de chaque couple sont présentées sur la Figure 12.

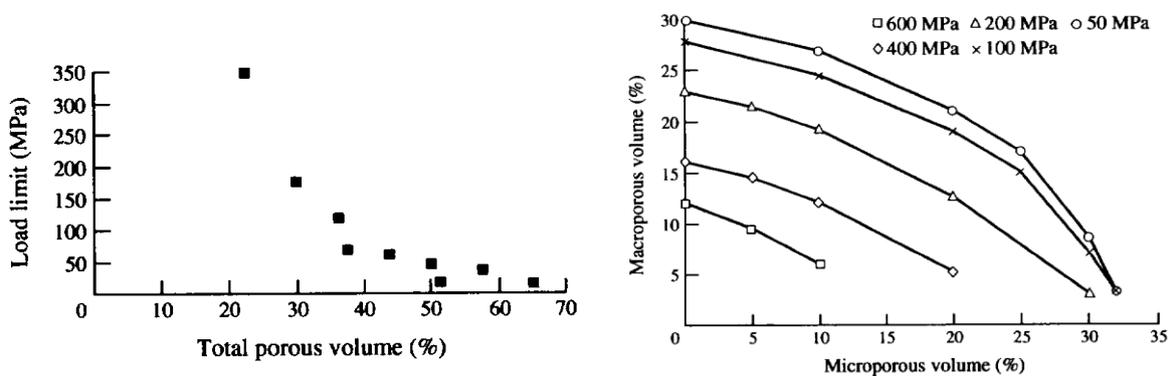


Figure 12 : Mesures de la contrainte de rupture en fonction de la porosité totale du matériau et courbes d'isorésistance extrapolées mathématiquement en fonction de la microporosité et de la macroporosité (Le Huec *et al.*, 1995).

Les résultats des 150 essais de compression sont tracés dans un premier temps en fonction de la porosité totale, montrant une décroissance progressive de la résistance mécanique du matériau avec l'augmentation de porosité depuis 350 MPa pour 22% de porosité à quelques MPa pour une porosité supérieure à 60%. Ces résultats sont ensuite interpolés et extrapolés à l'aide d'une régression polynomiale pour tracer les variations de la propriété mécanique en fonction du volume microporeux d'une part et du volume macroporeux d'autre part. Ils sont alors représentés sous la forme de courbes d'isorésistance

(Figure 12). Cette étude compte parmi celles regroupant le plus grand nombre de résultats d'essais mécaniques, répartis sur les gammes de macroporosité (de 0% à 30%) et de microporosité (de 20% à 40%) les plus larges. Néanmoins, les classes choisies pour séparer les micropores des macropores dépendent uniquement de la taille et ne permettent pas de distinguer les pores selon leur morphologie. De plus, seule la résistance en compression est mesurée.

- Une autre étude réalisée sur 32 échantillons de BCP macroporeux et microporeux a été publiée par Bouler *et al.* (Bouler et al., 1996). Une régression polynomiale empirique a là encore été utilisée pour décrire les variations de la résistance mécanique en fonction de cinq paramètres de synthèse : la macroporosité au travers de la proportion de porogène, la microporosité par la variation de la température de frittage, mais aussi la proportion de HA et β -TCP du mélange biphasique, le diamètre moyen des macropores et la contrainte de compaction appliquée lors de la mise en forme des éprouvettes. Cette étude est intéressante de par le grand nombre de paramètres de fabrication dont les variations sont reliées aux variations de la résistance mécanique du matériau. Cependant, du fait de ce grand nombre de paramètres d'entrée, il est difficile de tirer des tendances claires à partir des résultats si ce n'est que les facteurs induisant les deux plus fortes variations de la résistance mécanique du matériau sont la macroporosité puis la microporosité, variant toutes deux sur une gamme d'environ 30%.

1.3.4 Conclusions

En résumé, la littérature scientifique contient un grand nombre d'études rassemblant des collections de mesures de propriétés mécaniques des phosphates de calcium. Les divers auteurs s'accordent sur le fait que les phosphates de calcium les plus utilisés, l'HA et le β -TCP ainsi que leur mélange biphasé, le BCP, présentent des propriétés et un comportement mécanique semblables alors que leurs fonctions biologiques sont différentes. La résistance mécanique maximale de ces composés lorsqu'ils contiennent une très faible porosité résiduelle est de l'ordre de 350 MPa, leur module d'Young intrinsèque maximum vaut environ 110 GPa et leur coefficient de Poisson 0,25. Le grand nombre d'études comportant des mesures des propriétés mécaniques des phosphates de calcium montre l'importance accordée à leur capacité à remplir le rôle de support en remplacement de l'os. Or, les valeurs de résistance mécanique ($\sigma_r < 50$ MPa) mesurées sur tous les échantillons contenant au moins 50% de porosité totale (limite inférieure proposée pour permettre une bonne repousse

osseuse) sont largement inférieures à celle de l'os compact ($\sigma_r > 120$ MPa) et donc encore insuffisantes pour bien remplir cette fonction de support. Afin de comparer les substituts osseux et d'évaluer leurs performances, l'influence de la porosité sur leurs propriétés mécaniques doit être connue car c'est le facteur prépondérant. Cette connaissance peut être obtenue en mesurant, selon le même protocole, les propriétés mécaniques de chaque nouveau matériau ou en établissant des modèles de comportement décrivant la variation des propriétés mécaniques en fonction de la porosité.

Ces propriétés sont souvent mesurées en fonction de la porosité, en faisant ou non la distinction entre la microporosité résultant du frittage incomplet de la céramique et la macroporosité générée par l'introduction de particules de porogènes de grandes tailles lors de la fabrication. Les données disponibles dans la littérature constituent par conséquent un ensemble disparate ne permettant pas de dégager des tendances globales quant à l'influence de la macroporosité et de la microporosité sur les propriétés mécaniques d'un même BCP. Il manque encore, à ce jour, une étude complète de toutes les propriétés mécaniques principales des BCP, c'est-à-dire décrivant leur comportement élastique et à la rupture. Du fait de la porosité bimodale, cette étude doit de plus être faite en faisant varier de manière distincte la macroporosité et la microporosité sur des plages les plus larges possibles.

Par ailleurs, la variation des propriétés mécaniques des phosphates de calcium en fonction de la porosité a parfois aussi été décrite à partir de régressions empiriques ou de modèles analytiques existants dont une rapide revue est proposée dans le paragraphe suivant.

1.4 Modèles décrivant les variations des propriétés mécaniques en fonction de la porosité

De nombreux travaux ont déjà été réalisés par le passé, cherchant à déterminer et à modéliser l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux. Comme cela était déjà le cas pour les propriétés mécaniques des phosphates de calcium, le présent paragraphe n'a pas pour ambition de faire une revue exhaustive des différents modèles, mais de présenter les principales méthodes d'approche du problème ainsi que des exemples de modèles correspondants. Deux grands types de modèles peuvent être distingués en fonction de la manière dont ils sont construits :

- Les modèles empiriques qui sont des expressions mathématiques contenant des paramètres sans signification physique directe et dont le but est simplement de décrire au

mieux les variations des propriétés mécaniques mesurées en fonction de la porosité. Ils sont basés uniquement sur la traduction sous forme mathématique des dépendances observées et pas sur des considérations physiques liées au matériau.

- Les modèles physiques dont les paramètres sont cette fois des grandeurs concrètes et parfois mesurables, et qui sont issus de descriptions mécaniques et/ou microstructurales des matériaux.

1.4.1 Modèles empiriques

Au départ, le comportement mécanique de céramiques contenant une porosité limitée (porosité totale inférieure à 15%) a été empiriquement décrit par des lois de variations linéaires en fonction de la porosité totale du matériau.

Loi linéaire :

Par exemple, la loi suivante décrit approximativement la diminution d'une propriété mécanique quelconque en fonction de la porosité :

$$M/M_0 = 1 - \alpha p \quad (3)$$

où M est la valeur de la propriété mécanique du matériau poreux, M_0 la valeur de cette propriété mécanique pour une porosité nulle, p la porosité (fraction poreuse) et α un paramètre ajustable. Un exemple de représentation de ce type de fonction est illustré par la droite noire sur la Figure 13 pour une valeur arbitraire de $\alpha = 3$.

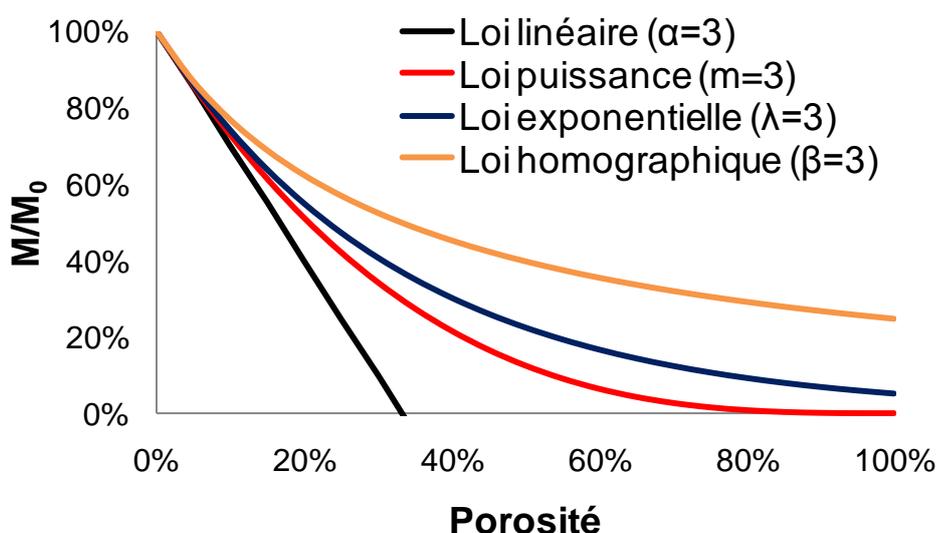


Figure 13 : Exemples de modèles mathématiques utilisés pour la description de la diminution des propriétés mécaniques en fonction de la porosité.

Ce type de loi ne permet d'approcher la diminution des propriétés mécaniques d'un matériau que sur de très courtes plages de porosité, car la diminution des propriétés mécaniques sur toute la gamme de porosité n'est pas linéaire. D'autres fonctions mathématiques peuvent être utilisées pour obtenir une meilleure description de la variation des propriétés mécaniques sur toute la gamme de porosité, comme par exemple des lois polynomiales, des lois puissances, des lois exponentielles ou encore des lois homographiques.

Loi polynomiale :

$$\frac{M}{M_0} = 1 - Ap - Cp^2 \quad (4)$$

où A et C sont des coefficients ajustables.

Loi puissance :

$$\frac{M}{M_0} = (1 - p)^m \quad (5)$$

avec m un paramètre ajustable (exemple pour m = 3 tracé en rouge sur la Figure 13).

Loi exponentielle :

$$\frac{M}{M_0} = e^{-\lambda p} \quad (6)$$

où λ est un paramètre ajustable (exemple pour $\lambda = 3$ tracé en bleu sur la Figure 13).

Loi homographique :

$$\frac{M}{M_0} = 1 + \left[\frac{(1 - \beta p)}{(1 + \beta p)} \right] \quad (7)$$

avec β un paramètre ajustable (exemple pour $\beta = 3$ tracé en orange sur la Figure 13).

Néanmoins ces modèles empiriques sont purement descriptifs. De nombreux auteurs se sont penchés sur ce problème et ont écrit divers modèles plus prédictifs basés sur des paramètres physiques du matériau ; c'est l'objet du paragraphe suivant.

1.4.2 Les modèles « physiques »

Les premières approches « physiques » consistaient à considérer que la gamme de porosité d'un matériau pouvait s'étendre d'une porosité nulle, soit un matériau parfaitement dense, à une porosité de 100% ($p = 1$), c'est-à-dire à une absence de phase solide. Entre ces

deux limites extrêmes le matériau est considéré comme un « mélange de deux phases » : la matrice (susceptible de transmettre les efforts) et l'air (qui ne transmet aucun effort et qui n'oppose aucune résistance à la déformation). Les propriétés mécaniques du matériau sont alors maximales pour une porosité nulle et décroissent de manière monotone jusqu'à une valeur nulle pour un matériau constitué totalement d'air (porosité de 100%). Ces conditions aux limites sont parfaitement respectées par les modèles de type loi puissance mais seule la valeur maximale de la propriété mécanique pour une porosité nulle est respectée dans le cas des modèles de type exponentiel ou homographique décrits au paragraphe précédent. En effet, ces modèles tendent vers une valeur faible mais non nulle pour une porosité de 100% ce qui n'est pas physiquement acceptable.

Il est aussi important de rappeler que, dans le cas d'une porosité générée par frittage d'une céramique, la porosité maximale du matériau (au tout début du frittage) n'est pas une porosité de 100% mais la porosité du matériau formée par mise en contact des grains de la céramique les uns avec les autres. L'influence d'une porosité résultant du frittage plus ou moins complet sur les propriétés mécaniques du matériau ne doit donc pas être décrite par des modèles respectant les conditions aux limites précédentes, mais par des modèles adaptés avec des conditions aux limites particulières : propriétés maximales pour une porosité nulle (frittage total, voir paragraphe 1.2.2) et qui tendent vers une valeur nulle lorsque la porosité tend vers la porosité maximale avant frittage.

Partant de ces principes généraux, les deux sous-paragraphe suivants présentent d'une part des modèles construits à partir de lois de mélanges de phases et, d'autre part, des modèles respectant les conditions limites imposées par la géométrie de la structure poreuse. Dans ce dernier cas, on distinguera ainsi les matériaux de type alvéolaire des matériaux obtenus par frittage d'une poudre.

1.4.2.1 Modèles dérivés des modèles appliqués aux matériaux biphasés

Une première description des variations des propriétés mécaniques de matériaux poreux a été faite par transposition des méthodes micromécaniques d'homogénéisation (Eshelby, 1957), initialement conçues pour les matériaux composites (Christensen et al., 1979; Hashin et al., 1962) au cas des matériaux poreux (Budiansky, 1965; Christensen, 2000; Hashin et al., 1962; Hasselman, 1962; Ramakrishnan et al., 1990; Ramakrishnan et al., 1993). Un module d'Young nul est alors attribué à l'air contenu dans les pores tout en supposant qu'il n'y a pas de modification majeure du comportement mécanique du matériau provoqué

par le passage d'un système constitué de deux phases solides en contact à un système comportant une phase solide en contact avec de l'air. En voici quelques exemples :

Hashin et al., 1962 :

$$\frac{M}{M_0} = \frac{(1-p)}{(1+\alpha p)} \quad (8)$$

où M est la valeur de la propriété mécanique du matériau, M_0 la valeur de propriété mécanique pour une porosité nulle, p la porosité et α un paramètre ajustable.

Ramakrishnan et al., 1990-1993 :

$$\frac{M}{M_0} = \frac{(1-p)^2}{(1+Kp)} \quad (9)$$

où K est un paramètre ajustable.

Une intéressante revue de différents travaux réalisés dans ce domaine a été faite par Mondal *et al.* (Mondal et al., 2007). Elle comporte une étude de la divergence des différents modèles par rapport aux valeurs expérimentales mesurées sur des matériaux alvéolaires de types mousses (Figure 14).

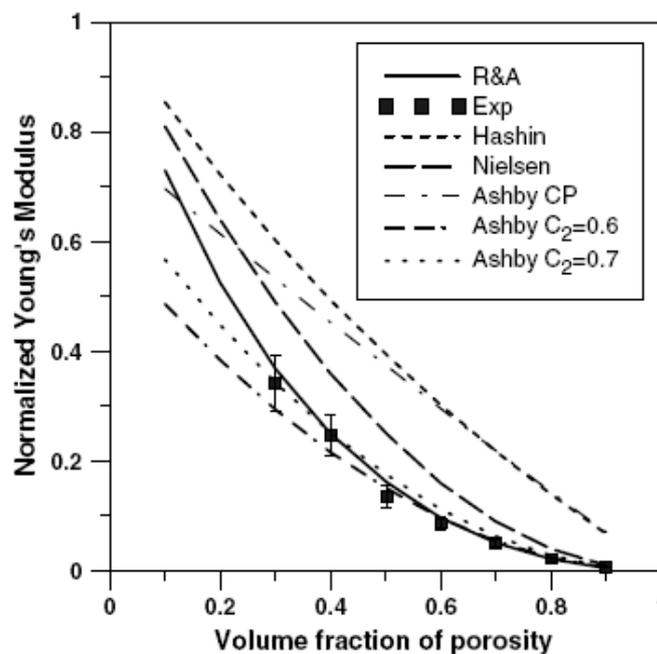


Figure 14 : Comparaison entre le module d'Young relatif mesuré sur le matériau alvéolaire et divers modèles issus des méthodes d'homogénéisation (Mondal et al., 2007).

Sur le graphique, les points correspondent aux rapports des mesures expérimentales du module d'Young des matériaux alvéolaires plus ou moins poreux sur le module d'Young du matériau dense. Les courbes sont les représentations graphiques correspondant respectivement à divers modèles indiqués dans la légende. Toutes les courbes montrent une décroissance en fonction de la porosité qui pourrait décrire plus ou moins bien les résultats des mesures faites sur le matériau alvéolaire.

Boccaccini et al., 1997 :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{(1-p^2)R}{p+(1-p)R} \quad (10)$$

où E est la valeur du module d'Young du matériau et E₀ la valeur du module d'Young du matériau dense. Ce dernier modèle est issu des méthodes d'homogénéisation comme les précédents mais il contient aussi un paramètre R qui dépend de la géométrie des pores introduits dans le matériau. Pour cette raison, ce modèle est un peu un hybride entre les modèles précédents et les modèles basés sur la géométrie de la structure poreuse présentés dans le sous-paragraphe suivant.

1.4.2.2 Modèles « géométriques »

Les modèles géométriques sont des modèles faisant intervenir des paramètres physiques décrivant généralement la morphologie de la porosité du matériau. Il en existe plusieurs, de différentes formes mathématiques, et qui ont été développés pour permettre la description de divers types de géométrie comme par exemple : Arató et al., 1995; Boccaccini et al., 1997; Gibson et al., 1999; Munro, 2001; Wagh et al., 1991.

Gibson et al., 1999 :

Gibson et Ashby ont largement étudié l'influence de la porosité (de diverses formes) sur les propriétés mécaniques des matériaux. En particulier, ils ont proposé des modèles permettant de décrire les propriétés mécaniques des matériaux alvéolaires dont la structure est représentée comme sur la Figure 15 par des empilements de cellules ouvertes.

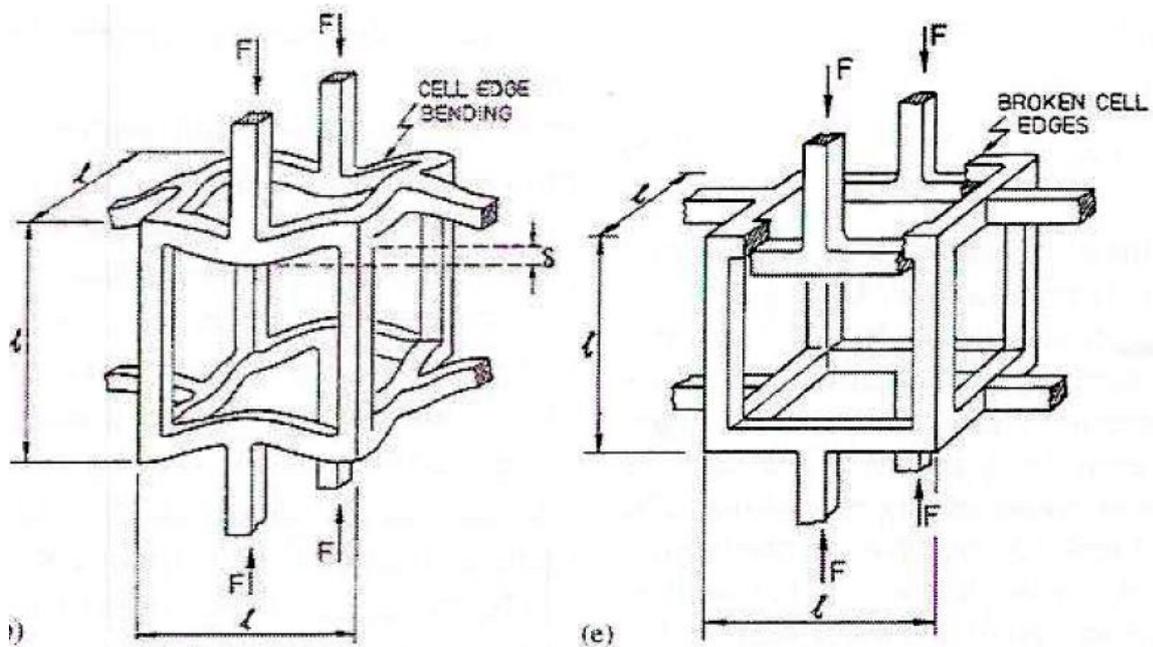


Figure 15 : Déformation (à gauche) puis rupture (à droite) de cellules ouvertes d'un matériau fragile soumis à une contrainte de compression (Gibson et al., 1999).

Le comportement mécanique de ces cellules ouvertes est décrit par les modèles suivants :

$$\frac{E}{E_0} = C_2 \cdot (1 - p)^2 \quad (11)$$

où E est la valeur du module d'Young du matériau, E_0 la valeur du module d'Young du matériau dense, p la porosité et C_2 une constante de l'ordre de 0,8 à 1.

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_{r0}} = C_4 \cdot (1 - p)^2 \quad (12)$$

où σ_r est la valeur de la contrainte de rupture du matériau, σ_{r0} la valeur de la contrainte de rupture du matériau dense, p la porosité et C_4 une constante de l'ordre de 0,2.

Wagh et al., 1991 :

Pour parvenir à un modèle décrivant la variation du module d'Young en fonction de la porosité, Wagh et al. ont utilisé une procédure particulière consistant à simuler l'introduction aléatoire de pores dans un matériau dense. Le matériau est tout d'abord considéré comme un bloc partagé en « briques » élémentaires, toutes de même taille, en contact les unes avec les autres. Un algorithme de réduction aléatoire de la taille des briques est ensuite appliqué, consistant à multiplier par un facteur x , inférieur à un, la taille de plusieurs briques prises aléatoirement dans le matériau, ce qui fait apparaître des pores autour des briques réduites. Plusieurs itérations de l'algorithme sont appliquées successivement. La réduction peut tout

aussi bien affecter des briques qui n'avaient pas encore été réduites que des briques l'ayant déjà été et dont les dimensions sont alors réduites de x^2 puis x^3 , etc. La structure du matériau ainsi générée est représentée sur la Figure 16 et les auteurs suggèrent que cette structure est représentative de celle des matériaux céramiques poreux qui conservent une cohésion jusqu'à l'introduction d'un volume poreux de 100% dans le matériau.

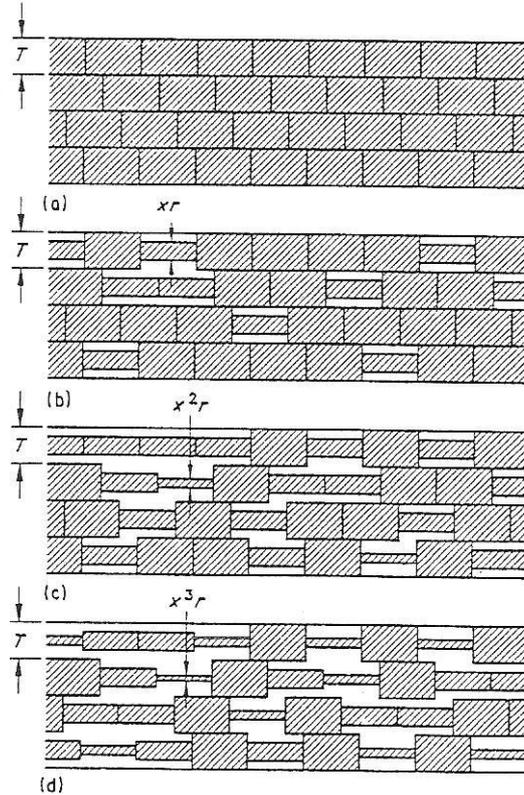


Figure 1 One dimensional simulation of material channels. (a) Uncontracted structures, (b) radii of the cylinders are reduced by a factor of x , (c) the reduction is repeated choosing cylinders again at random. Note that same cylinder may be chosen and in that case the radius is reduced by a factor x^2 , and (d) third simulation presents a more realistic picture of ceramic structures.

Figure 16 : Étapes et structure poreuse résultant de l'application de la procédure de génération aléatoire de pores (Wagh et al., 1991).

À partir de calculs probabilistes, les auteurs parviennent à une distribution statistique des tailles des briques, qu'ils relient ensuite au module d'Young. Le modèle s'écrit alors :

$$E = E_0 \cdot (1 - p)^m \quad (13)$$

dans lequel m est un paramètre morphologique fonction de la « tortuosité » de la structure et qui est dépendant de la taille, de la forme, de la répartition spatiale et de la distribution en taille des macropores.

Les valeurs calculées pour ce modèle sont ensuite comparées avec les variations du module d'Young de différentes céramiques en fonction de leur densité relative ($1-p$). L'accord trouvé entre les mesures et le modèle est bon sur une gamme de porosité allant de 0 à 60% et pour différents matériaux, comme illustré sur la Figure 17.

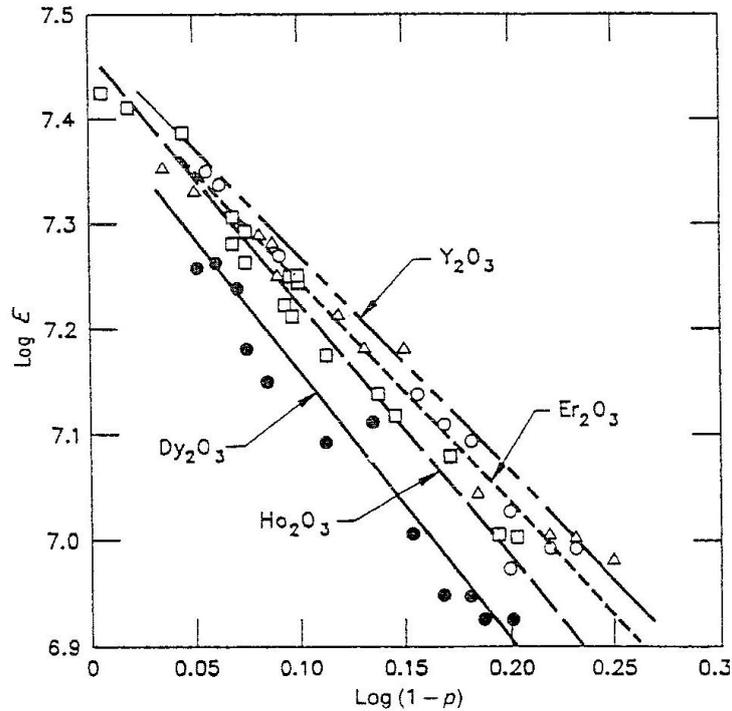


Figure 17 : Comparaison du module d'Young de différents oxydes de terres rares avec le modèle de Wagh et al. (Wagh et al., 1991).

Bien que les auteurs indiquent que ce modèle a été originellement développé pour décrire les variations du module d'Young de céramiques en fonction d'une porosité résultant d'un frittage incomplet, sa forme mathématique (qui tend vers 0 pour $p = 1$) en fait un modèle qui respecte les conditions aux limites permettant la description des variations du module d'Young de matériaux contenant des pores isolés.

D'autres modèles respectent des conditions limites particulières correspondant à la réalité physique des matériaux dont la porosité est le résultat d'un frittage plus ou moins avancé d'une matrice céramique (Arató et al., 1995; Jernot et al., 1982; Phani et al., 1987). Ces modèles particuliers présentent une valeur maximale pour une porosité nulle (frittage total de la céramique) puis une décroissance monotone pour s'annuler pour une porosité inférieure à 100% correspondant à la porosité du matériau au tout début de son frittage (à l'instant de la création des premiers trous de frittage aux points de contact entre les grains).

Phani et al., 1987 :

Dans cette étude, Phani *et al.* utilisent une loi puissance pour décrire la variation du module d'Young d'une thorie polycristalline en fonction de l'avancement de son frittage et donc de sa porosité p . Pour respecter les conditions limites décrites précédemment, il introduit une constante supplémentaire (a) dans la loi puissance, correspondant à l'inverse de la porosité pour laquelle le module d'Young du matériau poreux s'annule. Le modèle s'écrit alors :

$$E = E_0 \cdot (1 - a \cdot p)^m \quad (14)$$

Jernot et al., 1982 :

Cette étude porte sur la modélisation de la variation de la rigidité (et de la conductivité électrique) de compacts frittés de poudres métalliques ou céramiques en fonction de la porosité résultant d'un frittage incomplet. La construction des modèles est obtenue à partir d'une analogie faite entre la modification de la morphologie de la céramique en cours de frittage et la décroissance des propriétés du matériau. La relation entre la conductivité relative du matériau et son module d'Young relatif (par rapport à ceux d'un matériau parfaitement dense) est vérifiée par comparaison avec les valeurs mesurées et d'autres mesures issues de la littérature. La fonction décrivant la variation du module d'Young en fonction de la fraction volumique de la matrice ou encore la densité relative du matériau $V_v(S)$ donne, pour le module d'Young :

$$\frac{E}{E_m} = N_C \cdot V_v(S) - (N_C - 1) \cdot (V_v(S))^{2/3} \quad (15)$$

dans laquelle se retrouve E_m le module d'Young du matériau dense et N_C le nombre de coordination moyen, c'est-à-dire le nombre moyen de grains en contact avec chaque grain de la matrice au début du frittage (aussi souvent appelé nombre de plus proches voisins). Notons que $V_v(S)$, la fraction volumique de la phase solide, est égale à $(1-p)$ et que E_m est équivalent à E_0 , ce qui donne, avec notre convention d'écriture :

$$\frac{E}{E_0} = N_C \cdot (1 - p) - (N_C - 1) \cdot (1 - p)^{2/3} \quad (16)$$

Ce modèle respecte les conditions aux limites suivantes :

$$\frac{E}{E_0} = 1 \text{ pour } p = 0 \quad (17)$$

$$\frac{E}{E_0} = 0 \text{ pour } p = 1 - \left(1 - \frac{1}{N_C}\right)^3, \text{ une porosité inférieure à un.} \quad (18)$$

Des exemples de mesures du module d'Young sur différents compacts métalliques sont présentés sur la Figure 18 et comparés avec leur meilleure description possible par le modèle (obtenue en ajustant la valeur du paramètre N_C).

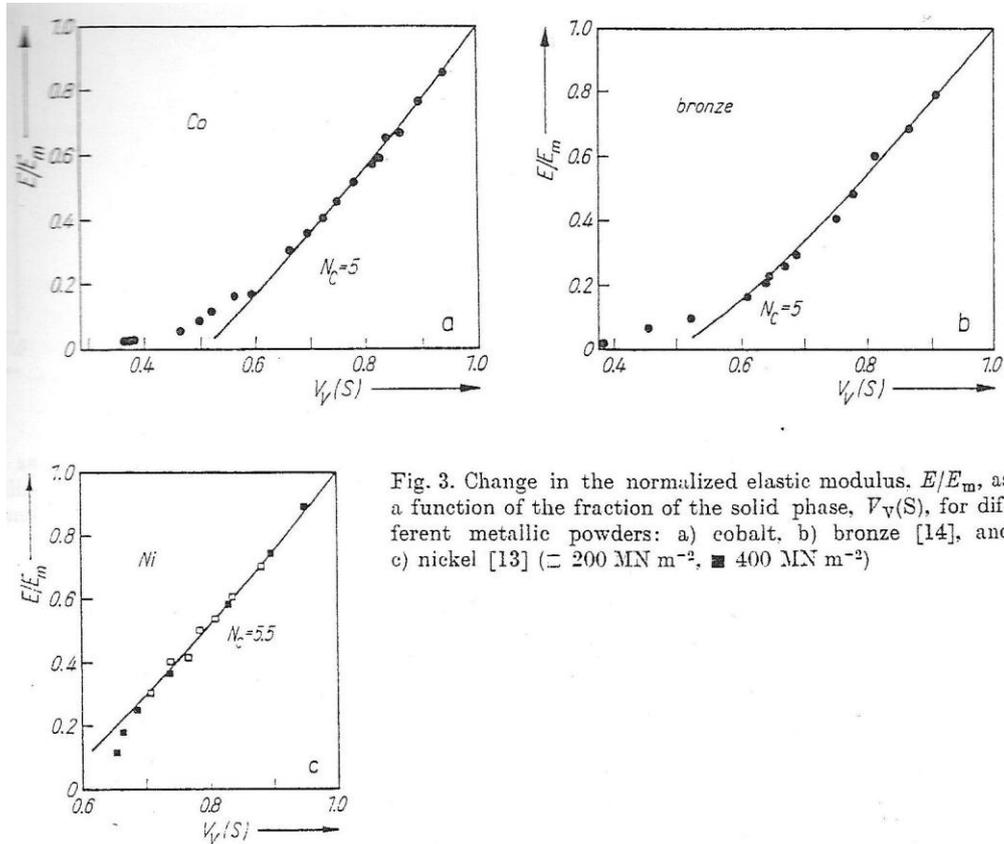


Fig. 3. Change in the normalized elastic modulus, E/E_m , as a function of the fraction of the solid phase, $V_v(S)$, for different metallic powders: a) cobalt, b) bronze [14], and c) nickel [13] (\square 200 MN m⁻², \blacksquare 400 MN m⁻²)

Figure 18 : Comparaison entre le modèle de Jernot et les mesures du module d'Young de différents métaux frittés (Jernot et al., 1982).

Une bonne description de la variation du module d'Young de compacts de poudres métalliques ou céramiques, pressés ou non, en fonction de la porosité est obtenue à l'aide de ce modèle pour des valeurs de nombre de coordination N_C allant de 5 à 8 suivant les matériaux.

Une autre approche particulière concernant l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux a été développée par Rice sur un intervalle de temps de plusieurs années.

Rice, 1993-1996 :

Rice propose que la variation du module d'Young de tous les matériaux avec la porosité, quelle que soit leur structure, ne dépende que de la surface portante minimale (théorie qu'il nomme « Minimum Solid Area » en anglais, ou MSA) (Rice, 1993; Rice, 1996). La surface portante minimale correspond à la surface relative minimale occupée par la matrice sur une section de l'éprouvette normale à la contrainte appliquée. Une représentation de cette MSA est schématisée sur la Figure 19 pour différentes structures poreuses.

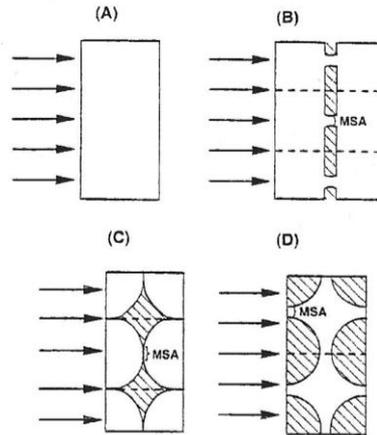


Figure 19 : Schéma de la MSA de différentes structures de matériaux chargés horizontalement : (A) un matériau dense, (B) un matériau contenant des pores allongés dans un même plan, (C) un matériau formé par mise en contact de grains sphériques et (D) un matériau contenant des pores sphériques isolés (Rice, 1996).

Dans son article de 1996, Rice suggère implicitement que le module d'Young relatif est égal à la section portante minimale. Avec nos conventions d'écriture, ceci s'écrit :

$$E = E_0 \cdot \text{MSA} \quad (19)$$

La variation de cette MSA pour différentes structures poreuses (empilement de sphères solides, matériaux contenant des pores sphériques isolés ou des pores cylindriques), en fonction de la porosité, est représentée sur la Figure 20. Cette représentation, utilisant une échelle verticale logarithmique, fait apparaître que, pour les faibles porosités, la variation de la MSA avec la porosité peut toujours être approchée par une loi exponentielle. En combinant cette observation avec l'équation (19), on obtient un modèle donnant le module d'Young en fonction de la porosité :

$$E = E_0 \cdot e^{-bp} \quad (20)$$

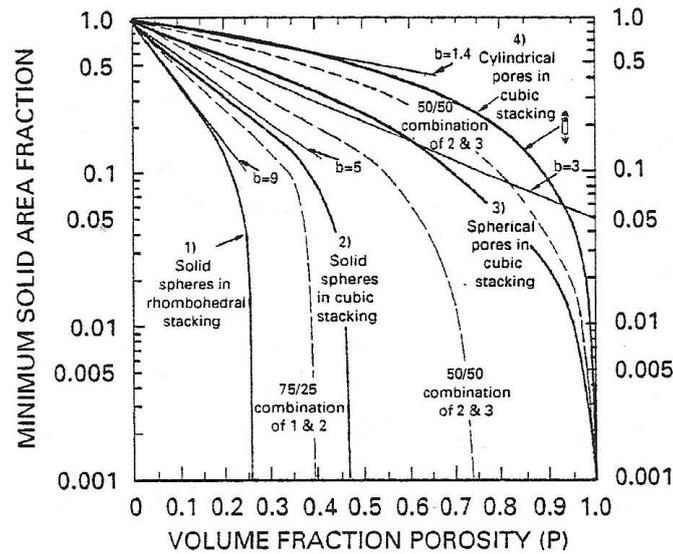


Figure 20 : Représentation en échelles semi-logarithmiques de la variation de la MSA de différentes structures poreuses (traits épais) en fonction de la porosité et de son approximation par des lois exponentielles (traits fins) (Rice, 1996).

La valeur du paramètre b de l'exponentielle est ajustée pour obtenir la meilleure description possible des courbes de variations de la MSA aux faibles taux de porosité en fonction de la porosité pour chaque microstructure.

1.4.3 Conclusions

De nombreux modèles permettant de décrire les variations des propriétés mécaniques des matériaux fragiles poreux ont été proposés, dont certains ont été présentés dans cette revue bibliographique. La totalité d'entre eux sont adaptés à un unique type de porosité qui varie et ne sont donc pas applicables à des matériaux tels que nos substituts osseux phosphocalciques qui comportent à la fois une macroporosité isolée et une microporosité résultant du frittage incomplet de la céramique. La plupart des modèles présentés s'appliquent à la variation du module d'Young (c'est-à-dire à la description de l'influence de la porosité sur le comportement élastique) mais certaines formes sont mentionnées comme pouvant être utilisées aussi pour décrire les variations de la contrainte de rupture d'un matériau fragile en fonction de sa porosité (c'est-à-dire la description de l'influence de la porosité sur le comportement à la rupture du matériau). Parmi ces études, une approche développée dans le paragraphe suivant permet le passage d'un modèle d'élasticité à un modèle de rupture.

1.5 Construction d'un modèle de rupture à partir d'un modèle de module d'Young

Le principe de passage d'un modèle de module d'Young à un modèle de ténacité (K_{IC}) fut proposé par Wagh *et al.* en 1993 (Wagh et al., 1993). Les auteurs considèrent que dans le cas d'un matériau fragile, la totalité de l'énergie de déformation élastique (U) stockée durant le chargement (σ) d'un échantillon est utilisée lors de la rupture pour créer des surfaces de fracture. La procédure consiste à intégrer la densité d'énergie de déformation élastique u sur le volume V de l'éprouvette (et non sur le volume de la matrice comme l'a corrigé Arató (Arató, 1996)), ce qui donne :

$$U = \int_V u \cdot dV \quad (21)$$

Dans le cas d'une traction ou d'une compression uniaxiale, u est uniforme, donc $U = u \cdot V$.

Or, en élasticité :

$$u = \frac{\sigma \varepsilon}{2} = \frac{E \varepsilon^2}{2} \quad (22)$$

Wagh *et al.* supposent que la rupture intervient pour une même déformation quelle que soit la porosité. Ainsi, la densité d'énergie de déformation est proportionnelle au module d'Young et, pour une éprouvette de volume V donné, on a :

$$U = k_1 \cdot E \quad (23)$$

avec k_1 une constante.

Lors de la rupture, l'énergie de déformation peut alors être convertie en énergie de création de nouvelles surfaces selon le principe de Griffith, associée à une énergie de rupture G_{IC} . Pour l'obtenir, il suffit donc de diviser l'énergie U libérée par l'aire de la section fracturée, S_0 :

$$G_{IC} = U/S_0 = k_2 \cdot E \quad (24)$$

avec k_2 une constante.

En appliquant la relation d'Irwin :

$$K_{IC} = (G_{IC} \cdot E)^{1/2} \quad (25)$$

On obtient :

$$K_{IC} = (G_{IC} \cdot E)^{1/2} = (k_2 E \cdot E)^{1/2} = k_2^{1/2} E \quad (26)$$

Cette méthode de construction d'un modèle de ténacité à partir d'un modèle de module d'Young n'était, pour Wagh *et al.*, appliquée qu'à leur propre modèle. Par la suite Tancret *et al.* ont proposé de l'appliquer à tous les modèles d'élasticité indiquant que, si les hypothèses faites sont applicables pour le modèle de Wagh, elles le sont tout autant pour n'importe quel autre modèle (Tancret et al., 2003). Ainsi, pour n'importe lequel des précédents modèles $f(p)$ décrivant l'influence de la porosité sur les variations du module d'Young d'un matériau fragile, tel que :

$$E = E_0 \cdot f(p) \quad (27)$$

en appliquant le principe énoncé précédemment, on parvient à l'expression :

$$K_{IC} = k_2^{1/2} E = k_2^{1/2} E_0 \cdot f(p) \quad (28)$$

Au final, en posant $K_{IC0} = k_2^{1/2} E_0$, on obtient un modèle d'évolution de la ténacité faisant intervenir la même fonction $f(p)$ de la porosité que pour le module d'Young :

$$K_{IC} = K_{IC0} \cdot f(p) \quad (29)$$

avec K_{IC0} la ténacité du matériau parfaitement dense.

1.6 Modèles décrivant l'influence d'une porosité bimodale

Le matériau dont le comportement mécanique est étudié (Tancret et al., 2006) est un BCP (mélange de 60% d'HA et de 40% de β -TCP) fabriqué par compaction et frittage de poudre de CDA. Sa microstructure comporte 45% de macropores isolés, générés par sublimation de particules de naphthalène de 400 μm de diamètre moyen et des microporosités différentes, interconnectées ou non, résultant du frittage plus ou moins complet de la matrice céramique. Les différences importantes de forme mais surtout de dimensions (deux ordres de grandeurs) entre les deux types de pores ont conduit les auteurs à considérer le matériau comme une matrice céramique « quasi-continue » (microporeuse) contenant des macropores isolés. Ceci permet d'émettre l'hypothèse que l'influence de la macroporosité et de la microporosité sur les propriétés mécaniques sont indépendantes l'une de l'autre.

Un modèle décrivant la variation du module d'Young E , comme la simple combinaison de ces deux types de porosité est écrit en trois temps :

- Le module d'Young du matériau, fonction de la macroporosité, est décrit par l'expression :

$$E = E_m \cdot f_1(p_{\text{macro}}) \quad (30)$$

avec E_m le module d'Young moyen de la matrice céramique et p_{macro} la macroporosité.

- Le module d'Young local de la matrice céramique en fonction de sa microporosité est exprimé par :

$$E_m = E_0 \cdot f_2(p_{\text{micro}}) \quad (31)$$

avec E_0 le module d'Young intrinsèque du matériau parfaitement dense et p_{micro} la microporosité de la matrice céramique c'est-à-dire le volume microporeux sur le volume de cette matrice.

- La combinaison des expressions précédentes permet d'écrire l'équation suivante pour décrire le module d'Young E du matériau en fonction des deux porosités distinctes :

$$E = E_0 \cdot f_1(p_{\text{macro}}) \cdot f_2(p_{\text{micro}}) \quad (32)$$

Le modèle de Wagh *et al.* (Eq. 13) est choisi pour décrire la diminution du module d'Young en fonction de la macroporosité car il comporte seulement deux paramètres et que sa forme mathématique correspond à la description de la variation du module d'Young en fonction d'une porosité isolée (E s'annule pour $p = 100\%$) :

$$f_1(p_{\text{macro}}) = (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (33)$$

La variation de la rigidité de la matrice céramique en fonction de sa microporosité est décrite par le modèle de Jernot *et al.* (Eq. 16), car lui aussi ne comporte que deux paramètres physiques et parce que sa forme mathématique est adaptée à la description de la variation du module d'Young en fonction d'une porosité résultant du frittage incomplet de la céramique (E_m s'annule pour une porosité non nulle dépendant du nombre de coordination du matériau). Sa formule s'écrit :

$$E_m = E_0 \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] \quad (34)$$

dans laquelle se retrouvent E_0 le module d'Young du matériau dense et N_C le nombre de coordination moyen de la céramique. La combinaison des deux modèles choisis donne :

$$E = E_0 \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (35)$$

Le principe de passage d'un modèle de module d'Young à un modèle de ténacité, décrit au paragraphe 1.5, est appliqué au modèle ci-dessus pour écrire le modèle suivant :

$$K_{IC} = K_{IC0} \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (36)$$

avec K_{IC0} la ténacité du matériau parfaitement dense.

Les éprouvettes de compression fabriquées pour les tests de compression présentés contiennent toutes un grand nombre de macropores générés par sublimation des particules de naphtalène. Les particules de départ étant toutes issues d'un même lot, leur distribution en taille dans tous les blocs est donc de la même forme et, statistiquement, la taille du défaut le plus critique dans chaque éprouvette peut être considérée comme semblable. De plus, comme les particules de naphtalène sont tamisées, les plus grosses particules (et donc les plus gros macropores) sont toutes de même taille. Ainsi, après avoir constaté que la taille du défaut sur lequel la rupture s'amorce semble être de l'ordre de grandeur de la taille des macropores, les auteurs assimilent le défaut critique à un macropore de taille et de forme constante. À partir de la formule générale de la mécanique de la rupture reliant la contrainte de rupture du matériau (σ_r) à sa ténacité (K_{IC}) et à la géométrie du défaut critique :

$$\sigma_r = \frac{K_{IC}}{Y \cdot \sqrt{a_C}} \quad (37)$$

avec Y un facteur géométrique associé à la criticité du défaut et a_C sa taille ; si Y et a_C sont constants, il est alors possible de diviser chacun des membres du modèle de variation de la ténacité en fonction de la porosité (Eq 36) par la constante ($Y \sqrt{a_C}$) pour faire apparaître la résistance mécanique du matériau en fonction de sa porosité :

$$\sigma_r = \frac{K_{IC}}{Y \cdot \sqrt{a_C}} = \frac{K_{IC0} \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m}{Y \cdot \sqrt{a_C}} \quad (38)$$

Ainsi, en posant :

$$\sigma_{r0} = \frac{K_{IC0}}{Y \cdot \sqrt{a_C}} \quad (39)$$

avec σ_{r0} la résistance mécanique du matériau parfaitement dense, on peut écrire un modèle de variation de la résistance mécanique du matériau en fonction de sa porosité :

$$\sigma_r = \sigma_{r0} \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (40)$$

Enfin, la déformation d'une céramique poreuse durant une indentation étant principalement réalisée par microfissuration des ponts de matériau et compaction de la matière dans les pores, les auteurs suggèrent que l'indentation est principalement gouvernée par les mécanismes de fracture. En conséquence, il est supposé que la variation de la dureté H en fonction des porosités peut être décrite avec un modèle du même type que les précédents :

$$H = H_0 \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (41)$$

avec H_0 la dureté du matériau parfaitement dense.

Les variables des modèles proposés sont ajustées pour décrire au mieux les variations des propriétés mécaniques mesurées sur les échantillons en fonction de la variation de la microporosité ; les résultats sont présentés sur la Figure 21.

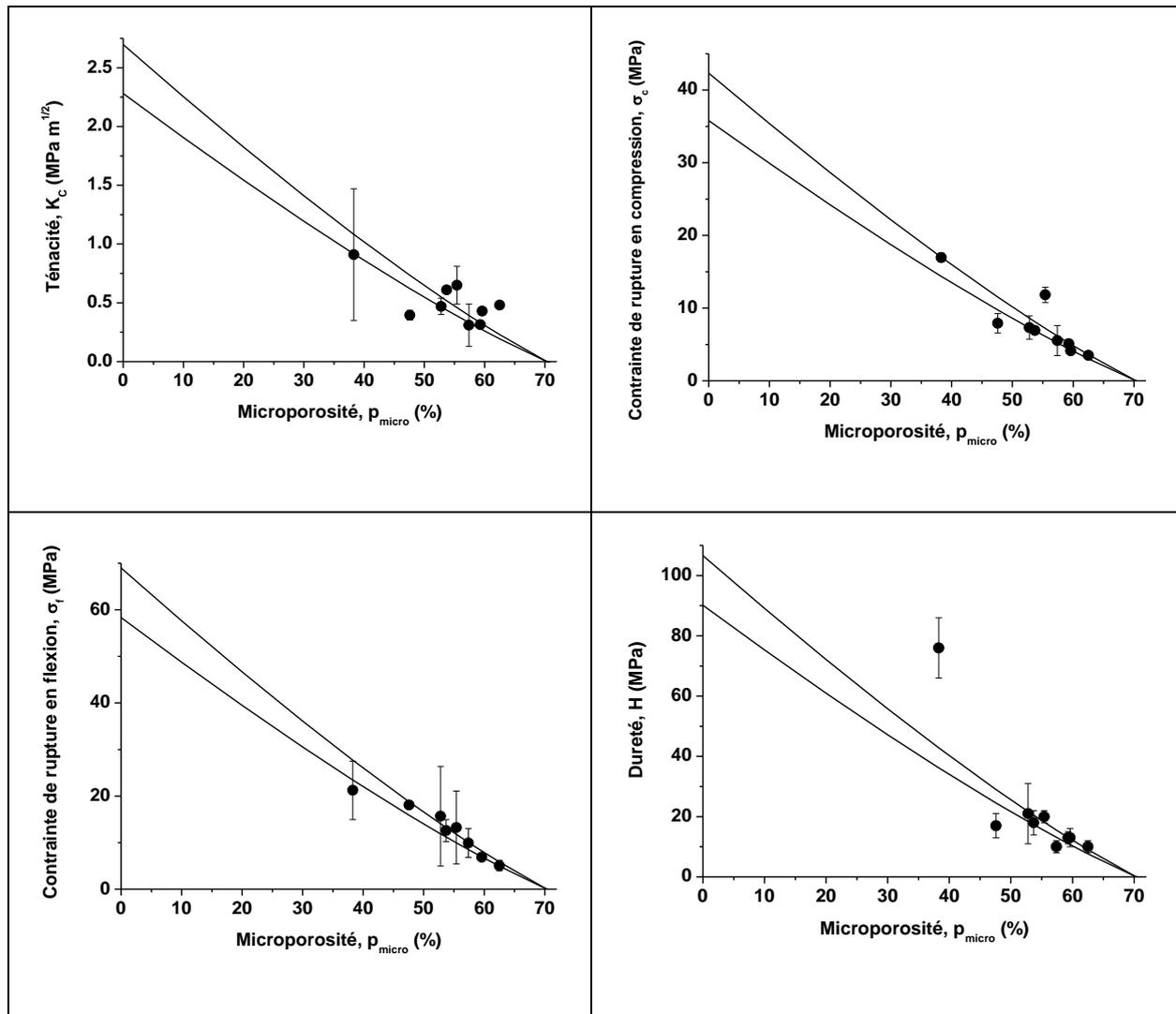


Figure 21: Mesures de ténacité, de contrainte de rupture en compression et en flexion et de dureté en fonction de la microporosité d'un BCP macroporeux. Les courbes en traits pleins représentent les meilleures descriptions des points expérimentaux par les courbes calculées des modèles analytiques pour les macroporosités extrêmes mesurées sur les échantillons ($p_{\text{macro}} = 44\%$ et 48.5%) (Tancret et al., 2006).

1.7 Conclusions et problématique

Les modèles analytiques proposés dans cette étude précédente, basés sur des caractéristiques physiques du matériau, sont les premiers qui décrivent l'influence d'une porosité bimodale sur les variations des principales propriétés mécaniques d'un BCP (ténacité, contraintes de rupture en compression et en flexion, et dureté). Ces modèles permettent de décrire assez bien les résultats expérimentaux, mais seulement sur des gammes de porosités très restreintes. Ces courtes gammes de porosités ne permettent pas d'affirmer la justesse de la description pour tous les matériaux ; les modèles ne pourront être complètement validés que s'ils sont confrontés aux mesures sur de plus larges gammes de porosités. Par conséquent, le premier objectif poursuivi dans la thèse sera précisément de réaliser une campagne d'essais mécaniques la plus complète possible, afin de pouvoir tester la validité des modèles et de mettre à l'épreuve leurs hypothèses de construction par comparaison avec les résultats de mesures, puisqu'ils n'ont pour l'instant fait l'objet de quasiment aucune vérification. C'est l'un des enjeux de la Partie 3. Pour parvenir à une telle étude globale du comportement mécanique du BCP depuis sa déformation jusqu'à sa rupture, il est nécessaire de mesurer ses propriétés mécaniques les plus importantes du point de vue théorique et applicatif (module d'Young, ténacité, résistance mécanique et dureté), et ce sur les plus larges gammes possibles de microporosité et de macroporosité. La fabrication des matériaux et la campagne d'essais présentées dans la Partie 2 ont pour but de remplir cette exigence.

Au-delà de la seule validation de la modélisation analytique, les résultats de la Partie 3 seront étudiés de manière à approfondir la compréhension des phénomènes physiques gouvernant l'influence des porosités (et de la microstructure de manière plus générale) sur les propriétés mécaniques et, le cas échéant, à affiner la modélisation pour tenir compte de ces phénomènes physiques.

Dans un deuxième temps nous chercherons à compléter les modèles analytiques de description du comportement mécanique du BCP poreux par une méthode de simulation numérique micromécanique, notamment adaptée au cas d'architectures anisotropes (Partie 4).

Enfin, dans la Partie 5, nous envisagerons la possibilité d'utiliser les outils développés et les résultats obtenus dans les Parties 3 et 4 afin de proposer des architectures poreuses optimisées pour l'utilisation des BCP comme substituts osseux.

Partie 2 : Fabrication des matériaux et essais mécaniques

Les propriétés mécaniques des BCP peuvent être modifiées par de nombreux paramètres de synthèse, tels que les variations de composition chimique et les pollutions éventuelles des phases phosphocalciques, le ratio entre les deux phases HA et TCP, la méthode de synthèse utilisée et les cycles de frittage subis (voir paragraphe 1.3). Pour ces raisons, la synthèse du matériau et la fabrication des éprouvettes d'essais mécaniques ont été entièrement réalisées selon des procédures issues du savoir-faire des laboratoires LIOAD et LGMPA afin de s'assurer de la maîtrise de tous ces paramètres. Ces protocoles sont également représentatifs des procédés industriels actuels. L'objectif de cette phase de fabrication est de fournir des échantillons de BCP dont la macroporosité et la microporosité couvrent toute la plage fabricable. Les éprouvettes sont ensuite testées sur des montages mécaniques adaptés pour fournir des résultats de tests complémentaires à l'étude de Tancret *et al.* (Tancret et al., 2006), afin de mettre à l'épreuve les modèles analytiques proposés et leurs hypothèses de construction.

2.1 Synthèse du matériau d'étude

Pour rappel, les BCP sont des mélanges biphasés d'hydroxyapatite (HA) de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et de phosphate tricalcique β (β -TCP), de formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ils peuvent être obtenus par décomposition thermique à une température supérieure à 700°C (Dorozhkin, 2009) d'une apatite déficiente en calcium (« Calcium Deficient Apatite » en anglais, ou CDA) de formule $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ (LeGeros et al., 2003) :



avec x variable entre 0 et 1.

La composition chimique du matériau BCP final obtenu après frittage dépend directement de la composition chimique de la CDA initiale car son rapport molaire calcium/phosphore (Ca/P) est conservé au cours de la décomposition. De ce fait il est nécessaire de s'assurer que cette composition chimique est la plus reproductible possible entre les échantillons.

Pour $x = 0$, $\text{Ca/P} = 1,67$ et la poudre de CDA se transforme totalement en HA.

Pour $x = 1$, $\text{Ca/P} = 1,5$ et la poudre de CDA se décompose entièrement en β -TCP.

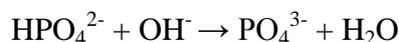
La température de frittage du matériau est gardée inférieure à la température de transformation du β -TCP en α -TCP, pour ne pas modifier les propriétés du matériau une fois refroidi (voir paragraphe 1.3). La plus basse valeur de température de transformation relevée dans la littérature est de 1125°C. Mais, cette température peut être plus élevée suivant la réactivité chimique du matériau (Bignon et al., 2003; Dorozhkin, 2009; Pattanayak et al., 2007).

2.1.1 Synthèse de la poudre de CDA

La synthèse chimique de la poudre de CDA a été réalisée en plusieurs fois selon une procédure maîtrisée au LIOAD d'hydrolyse en milieu basique d'un phosphate dicalcique dihydraté commercial (DiCalcium Phosphate Dihydrated en anglais et abrégé par la suite par les initiales DCPD) de formule $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:

- 360 grammes de DCPD sont pesés et introduits dans un ballon de cinq litres.
- 125 ml d'une solution d'ammoniaque (NH_4OH), réactif de la réaction d'hydrolyse, concentré à 1 mol/L, sont versés dans le ballon puis complétés avec 4,375 L d'eau distillée.
- Le mélange réactionnel est ensuite agité et chauffé à 70°C pendant six heures.

La concentration d'ammoniaque dans la solution de départ et la température sont des paramètres qui conditionnent la cinétique de la réaction d'hydrolyse du DCPD en CDA. Ils sont donc contrôlés au moment du mélange afin d'être reproduits d'une synthèse à l'autre. L'ammoniaque est une base faible qui capte au cours de la réaction les protons libérés lors de la transformation des ions hydrogénophosphates HPO_4^{2-} du DCPD en ions phosphates PO_4^{3-} , formant ainsi une CDA :



Une fois la totalité des hydrogénophosphates HPO_4^{2-} transformés, la réaction d'hydrolyse se poursuit par relargage d'ions phosphates en échange de l'intégration de groupements hydroxydes OH^- dans la structure apatitique de la CDA. La basicité du mélange réactionnel diminue au fur et à mesure de l'avancée de la réaction, ce qui réduit progressivement sa cinétique. En contrepartie, le rapport Ca/P de la CDA fabriquée augmente au cours du temps pour se rapprocher progressivement de la composition de l'hydroxyapatite qui est le phosphate de calcium le plus stable dans une solution basique (Figure 22).

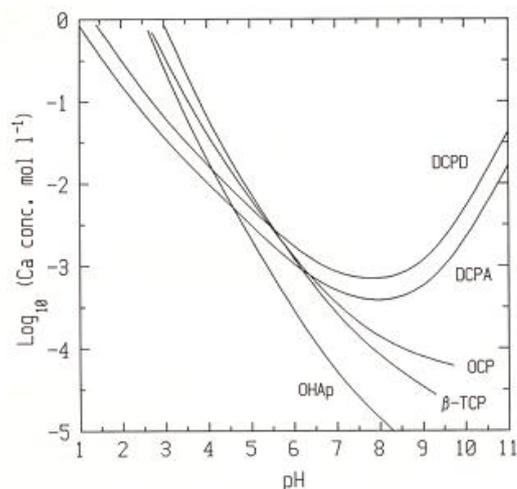


Figure 22 : Isotherme de solubilité des phases phosphocalciques en fonction du pH (Elliot, 1994).

- Au bout des six heures, la poudre de CDA en suspension dans l'eau est séparée du mélange réactionnel par filtration et rincée abondamment à l'eau désionisée afin de stopper la réaction.
- Le « cake » obtenu est effrité dans un plat en verre et placé à l'étuve à 110°C pendant au moins vingt-quatre heures afin d'en retirer le maximum d'eau libre.
- La poudre séchée, encore très agglomérée, est broyée manuellement dans un mortier en alumine et stockée dans un récipient étanche.

Ce protocole de synthèse ne fournissant qu'un lot d'environ deux cents grammes de CDA, il a été répété une quarantaine de fois pour fabriquer un stock de poudre (environ huit kilogrammes) suffisant pour réaliser la totalité des éprouvettes de la campagne d'essais mécaniques.

2.1.2 Contrôles de la composition des lots

De petits échantillons de poudre sont prélevés au terme de chaque synthèse pour les soumettre à des tests de contrôle standard de la composition chimique et de la structure de chaque lot par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier et par diffraction des rayons X. Une partie de cette poudre est placée dans un creuset en alumine et chauffée à 1050°C pendant deux heures sous air afin de transformer la CDA en BCP. Pour faciliter la mise en œuvre des contrôles, ils sont réalisés sur des poudres et non sur les céramiques frittées. Néanmoins, la poudre fritte légèrement pendant le traitement thermique ce qui nécessite de la broyer de nouveau pour effectuer les tests.

2.1.2.1 Contrôle de la pureté par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

Principe : La spectroscopie infrarouge est une technique classique qui permet d'identifier ou de caractériser la composition d'un matériau à partir de la vibration caractéristique de ses liaisons chimiques. Le principe de cette méthode d'analyse ne sera donc que brièvement rappelé. Les spectromètres infrarouge à transformée de Fourier sont constitués d'une source de rayonnement qui émet simultanément toutes les longueurs d'ondes de la plage d'étude à travers l'échantillon et d'un interféromètre qui permet de discrétiser les rayonnements transmis en fonction de leur fréquence. L'énergie du rayonnement est absorbée par le matériau pour des fréquences particulières dans le domaine de l'infrarouge moyen (nombres d'onde, ν , compris entre 400 et 4000 cm^{-1}), correspondant aux énergies de vibration des liaisons interatomiques des groupements chimiques du matériau. L'intensité et le nombre d'onde des pics d'absorbance enregistrés renseignent alors sur la nature et la proportion des groupements chimiques fonctionnels du matériau étudié.

Matériel et méthode : Les spectres d'absorption infrarouge qui ont permis de vérifier la pureté de nos poudres synthétisées ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Nicolet MAGNA IR 550. La poudre est intimement mélangée avec des cristaux de bromure de potassium (KBr) anhydre, par broyage dans un mortier en agate, à raison d'1 mg de poudre pour 300 mg de KBr. Une fine pastille du mélange est alors mise en forme par pressage uniaxial, opération pendant laquelle le KBr se vitrifie sous la pression imposée ce qui justifie son utilisation comme support dispersant puisque, sous forme de verre, il est quasiment transparent dans le domaine infrarouge. Les spectres d'absorption sur les plages allant de 400 à 4000 cm^{-1} de nombre d'onde sont la moyenne de cent spectres, auxquels est soustrait le blanc réalisé sur une pastille de KBr pure, ce qui permet de réduire le bruit. Les bandes d'absorption parasites de l'eau adsorbée sur la surface de la pastille et du CO_2 qui reste dans l'enceinte d'analyse malgré un dispositif de purge à sec sont minimisées par des traitements numériques, mais peuvent parfois rester visibles sur les spectres.

Spectres d'absorption infrarouge des phosphates de calcium : Les apatites synthétiques sans substitutions contiennent des groupements fonctionnels qui absorbent dans l'infrarouge (Tableau 6) :

Hydroxyapatite (cm ⁻¹)	Phosphate tricalcique β (cm ⁻¹)	Attributions
3572		Vibration OH apatitiques
1087	1119	ν ₃ PO ₄
1072	1094	
1046	1080	
1032	1041	
	1010	
962	972	ν ₁ PO ₄
	945	
630		Mode de libration des OH ⁻
601	602	ν ₄ PO ₄
571	589	
	550	
	541	

Tableau 6 : Principales bandes d'absorption dans l'infrarouge des phases d'un BCP (Fowler et al., 1966).

- Les tétraèdres PO₄³⁻, dans toutes nos compositions phosphocalciques, qui présentent quatre modes de vibrations :
 - ν₁ PO₄, entre 950 et 1000 cm⁻¹
 - ν₂ PO₄, à environ 470 cm⁻¹
 - ν₃ PO₄, entre 1000 et 1500 cm⁻¹
 - ν₄ PO₄, entre 500 et 650 cm⁻¹
- Les groupements HPO₄²⁻ de la CDA caractérisés par trois modes vibratoires :
 - une bande à environ 866 cm⁻¹ (intense)
 - une bande à environ 1145 cm⁻¹
 - deux bandes à 520-530 cm⁻¹ et 540-550 cm⁻¹
- Les groupements OH⁻ de l'HA, aussi présents dans les apatites déficientes en calcium, dont la vibration très caractéristique s'observe pour un nombre d'onde de l'ordre de 3572 cm⁻¹.

La présence de bandes d'absorption supplémentaires marquerait la présence d'impuretés dans la poudre de CDA synthétisée. Il faut en particulier vérifier l'absence de bande d'absorption caractéristique des pyrophosphates (vers 720 cm^{-1}) qui sont des phosphates de calcium irritants pour l'organisme.

Résultats : Les spectres d'absorption infrarouge obtenus sur toutes les poudres de CDA avant traitement thermique ou de mélanges biphasés de HA et β -TCP après traitement thermique présentent tous, à de faibles variations d'intensité près, les mêmes pics d'absorption. En conséquence, seuls deux exemples de spectres sont présentés ci-après, l'un pour un échantillon de poudre prélevé immédiatement après la synthèse (Figure 23) et l'autre pour un échantillon de la même poudre après frittage (Figure 24).

Le spectre d'un échantillon de poudre prélevé à la fin de sa synthèse présente les pics caractéristiques d'une CDA (Figure 23) :

- Un petit pic étroit en 3568 cm^{-1} marquant la présence de quelques groupements OH^- .
- Une large bosse entre 3000 et 3600 cm^{-1} caractérisant les groupements OH^- de l'eau dans la CDA.
- Deux séries de pics entre 1000 et 1500 cm^{-1} et entre 500 et 650 cm^{-1} relatifs aux modes vibratoires ν_3 et ν_4 des ions PO_4^{3-} .
- La petite bande intense des groupements HPO_4^{2-} à environ 866 cm^{-1} sous la forme d'un léger épaulement.

Trois petits pics parasites sont visibles en 2350 , 2000 et 1640 cm^{-1} mais peuvent être attribués à des résidus d'une suppression informatique incomplète des bandes d'absorption de l'eau adsorbée et du CO_2 ambiant.

Le spectre d'un échantillon de poudre de CDA soumis à un traitement thermique de deux heures à 1050°C présente bien les pics caractéristiques d'un mélange BCP d'HA et de β -TCP (Figure 24) :

- Un pic étroit et peu intense en 3572 cm^{-1} marquant la présence de quelques groupements OH^- ; le BCP synthétisé contient donc une faible proportion d'HA.
- Deux séries de pics très intenses entre 1000 et 1500 cm^{-1} et entre 500 et 650 cm^{-1} relatifs aux modes vibratoires ν_3 et ν_4 des ions PO_4^{3-} .

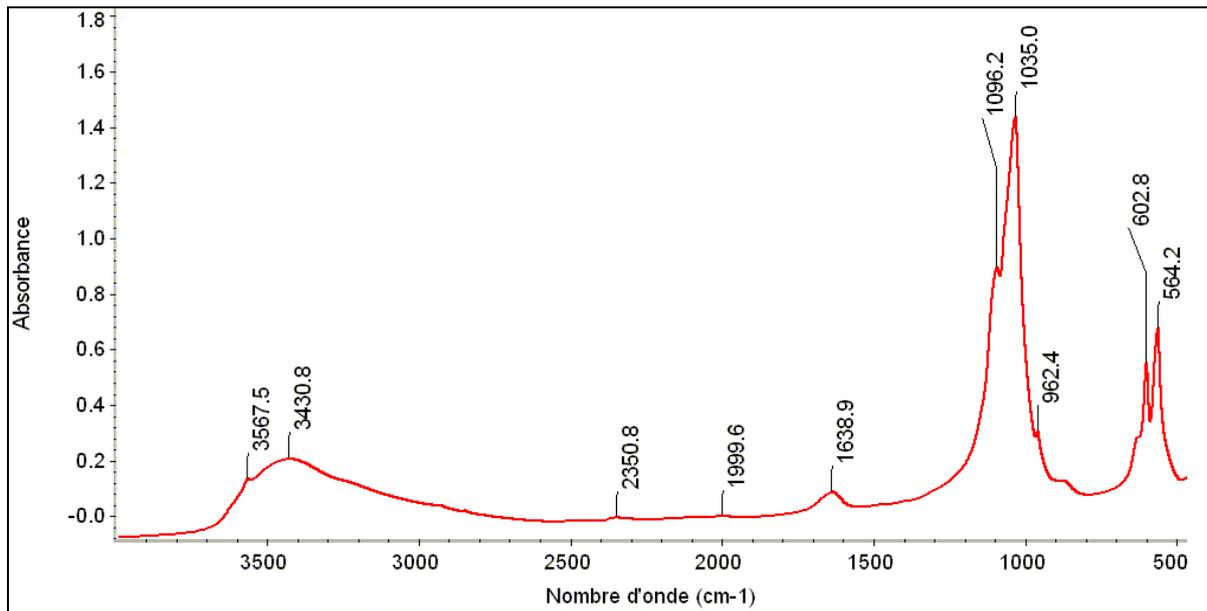


Figure 23 : Spectre d'absorption infrarouge typique d'un échantillon de poudre de CDA.

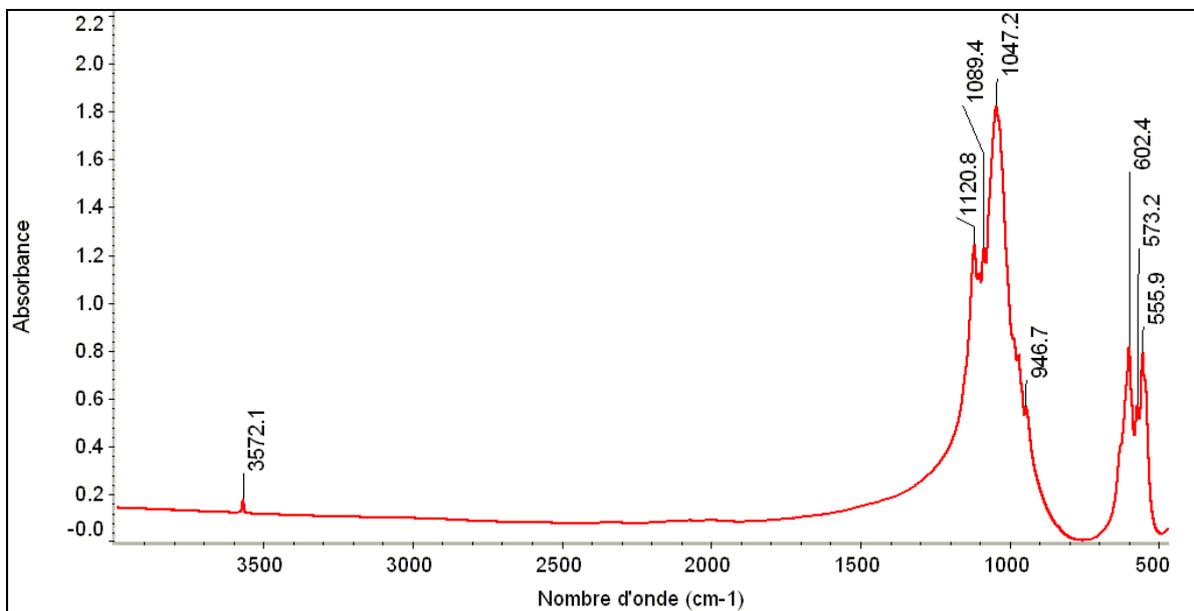


Figure 24 : Spectre d'absorption infrarouge typique d'un échantillon de poudre de CDA après traitement thermique l'ayant transformé en mélange d'HA et de β -TCP.

Aucun pyrophosphate ou aucune autre impureté n'ont été détectés lors de ces tests.

2.1.2.2 Mesure de la proportion des phases HA et β -TCP par diffraction X

Principe : La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation extrêmement répandue dans les laboratoires d'étude des matériaux. Le fonctionnement de cette technique ne sera donc pas détaillé ici. Rappelons simplement que les matériaux céramiques tels que les BCP de notre étude sont généralement des matériaux polycristallins composés d'un très grand nombre de petits cristaux orientés dans toutes les directions de l'espace, et en contact les uns avec les autres par des joints de grains. Chacune des phases cristallines présentes dans le matériau possède une structure tridimensionnelle particulière qui diffracte les rayons X incidents selon des angles caractéristiques dépendant des distances interréticulaires entre ses plans cristallographiques. L'indexation des pics des diagrammes de diffraction et la comparaison de leurs intensités relatives permettent de déterminer la nature et la proportion de chacune des phases cristallines contenues dans le matériau.

Matériel et méthode : Le montage utilisé est un diffractomètre Phillips PW1730 de type Bragg-Brentano θ - 2θ , muni d'un générateur haute puissance PW1830 alimentant une anticathode de cuivre refroidie (longueur d'onde du faisceau : raie $K\alpha$ du cuivre à 0,154 nm) sous une tension de 40 kV avec une intensité de courant de 30 mA, et d'un détecteur PW1711 (compteur à scintillation). Les diffractogrammes ont été acquis avec un angle d'incidence 2θ allant de 20° à 50° , par pas de $0,03^\circ$ et avec une vitesse de rotation d'environ 1° par minute (deux secondes par pas). En effectuant la diffraction sur des poudres finement broyées dans lesquelles l'orientation des grains est aléatoire, quel que soit l'angle d'incidence du faisceau de rayons X il y a toujours, parmi les milliers de grains irradiés, plusieurs d'entre eux en position de diffraction renvoyant un rayonnement dévié dans la chambre de mesure. Dans ces conditions, l'intensité relative des pics du signal n'est due qu'à la proportion de ses phases.

Résultats : Les diffractogrammes obtenus sur toutes les poudres de CDA ou de mélanges biphasés de HA et β -TCP après traitement thermique présentent tous, à de faibles variations d'intensité près, les mêmes pics de diffraction. Seuls deux exemples de ces diffractogrammes sont donc présentés ci-dessous, l'un pour la poudre de CDA (Figure 25) et l'autre pour le mélange HA-TCP (Figure 26). Le diffractogramme obtenu sur la poudre avant traitement thermique (courbe du haut en rouge sur la Figure 25) présente des pics très larges, positionnés aux angles de diffraction de l'HA (Fiche JCPDS n° 00-024-003, structure hexagonale, groupe d'espace $P6_{3/m}$) dont le diffractogramme théorique simulé par le logiciel X'Pert High score est

ajouté en dessous en noir) et un signal très bruité caractéristique des poudres de CDA. En effet, la CDA présente la même structure cristalline que l'HA mais avec plus ou moins de sites Ca^{2+} et OH^- lacunaires au sein de la maille cristalline, ce qui déforme légèrement et localement l'agencement parallèle des plans, ne permettant alors pas la bonne résonance entre les signaux diffractés dans tout le volume du grain. Cette « mauvaise cristallisation » de la CDA répartit l'intensité du signal diffracté autour de la position angulaire des pics de l'HA, expliquant la forme élargie des pics par rapport à ceux de l'HA. Aucun pic qui révélerait la présence d'une phase d'impuretés à plus de 5% en proportion massique n'émerge du fond continu.

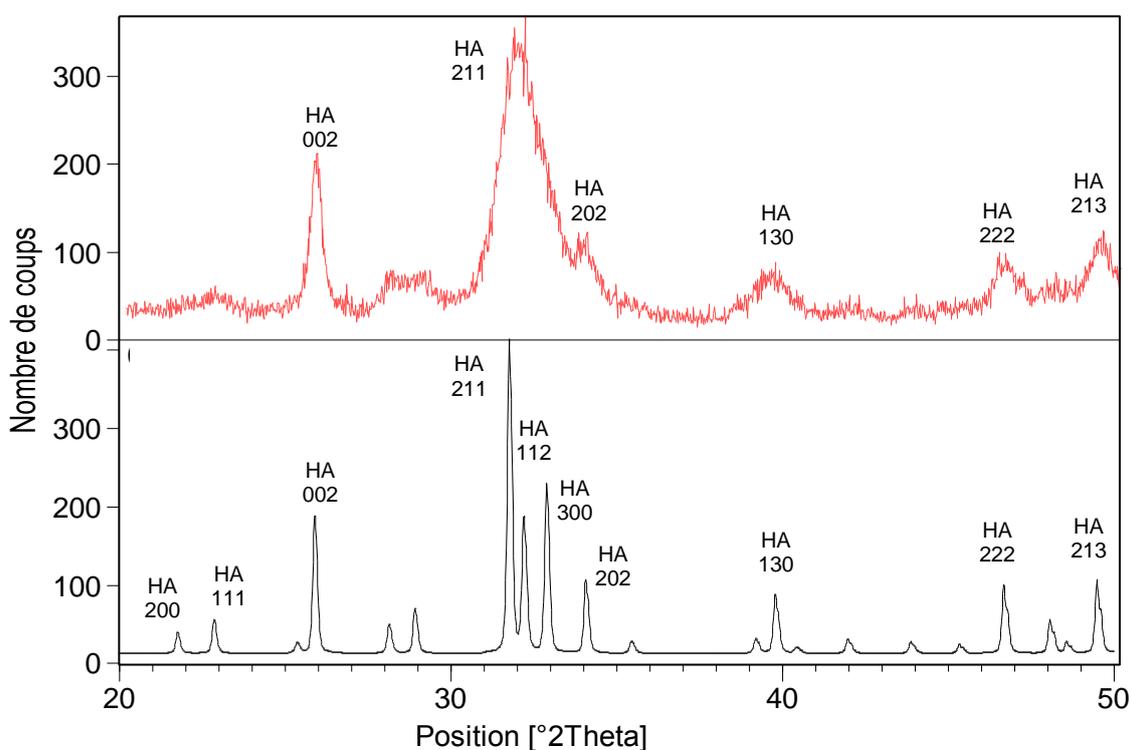


Figure 25 : Diffractogramme typique obtenu sur un lot de poudre de CDA avant traitement thermique (en haut) et simulation d'un diffractogramme d'hydroxyapatite (en bas).

Après traitement thermique, le diffractogramme enregistré (courbe du haut en rouge sur la Figure 26) présente cette fois-ci des pics fins, caractéristiques d'une céramique bien cristallisée et contenant des phases dont la stœchiométrie est définie et fixe dans tout le matériau. Les positions angulaires de tous les pics discernables sur le diffractogramme (en rouge) peuvent être indexées comme des positions angulaires de pics soit du β -TCP (positions théoriques simulées en noir sur la Figure 26, issues de la fiche JCPDS n°00-009-0169, structure rhomboédrique, groupe d'espace R3c) soit de l'HA (positions théoriques simulées

en bleu sur la Figure 26, issues de la fiche JCPDS n° 00-024-003). Il n'y a donc de nouveau aucune phase d'impuretés détectée à plus de 5% en proportion massique.

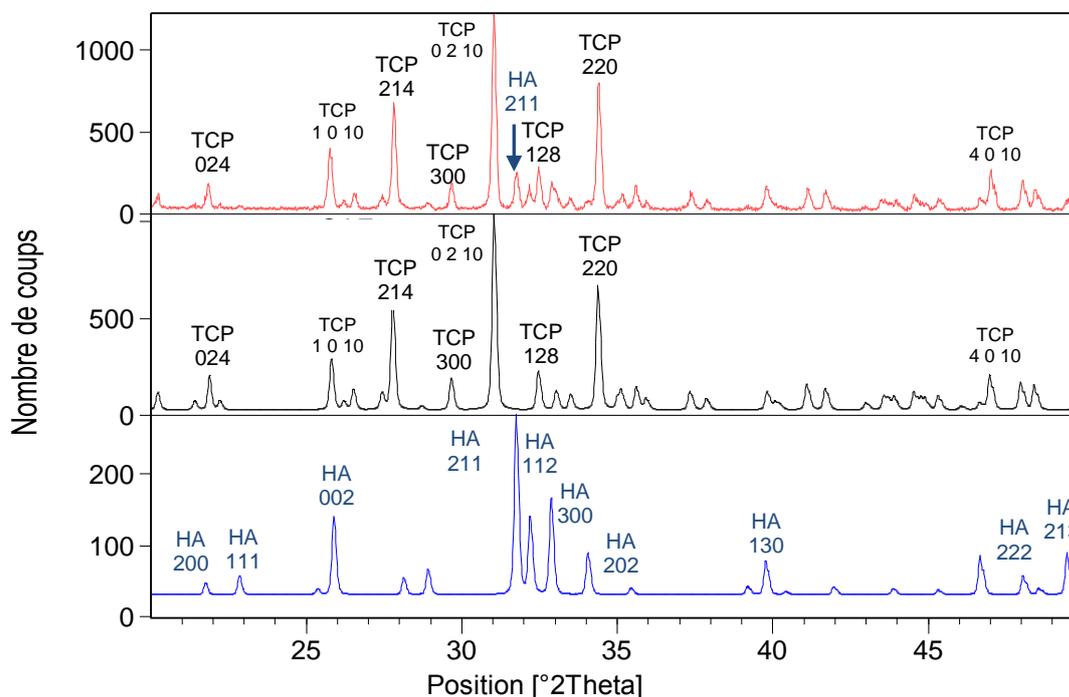


Figure 26 : Diffractogramme typique obtenu sur un lot de poudre après traitement thermique (en haut) et simulations de diffractogrammes de poudre de β -TCP (au milieu) et HA (en bas).

Outre la vérification de l'absence de phases parasites dans le matériau final, la diffraction des rayons X sur la poudre céramique permet aussi l'évaluation de la proportion de chacune des deux phases HA et β -TCP par comparaison de l'aire de leur pics principaux respectifs (ou de leur hauteur respective) :

- Le pic principal du β -TCP, correspondant au plan d'indice (0 2 10), se détecte pour un angle de diffraction théorique 2θ de l'ordre de $30,9^\circ$.
- Le pic principal de l'hydroxyapatite, correspondant au plan d'indice (2 1 1), est positionné à un angle 2θ de $31,7^\circ$.

Les proportions de HA et β -TCP évaluées varient de quelques pourcents entre les différents lots autour d'une moyenne de 17% de HA et 83% de β -TCP. Tous les lots ont été, une fois vérifiés l'absence d'impuretés ou de grands écarts de composition par rapport à la moyenne, rassemblés dans un seul gros récipient étanche et brassés longuement afin d'homogénéiser l'ensemble. Ce lot unique de poudre est désormais supposé présenter une proportion homogène égale à la moyenne calculée de 17% de HA pour 83% de β -TCP.

2.1.3 Fabrication des matériaux

La poudre de CDA synthétisée a été utilisée comme précurseur pour la fabrication de plaques de BCP frittées. Le protocole de fabrication ci-après met en avant les étapes qui ont été réalisées pour générer une porosité à double échelle dans le matériau. Pour rappel, la macroporosité est constituée de pores isolés, de grande taille (supérieure à la centaine de microns) qui sont formés par élimination de particules de porogènes. La microporosité, quant à elle, désigne les pores interstitiels qui résultent d'un frittage incomplet de la céramique.

2.1.3.1 Génération de la macroporosité

Pour obtenir des échantillons macroporeux :

- La poudre de CDA synthétisée au préalable est mélangée avec des particules de naphthalène tamisées entre 200 et 630 microns dans des proportions en masse allant de 1:0 à 1:1 environ.
- Le mélange est ensuite brassé à l'aide d'une spatule puis pendant dix à quinze minutes avec un agitateur (Bioengineering Inversa) pour obtenir une répartition la plus homogène possible des particules de naphthalène dans la poudre de CDA.
- Le mélange est versé dans une gaine en latex étanche que l'on aplatit ensuite pour lui donner approximativement la forme d'une plaque de 20×85×190 mm.
- Un maximum d'air contenu dans la gaine est évacué à l'aide d'une pompe à vide. La gaine est alors fermée hermétiquement.
- La gaine est immergée dans l'eau de la chambre de compression d'une presse isostatique à froid et soumise à une pression de 140 MPa pour compacter le mélange et former une plaque manipulable. La compaction isostatique a été choisie pour essayer d'obtenir des céramiques ayant des propriétés mécaniques isotropes, ce qui ne serait pas forcément le cas par compression uniaxiale.
- Les plaques pressées sont retirées des gaines et prédécoupées sous la forme de barreaux grossiers avec une scie diamantée puis mises à dégazer à 80°C pendant 48 h sous air. Le naphthalène se sublime déjà à température ambiante, mais la réaction est fortement accélérée par l'élévation de la température juste en dessous de son point de fusion (à 82°C). À la sortie du four, on obtient des barreaux macroporeux et fragiles ne contenant quasiment plus de naphthalène.

2.1.3.2 Frittage partiel et microporosité

Les barreaux prédécoupés dans les plaques de CDA macroporeuse pressées et dégazées sont ensuite soumis à un cycle de frittage afin de les transformer en BCP. Le cycle de frittage, issu du savoir faire du laboratoire (exemple en Figure 27), est composé de montées et descentes ainsi que de paliers. Les rampes sont suffisamment lentes pour éviter que des gradients de température au sein de la céramique (conduisant très mal la chaleur) ne génèrent des gradients de déformations importants qui fassent fissurer les plaques. Le premier palier, de trois heures à 460°C, est appliqué pour laisser le temps au matériau d'éliminer complètement toute l'eau liée et les résidus de porogène qui seraient encore présents dans les barreaux ; le second est un palier de huit heures à différentes températures (900°C, 1000°C, 1050°C ou 1150°C), choisies d'après les résultats de l'étude préliminaire à ce travail (Payraudeau, 2006), de manière à obtenir un frittage plus ou moins avancé de la céramique et une transformation totale de la CDA en BCP (voir 2.1.2). Plus la température du palier de frittage est élevée plus la microporosité de la céramique obtenue est faible et fermée.

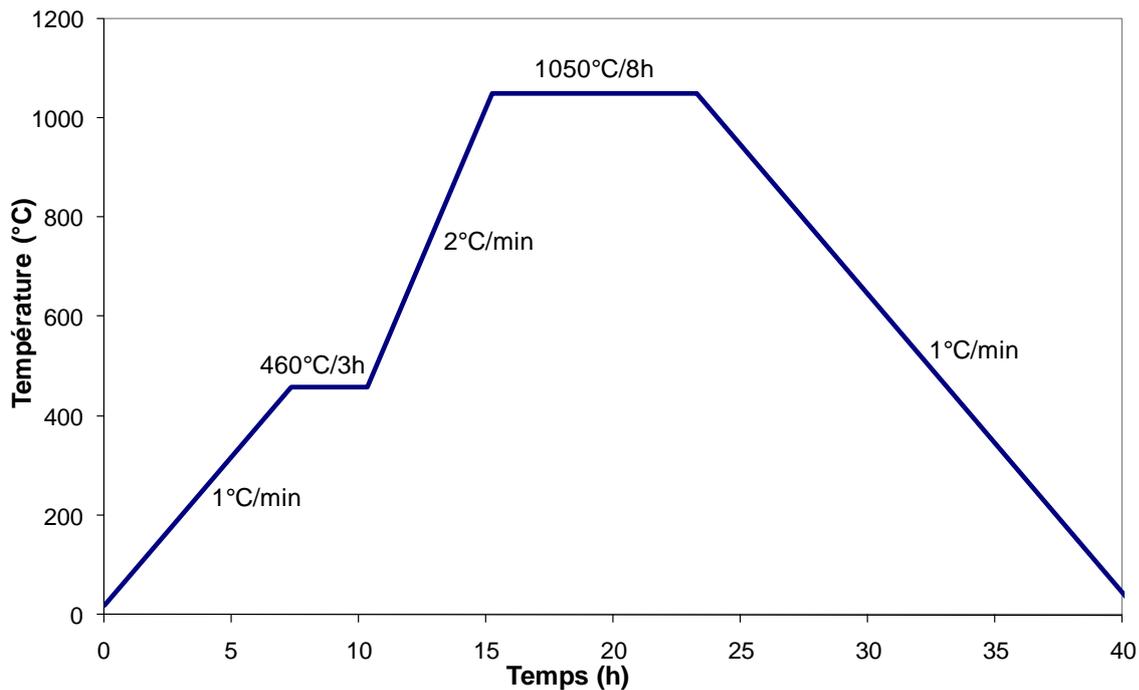


Figure 27 : Exemple de cycle de frittage.

Notre matériau a par ailleurs fait l'objet de tests de frittage par dilatométrie. La transformation du β -TCP en α -TCP, phase stable à haute température, n'a été détectée lors de ces tests que pour une température supérieure à 1300°C. Par conséquent, aucun de nos cycles de frittage ne pourra provoquer la formation réversible d' α -TCP qui pourrait modifier les propriétés mécaniques de certains de nos BCP.

2.2 Microstructures obtenues

2.2.1 Exemples de microstructures

Comme on peut l'observer sur les clichés pris au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sur des surfaces de rupture de nos matériaux (Figure 28, images du haut), à l'échelle de l'échantillon, les éprouvettes sont constituées de parois de BCP compactées et frittées qui isolent les macropores les uns des autres. L'épaisseur des parois et l'espacement des macropores augmentent lorsque la macroporosité diminue. On peut aussi remarquer que la dispersion des macropores n'est pas parfaitement homogène dans la céramique.

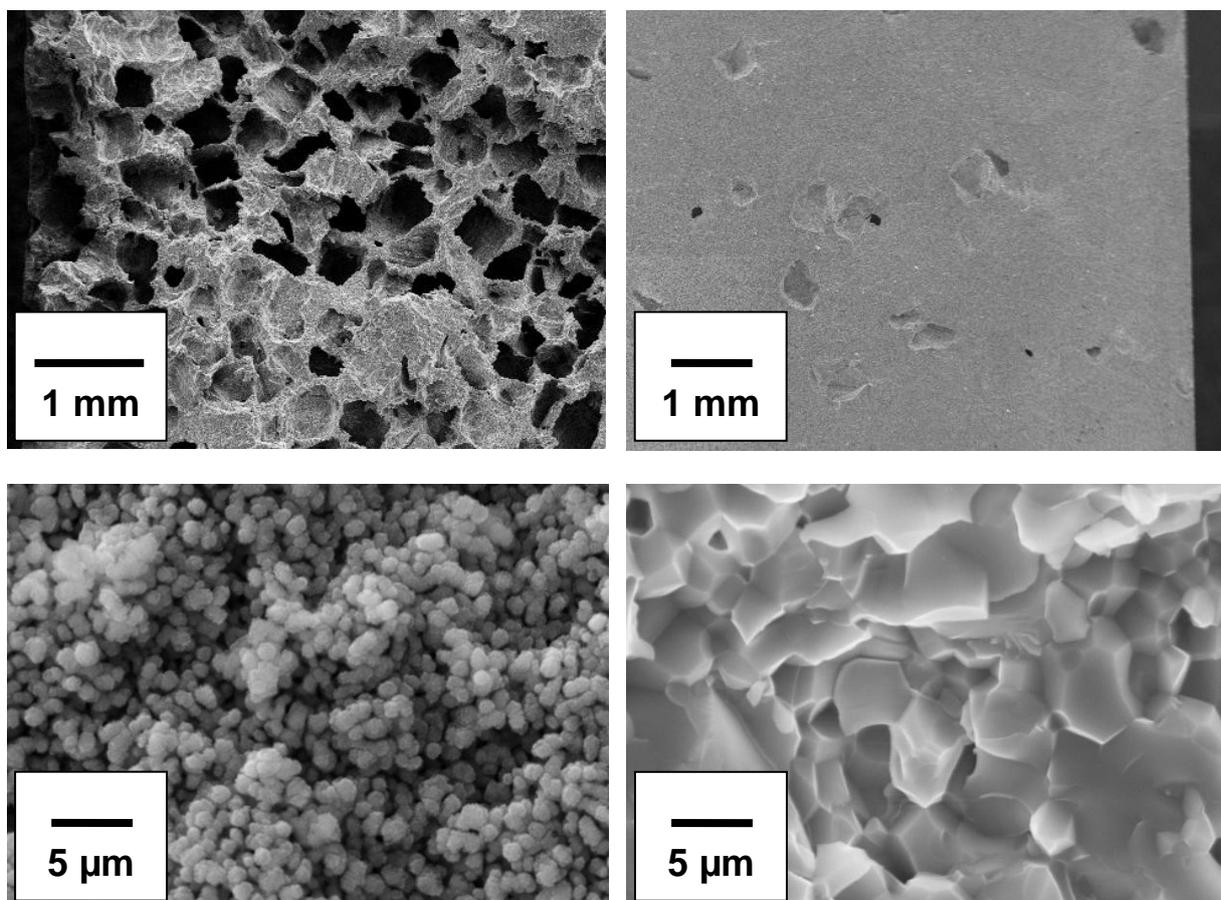


Figure 28 : Exemples des microstructures obtenues (surfaces de ruptures). En haut, 55% volumique de porogène (à gauche) et 10% (à droite). En bas, frittages à 900°C (à gauche) et 1150°C (à droite).

Les parois sont elles-mêmes poreuses comme on peut le voir sur les images du bas de la Figure 28, avec une microporosité résiduelle dépendant du cycle de frittage subi par l'échantillon. Au cours de l'avancée du frittage, le matériau, principalement constitué de petits grains de céramique liés les uns aux autres par des cous de frittage, devient une matrice céramique dense ne contenant plus que quelques micropores isolés. La structure des parois des échantillons frittés à la même température est semblable, quelle que soit la quantité de

macropores générés, la microporosité semble donc indépendante de la macroporosité. Chaque macropore semble être une empreinte fidèle en creux de la forme initiale d'une particule de naphthalène (qui rappelle celle de cristaux), celle-ci semble conservée au cours du frittage du matériau. Au vu des microstructures observées, il peut être supposé que, le naphthalène étant constitué de particules denses de plus grandes dimensions que les grains de poudre, lors du mélange et de la compaction, la poudre de CDA enrobe complètement les particules de naphthalène en les isolant les unes des autres. De plus, le retrait de la céramique au frittage est supposé isotrope et réduire le volume des macropores homothétiquement par rapport aux dimensions extérieures de l'éprouvette ; ce point sera discuté ultérieurement. Par contre, la transformation de la CDA en BCP entraîne une faible modification du volume des mailles cristallines et donc éventuellement du volume relatif de la matrice céramique par rapport au volume occupé par les macropores. En première approximation, il est donc envisagé que la macroporosité finale du matériau soit équivalente à la proportion volumique de naphthalène introduit dans les plaques pressées (Bignon et al., 2003). Or, lors de tests préliminaires à la thèse (Payraudeau, 2006), la porosité totale était parfois inférieure au volume de porogène supposé introduit dans le matériau, ce qui pourrait sembler aberrant. Les transformations du matériau au cours de sa fabrication pourraient modifier légèrement cette proportion. En particulier, le naphthalène se sublimant à température ambiante, il est envisageable qu'entre l'instant où il est pesé et le moment du pressage de la plaque, une petite partie du naphthalène se soit sublimée. Cette proportion de naphthalène volatilisée peut de plus être différente d'une plaque à l'autre en fonction de la température, de l'humidité environnante et en fonction du temps qui s'écoule entre les diverses étapes de la fabrication.

Afin de s'affranchir de ces doutes quant aux porosités réelles des plaques, j'ai mesuré de manière systématique les porosités finales (porosité totale et macroporosité) de chacune des plaques après leur frittage. La procédure de mesure est décrite dans le paragraphe suivant.

2.2.2 Mesure de la porosité totale

La masse volumique théorique d'un BCP, $\rho_{\text{théorique(BCP)}}$, vaut :

$$\rho_{\text{théorique(BCP)}} = \%HA \times \rho_{\text{théorique(HA)}} + \% \beta\text{-TCP} \times \rho_{\text{théorique(\beta-TCP)}} \quad (42)$$

où $\rho_{\text{théorique(HA)}}$ et $\rho_{\text{théorique(\beta-TCP)}}$ sont les masses volumiques respectives de l'HA et du β -TCP (soit 3,17 et 3,07 g/cm³), et %HA et % β -TCP, les proportions massiques respectives de chaque phase. La masse volumique de notre BCP, contenant 17% d'HA pour 83% de β -TCP,

vaut environ $3,09 \text{ g/cm}^3$. La masse m_{BCP} et le volume V_{total} de chacune des éprouvettes (sèches car sortant d'une étuve à 120°C), sont mesurés systématiquement, donnant leur masse volumique apparente $\rho_{\text{apparente(BCP)}}$. La porosité totale p_{totale} d'une éprouvette correspond à la proportion volumique de tous les pores par rapport au volume total. Elle est calculée à partir des masses volumiques apparente et théorique du BCP selon la formule :

$$p_{\text{totale}} = 1 - \frac{\rho_{\text{apparente(BCP)}}}{\rho_{\text{théorique(BCP)}}} \quad (43)$$

2.2.3 Mesure de la macroporosité

- Dans chaque plaque, un échantillon d'environ 1 cm^3 de matériau est prélevé.
- Ce bloc de BCP poreux est imprégné sous vide d'une résine époxy liquide qui durcit ensuite autour et dans les pores de la céramique.
- Le bloc de céramique imprégné est poli par abrasions successives sur des papiers SiC depuis P125 jusqu'à P4000.
- Une fine couche d'or/palladium est déposée à leur surface pour la rendre électriquement conductrice et rendre leur observation au MEB possible sans que les charges électriques s'y accumulent.
- Quatre clichés de la surface polie de chaque bloc imprégné de résine sont pris au MEB au grandissement le plus faible possible de manière à observer toute la tranche de céramique (grandissement $\times 15$ environ).
- Le cliché donnant le meilleur rendu et décrivant la partie la plus représentative de la macroporosité du matériau est choisi pour chaque bloc et soumis à un traitement d'analyse d'image afin de déterminer la macroporosité.

Souvent, en science des matériaux, ce genre de traitement d'images est réalisé grâce à l'utilisation de logiciels qui automatisent la discrimination entre les points d'échantillonnage dans la résine ou dans la céramique avec de bons résultats. Comme la résine apparaît gris foncé et la céramique presque blanche sur les clichés MEB, le logiciel associe un niveau de gris à chaque pixel de l'image numérisée. Un seuil est choisi par l'expérimentateur de telle sorte que toute la céramique soit en dessous du seuil et la résine au-dessus. Puis la proportion de résine (donc de macropores) et de céramique sur la coupe est calculée et donne la macroporosité de l'échantillon. Cependant, quelques bulles d'air sont restées emprisonnées

dans la résine (au sein des pores) et apparaissent quasiment de la même couleur que la céramique sur les images et certains des clichés présentent des dégradés de gris d'un bout à l'autre de la coupe, rendant difficile le seuillage. Ces problèmes auraient pu fausser les résultats, j'ai donc préféré effectuer le travail manuellement. Une grille imprimée sur une feuille transparente est superposée au cliché (Figure 29) et toutes les intersections de la grille tombant dans les macropores sont comptées. Le ratio d'intersections dans les pores sur le total d'intersections à l'intérieur de la surface du bloc est calculé. Comme le dénombrement est fait sur une coupe avec une aire très grande devant la taille des macropores dont la répartition est relativement homogène dans le matériau, ce ratio est considéré comme une bonne estimation de la macroporosité de la plaque.

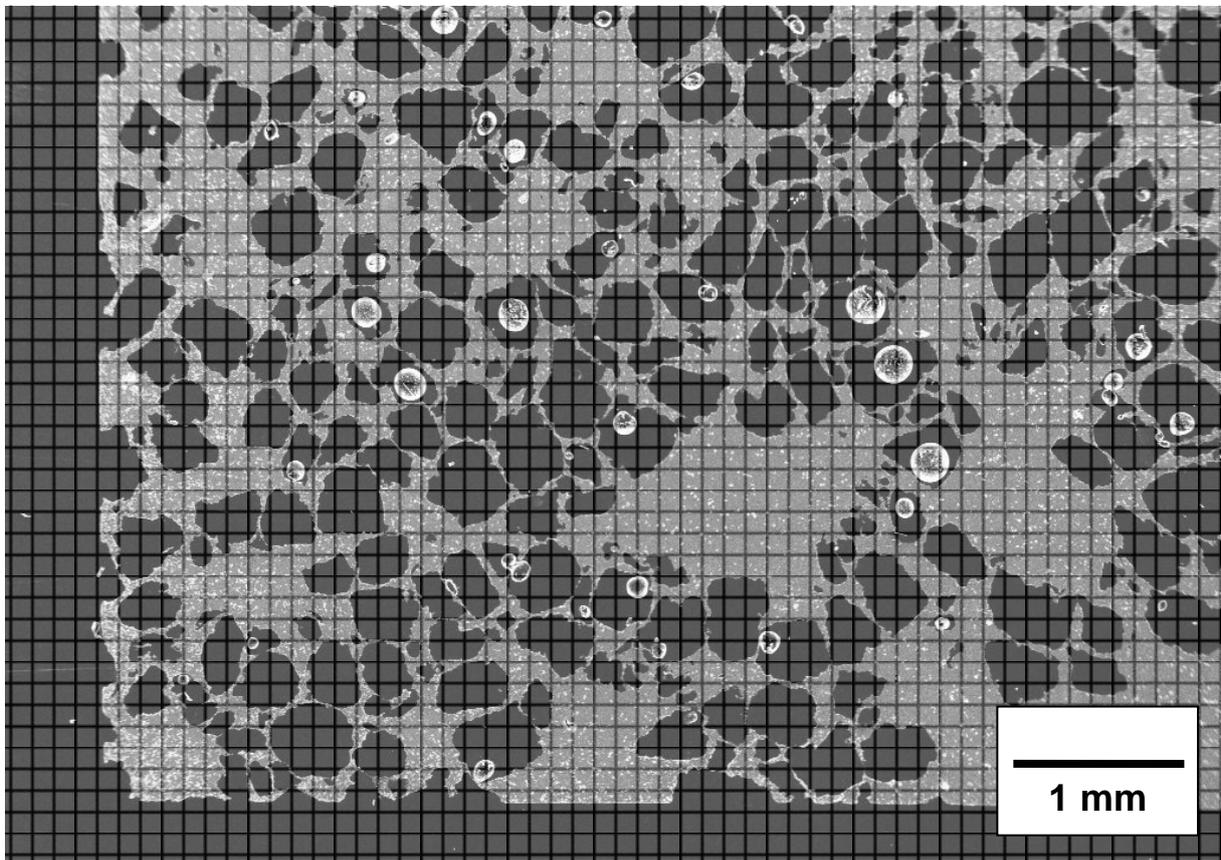


Figure 29 : Illustration de la méthode manuelle de mesure de la macroporosité.

2.2.4 Calcul de la microporosité

La microporosité p_{micro} de chacune des plaques n'a pas été directement mesurée mais elle a été estimée à partir des mesures de porosité totale et de macroporosité en raisonnant sur les volumes poreux que chaque porosité occupe respectivement (V_{micro} le volume microporeux, V_{macro} le volume macroporeux et $V_{\text{poreux total}}$ le volume poreux total). Dans le volume total V_{total} de l'échantillon :

$$V_{\text{poreux total}} = V_{\text{micro}} + V_{\text{macro}} \quad (44)$$

On fait alors apparaître V_{total} dans l'égalité :

$$\frac{V_{\text{micro}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{poreux total}}}{V_{\text{total}}} - \frac{V_{\text{macro}}}{V_{\text{total}}} = p_{\text{totale}} - p_{\text{macro}} \quad (45)$$

Ce qui donne :

$$V_{\text{micro}} = (p_{\text{totale}} - p_{\text{macro}}) \times V_{\text{total}} \quad (46)$$

Or, par définition :

$$p_{\text{micro}} = \frac{V_{\text{micro}}}{V_{\text{total}} - V_{\text{macro}}} \quad (47)$$

Donc :

$$p_{\text{micro}} = \frac{(p_{\text{totale}} - p_{\text{macro}}) \times V_{\text{total}}}{V_{\text{total}} - V_{\text{macro}}} = \frac{p_{\text{totale}} - p_{\text{macro}}}{1 - p_{\text{macro}}} \quad (48)$$

On rappelle que cette manière de définir la microporosité la rend indépendante de la macroporosité introduite, puisqu'elle représente la porosité moyenne de la matrice céramique située entre les macropores. Ceci ne serait pas le cas si l'on utilisait simplement le rapport entre le volume microporeux et le volume total.

2.2.5 Gamme de porosités

Lors de l'étude, 18 plaques de matériau ont été pressées, découpées et testées mécaniquement. Chacune de ces plaques présente une microstructure particulière traduite par un couple de macroporosité/microporosité qui lui est propre. Ces 18 couples différents sont répartis de manière à décrire le plus large domaine de porosités qu'il a été possible de fabriquer (Figure 30).

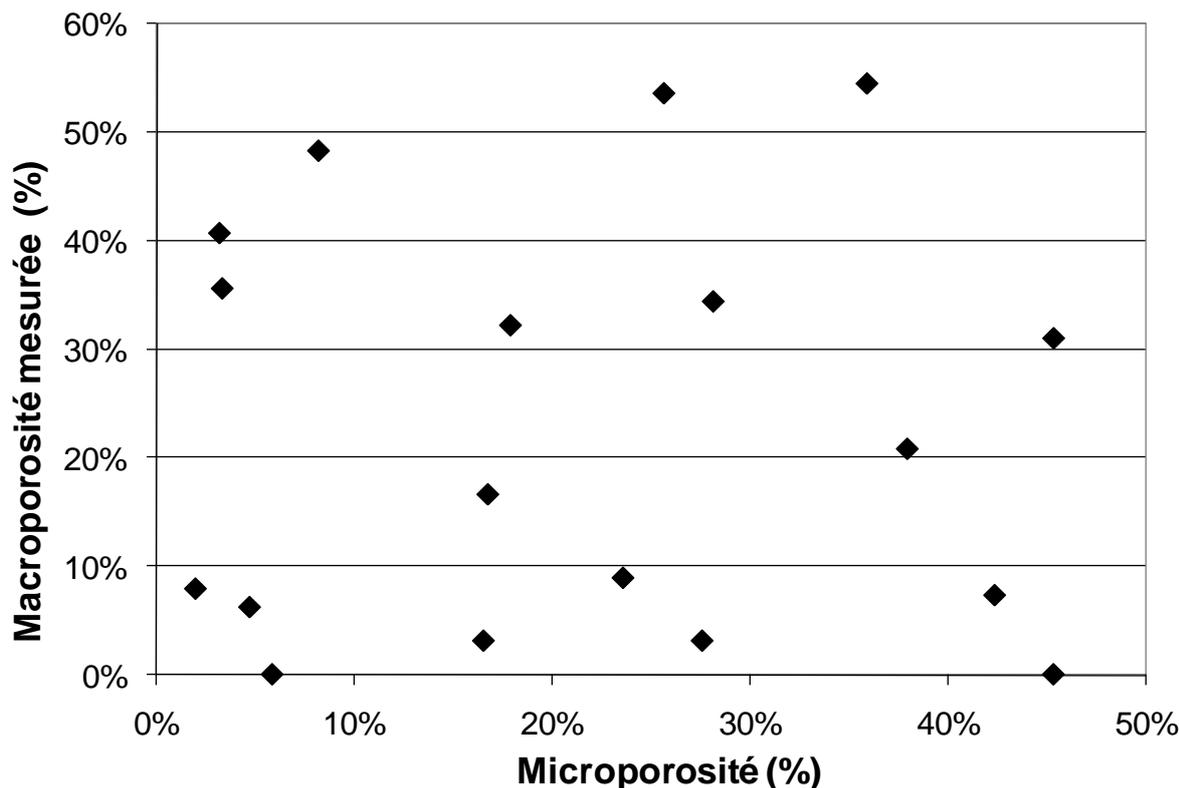


Figure 30 : Graphique représentant la dispersion des couples de macroporosité/microporosité dans les céramiques de l'étude.

La microporosité résultant du frittage plus ou moins avancé de la matrice céramique balaye toute la plage depuis une microporosité très faible de 2% volumique (frittage quasi total) à 45% volumique soit tout juste un peu moins que la porosité de la poudre de CDA compactée qui vaut environ 52% (frittage à peine amorcé). La gamme de macroporosité théorique possible (de 0 à 100%) n'est, quant à elle, pas décrite par les échantillons fabriqués car des matériaux contenant 55% de macroporosité sont déjà à la limite des matériaux fabricables. En effet, l'introduction d'un volume de naphthalène dans le mélange initial pour former plus de 55% de macroporosité aboutit à la création de plaques trop peu résistantes pour pouvoir être manipulées et taillées sans les briser avant de pouvoir les tester. La gamme de macroporosité étudiée s'étend donc de 0% à 55%. Quoiqu'il en soit, les matériaux testés mécaniquement lors de cette étude balayent une plage combinée de macroporosité et de microporosité plus large que celles disponibles dans la littérature sur des BCP poreux. Cette plage représente, de plus, quasiment tout le domaine de porosités à l'exception des matériaux les plus faibles mécaniquement et contient donc la totalité des matériaux fabricables et utilisables comme implants osseux. Les tests réalisés à partir de ces matériaux devraient donc permettre de mettre à l'épreuve les modèles analytiques sur toute la gamme de porosité.

2.3 Mesure des propriétés mécaniques

J'ai réalisé tous les essais mécaniques sur des éprouvettes tirées des 18 plaques de BCP contenant différentes proportions de macroporosité/microporosité à l'aide de machines électromécaniques universelles. Les particularités des différents essais sont résumées dans les paragraphes suivants.

2.3.1 Mesure du module d'Young

À la sortie du cycle de frittage, les barreaux de céramique prédécoupés nécessitent un important travail de rectification pour arriver à des échantillons de tests mécaniques adaptés. Les blocs de céramiques sont tout d'abord découpés à l'aide d'une scie diamantée puis leurs faces sont rectifiées par polissage sur du papier abrasif P125, de manière à obtenir des barreaux d'environ 50 mm de long pour 10 mm de largeur et 8 mm d'épaisseur. Les barreaux sont utilisés pour tester la rigidité du matériau sur un montage de flexion spécialement conçu pour cette campagne (Figure 31).

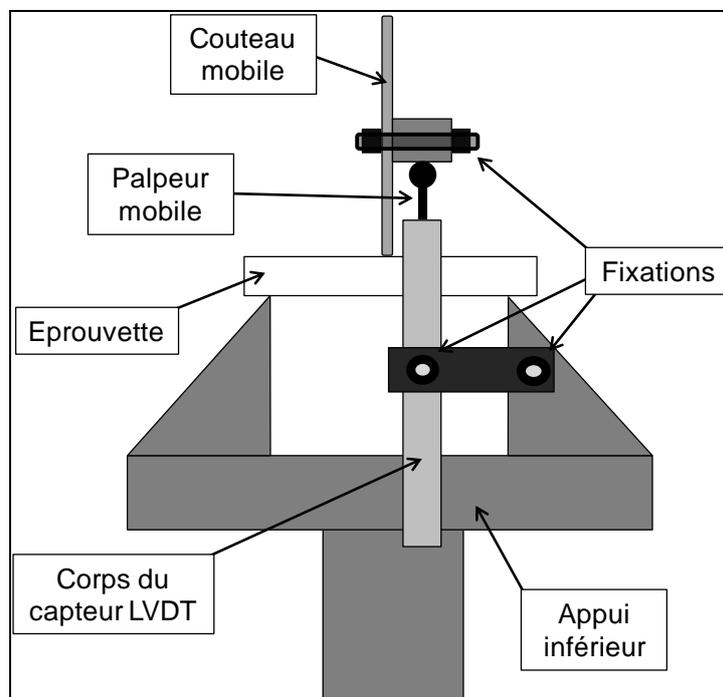


Figure 31 : Schéma du montage de flexion trois points utilisé pour la mesure du module d'Young.

Le montage utilisé est un montage de flexion trois points classique, composé d'un appui inférieur double rigide avec un écartement de 46 mm et d'un couteau fin lié à un capteur de force de capacité 5000 newtons fixé sur la traverse supérieure mobile de la machine. Un capteur de déplacement, de type LVDT (Linear Variable Differential Transformer), lié à un des appuis inférieurs fixes, permet de mesurer la flèche de l'éprouvette au cours du test avec une précision de l'ordre du dixième de micromètre. La prise de la mesure de déformation du barreau directement au niveau du couteau et des appuis permet d'éliminer les contributions dues à la déformation du montage et du bâti qui ne sont pas infiniment rigides. Les éprouvettes sont chargées progressivement par la descente de la traverse à la vitesse de 0,5 mm/min, tandis que la force appliquée et la flèche sont enregistrées. Lorsqu'un domaine linéaire suffisamment étendu est obtenu sur la courbe de chargement, le test est stoppé et la charge relâchée pour ne pas casser l'éprouvette. Le module d'Young E de chaque barreau est calculé à partir des courbes de chargement dans leur partie linéaire par la formule :

$$E = \frac{\Delta F \times L^3}{48 \times \Delta h \times I} \quad (49)$$

avec $\Delta F/\Delta h$ la pente de la partie linéaire de la courbe de chargement donnant la force F, en fonction de la flèche, h. L est la distance séparant les points d'appui inférieurs du montage de flexion et I le moment quadratique de la section du barreau. Dans le cas d'un barreau parallélépipédique ce facteur vaut :

$$I = be^3/12 \quad (50)$$

pour lequel b est la largeur du barreau (perpendiculaire à la force appliquée) et e son épaisseur (dans la direction de la force appliquée).

2.3.2 Mesure de la ténacité

Comme l'essai mécanique permettant de mesurer le module d'Young n'est pas destructif, les barreaux sont récupérés et préparés pour tester la ténacité du matériau (résistance du matériau à la propagation de fissure). Il n'est pas possible de s'affranchir des défauts inhérents à la fabrication des céramiques, et, de surcroît, ces défauts sont de forme, de taille et d'orientation inconnues ; le principe de mesure de la ténacité repose donc sur la mesure de la contrainte de rupture d'une éprouvette contenant un défaut introduit volontairement, dont les dimensions importantes et la géométrie en feront systématiquement le défaut critique. Ce défaut critique artificiel doit cependant se comporter, du point de vue de la rupture, de la

même manière que les défauts naturels. En particulier, il doit être suffisamment fin, et en tout état de cause présenter un rayon en fond d'entaille inférieur à une certaine valeur (Munz et al., 1999). Or, la plupart des outils permettant d'entailler des éprouvettes céramiques génèrent des rayons en fond d'entaille pouvant conduire à des mesures de ténacité faussées. Pour pallier ce problème, l'une des solutions (retenue dans la présente étude) consiste à pratiquer dans une éprouvette de flexion une entaille en forme de chevron (Figure 32).

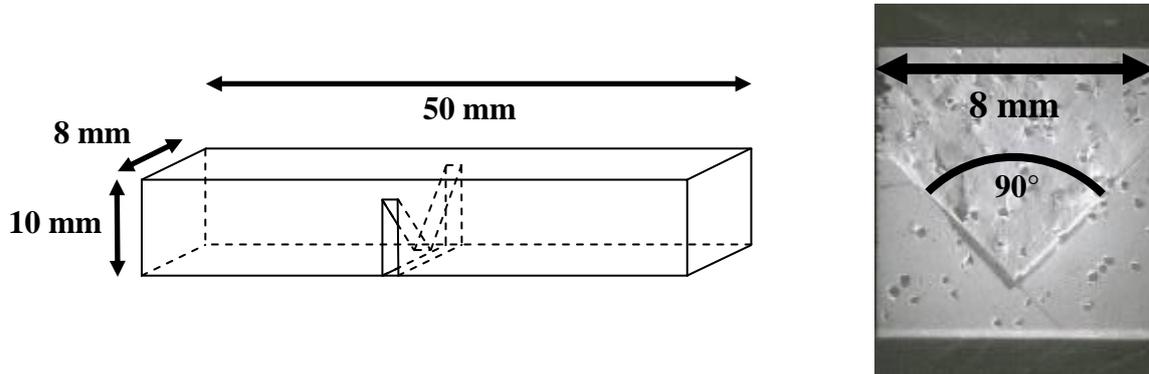


Figure 32 : Schéma et photographie (surface de rupture) d'un barreau entaillé d'un chevron.

Le facteur d'intensité de contrainte associé à la pointe du chevron est en théorie infini, ce qui fait qu'une fissure initialement stable s'y développe pendant le chargement (après une éventuelle petite propagation brusque, appelée aussi « pop-in » en anglais). La stabilité provient du fait que plus la fissure se propage plus le front de fissure est long, et donc, plus la consommation d'énergie de rupture augmente et K_I diminue. Cette fissure possède les caractéristiques d'un défaut naturel, en particulier un très faible rayon en fond de fissure, ce qui permet de s'affranchir du problème de l'épaisseur de l'entaille. Après une certaine longueur de propagation, la fissure devient instable, la force appliquée à l'éprouvette passe par un maximum et la rupture brutale intervient. C'est en ce point que la ténacité peut être déterminée. Dans notre cas, le défaut critique choisi est une fine entaille du barreau en forme de chevron avec un angle au sommet de 90° (voir Figure 32). Cette entaille est réalisée en inclinant le barreau successivement sur deux de ses arêtes grâce à un porte-échantillon adapté et en réalisant, avec une scie fine de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur, deux traits de coupe perpendiculaires se croisant au milieu de l'épaisseur du barreau. La hauteur de coupe est fixée de manière à placer le chevron approximativement à mi-hauteur de la largeur du barreau, comme on peut le voir sur l'exemple de la Figure 32. Le montage utilisé est le même montage de flexion trois points que pour les essais de module d'Young (Figure 31). Les barreaux entaillés sont de nouveau chargés progressivement par la descente de la traverse à la vitesse de $0,5 \text{ mm/min}$, jusqu'à la rupture. La force maximale supportée par le barreau avant de se

rompre est relevée sur la courbe de chargement et les dimensions exactes du chevron sont mesurées sur des photographies de chacune des surfaces de rupture afin de calculer la ténacité du matériau. La méthode retenue pour la mesure et le calcul de la ténacité à partir de barreaux entaillés d'un chevron est celle décrite par Dlouhy *et al* (Dlouhy et al., 1994).

2.3.3 Essais de compression

Une procédure de découpage similaire a été utilisée pour préparer des blocs d'environ 7 mm × 9 mm × 11 mm afin de réaliser des essais de compression. Les essais sont effectués en comprimant les éprouvettes entre deux plateaux en acier, avec un capteur de force de capacité 20000 newtons fixé sur la traverse supérieure mobile et l'autre sur le bâti fixe. Deux fines feuilles de papier cartonné sont intercalées entre les plateaux de compression et l'éprouvette afin d'absorber les éventuelles irrégularités de surface, ces dernières pouvant induire de fortes concentrations de contraintes locales, conduire à une rupture prématurée et fausser les mesures.

2.3.4 Essais de dureté

Le montage de dureté et les échantillons utilisés pour la déterminer sont semblables au montage de compression, si ce n'est que la plaque supérieure maintenue liée au capteur de force est remplacée par un poinçon conique en carbure de tungstène cémenté, d'angle au sommet 136°. Lors d'essais préliminaires (Tancret et al., 2006), quelques valeurs de dureté avaient été mesurées. La mesure de la dureté du matériau avait été réalisée alors à l'aide d'un poinçon sphérique ce qui présentait l'inconvénient d'avoir une forme d'empreinte différente selon la profondeur d'indentation. Le choix d'un poinçon conique permet de s'affranchir de ce problème en générant des empreintes homothétiques. L'objectif du test était de parvenir à réaliser des empreintes coniques d'un diamètre extérieur d'au moins deux millimètres pour avoir systématiquement des empreintes couvrant en surface plusieurs macropores (faisant de 150 à 500 microns de diamètre), sollicitant ainsi mécaniquement des zones de plusieurs mm³ contenant au moins plusieurs dizaines de macropores afin d'assurer une certaine représentativité microstructurale aux essais. Or il a été impossible dans la majorité des cas de réaliser des empreintes aussi grosses sans fendre les blocs de céramique testés. La validation du modèle analytique de dureté en fonction de la porosité du BCP a donc été abandonnée et retirée des objectifs poursuivis dans la thèse.

Partie 3 : Essais mécaniques et modélisation analytique

Dans cette partie, les résultats de la campagne de tests mécaniques décrite dans la Partie 2 vont être comparés aux modèles analytiques présentés au paragraphe 1.6. L'accord entre les résultats des mesures et leur description analytique va nous permettre de tester la validité des modèles et d'éprouver leurs hypothèses de construction. Ces résultats vont aussi être étudiés en profondeur afin de tenter de mieux comprendre les phénomènes physiques sous-jacents qui régissent la déformation et la rupture d'un matériau céramique et, en particulier, le rôle joué par les pores. Des tests ou des mesures complémentaires pourront, le cas échéant, être réalisés afin d'éclaircir les interrogations quant aux phénomènes mis en lumière. Les conclusions tirées de ces études seront éventuellement utilisées pour affiner la modélisation du comportement mécanique du matériau ou pour émettre des recommandations quant aux protocoles de synthèse de substituts osseux céramiques.

3.1 Prise en compte de la transformation de phase

Lors de la fabrication de céramique par des procédés « secs » (par opposition au coulage de barbotine), une compaction de la poudre minérale est généralement utilisée pour mettre en forme le matériau et lui conférer une cohésion mécanique suffisante pour le manipuler. Cette réalité implique que le matériau possède, dès sa compaction, des propriétés mécaniques non nulles dues principalement à des interactions électrostatiques entre les grains. Dans notre cas, les plaques sont ensuite soumises à un cycle thermique durant lequel la CDA se transforme en un mélange d'HA et de β -TCP avant d'être fritté. Cette transformation de phase pourrait impliquer la création de liaisons chimiques entre les grains, avant que le retrait ne commence. Ainsi, bien qu'elle ne génère pas de densification, cette transformation de phase est susceptible de renforcer la cohésion du matériau. Après la réaction chimique, le matériau présente donc des propriétés mécaniques faibles mais non nulles.

Au niveau de la modélisation des propriétés mécaniques du matériau, la prise en compte de cette valeur non nulle modifie les conditions limites vers lesquelles le modèle doit tendre. Les propriétés mécaniques du matériau ne doivent plus alors s'annuler pour la microporosité maximale du matériau au tout début du frittage mais tendre vers une valeur seuil que l'on nommera X_{\min} . Cette observation pratique amène à modifier la limite du modèle de Jernot *et al.* (Eq. 16) en ajoutant à ce dernier une constante E_{\min} correspondant à la valeur du module d'Young du compact de BCP à l'instant où s'initie sa densification

(entre la transformation de phase et l'étape de densification par formation et élargissement des cous de frittage). La formule utilisée pour décrire la variation du module d'Young de la matrice céramique E_m devient ainsi :

$$E_m = E_0 \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] + E_{\text{min}} \quad (51)$$

dans ce cas, c'est la somme $E_0 + E_{\text{min}}$ qui représente le module d'Young d'un matériau dont la microporosité est nulle. Dans les travaux préalables de Tancret *et al.*, le BCP présentant une porosité bimodale est considéré comme une matrice céramique « quasi--continue » contenant des macropores isolés (Tancret et al., 2006). La variation de son module d'Young en fonction de la macroporosité peut alors être décrite comme au paragraphe 1.6 par l'équation :

$$E = E_m \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (52)$$

avec E_m le module d'Young de la matrice céramique « quasi-continue » du matériau. En décrivant E_m par le modèle de Jernot *et al.* modifié (c'est-à-dire tenant compte de la transformation de phase, Eq. 51), on obtient cette fois :

$$E = \{E_0 \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] + E_{\text{min}}\} \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (53)$$

avec N_C le nombre de coordination moyen de la céramique et m un paramètre dépendant de la géométrie des macropores.

- Le module d'Young du matériau est maximal lorsque le matériau est parfaitement dense, c'est-à-dire que $E = E_0 + E_{\text{min}}$ lorsque $p_{\text{micro}} = p_{\text{macro}} = 0\%$.

- Pour chaque structure macroporeuse initiale, le module d'Young est minimum au tout début du frittage et égal au module seuil pondéré par l'influence de la macroporosité : $E = E_{\text{min}} \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m$ lorsque p_{micro} est maximale. Cette microporosité maximale $p_{\text{micro}(\text{max})}$ correspond à la porosité de la matrice céramique à l'instant où commence le frittage et ne dépend que du nombre de coordination dans le compact de grains de BCP. Pour l'obtenir, il suffit d'annuler l'expression entre crochets de l'équation (53), ce qui donne :

$$p_{\text{micro}(\text{max})} = 1 - \left(1 - \frac{1}{N_C}\right)^3 \quad (54)$$

Les hypothèses permettant l'écriture des modèles de ténacité et de résistance mécanique à partir de ce modèle de module d'Young sont de nouveau appliquées. Elles conduisent à de nouveaux modèles tenant compte des propriétés non nulles du matériau au début du frittage. En supposant que la rupture du matériau intervient toujours pour une même déformation,

l'énergie de déformation peut être convertie en énergie de rupture G_{IC} selon le principe de Griffith ce qui s'écrit, d'après l'approche de Wagh *et al.* [(Wagh et al., 1993), voir paragraphe 1.5] corrigée par Arató (Arató, 1996) :

$$G_{IC} = \left\{ G_{IC0} \left[N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3} \right] + G_{IC\text{min}} \right\} (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (55)$$

avec $G_{IC0} + G_{IC\text{min}}$ le taux critique de relâchement de l'énergie de déformation du matériau parfaitement dense et $G_{IC\text{min}}$ celui du BCP au tout début du frittage. Notons que l'on peut écrire, comme dans le paragraphe 1.5 :

$$G_{IC} = k_2 E \quad (56)$$

avec k_2 une constante. Le modèle analytique pour le module d'Young peut alors être combiné avec la relation d'Irwin pour écrire un modèle de ténacité en fonction des porosités de la même forme mathématique que le modèle de module d'Young :

$$K_{IC} = (G_{IC} \cdot E)^{1/2} = (k_2 E \cdot E)^{1/2} = k_2^{1/2} \cdot E \quad (57)$$

$$D'où : K_{IC} = k_2^{1/2} \left\{ E_0 \cdot \left[N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3} \right] + E_{\text{min}} \right\} (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (58)$$

Et en posant :

$$K_{IC0} = k_2^{1/2} \cdot E_0 \text{ et } K_{IC\text{min}} = k_2^{1/2} \cdot E_{\text{min}} : \quad (59)$$

on obtient :

$$K_{IC} = \left\{ K_{IC0} \left[N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3} \right] + K_{IC\text{min}} \right\} (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (60)$$

avec $K_{IC0} + K_{IC\text{min}}$ la ténacité du matériau parfaitement dense et $K_{IC\text{min}}$ celle du BCP au tout début du frittage. On écrit ensuite la relation générale de la mécanique de la rupture liant la ténacité et la contrainte de rupture :

$$\sigma_r = \frac{K_{IC}}{Y \cdot \sqrt{a_c}} \quad (61)$$

et l'on admet que le défaut critique dans tous les échantillons est un macropore de taille et de forme identique (Y et a_c constants). En posant $\sigma_{r0} = \frac{K_{IC0}}{Y \cdot \sqrt{a_c}}$ et $\sigma_{r\text{min}} = \frac{K_{IC\text{min}}}{Y \cdot \sqrt{a_c}}$, et en

introduisant le modèle de ténacité dans l'équation (61), le modèle de contrainte de rupture en fonction des porosités s'écrit :

$$\sigma_r = \left\{ \sigma_{r0} \left[N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3} \right] + \sigma_{r\text{min}} \right\} (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (62)$$

avec $\sigma_{r0} + \sigma_{r\text{min}}$ la résistance mécanique du matériau parfaitement dense et $\sigma_{r\text{min}}$ celle du BCP au tout début du frittage.

Si la dureté d'un BCP poreux est considérée comme principalement gouvernée par les mécanismes de fracture comme le supposent Tancret *et al.*, la variation de la dureté H en fonction des porosités peut être décrite avec un modèle du même type que les précédents (Tancret et al., 2006), soit :

$$H = \left\{ H_0 \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] + H_{\text{min}} \right\} \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (63)$$

avec $H_0 + H_{\text{min}}$ la dureté du matériau parfaitement dense et H_{min} celle du BCP au tout début du frittage.

Ainsi, si toutes les hypothèses de construction sont vraies, les variations des quatre propriétés mécaniques du BCP testé sont décrites selon des modèles présentant la même forme mathématique et avec des valeurs de paramètres intrinsèques au matériau N_C et m identiques pour tous les modèles, soit sous la forme :

$$X = \left\{ X_0 \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] + X_{\text{min}} \right\} \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (64)$$

où X désigne E , K_{IC} , σ_r ou H suivant la propriété mécanique mesurée.

3.2 Méthode d'ajustement des paramètres des modèles

Les paramètres X_0 , X_{min} , N_C et m sont déterminés par régression à partir de la meilleure description possible des résultats expérimentaux par le modèle analytique. Ce meilleur ajustement a été obtenu par une méthode numérique de minimisation de la somme des valeurs absolues des rapports entre les valeurs mesurées pour les propriétés mécaniques et les valeurs calculées analytiquement. Par rapport à une méthode classique basée sur la minimisation d'écarts absolus (par exemple les moindres carrés), cette méthode permet de donner un « poids relatif » équivalent à toutes les mesures. Au contraire, une régression classique conduirait à des écarts absolus du même ordre de grandeur pour toutes les mesures, ce qui induirait des écarts relatifs très importants pour les faibles valeurs de la propriété (aux fortes porosités). Il faut cependant noter que les paramètres X_0 , X_{min} , N_C et m ont une origine physique et qu'il devrait être possible, en toute rigueur, d'accéder à certains d'entre eux par des méthodes directes. Néanmoins, une procédure de détermination par régression a été préférée, d'une part en raison de sa simplicité et, d'autre part, en raison de la difficulté de mise en œuvre d'une évaluation directe.

En effet :

- Les propriétés mécaniques $X_0 + X_{\min}$ du BCP parfaitement dense pourraient être mesurées sur des échantillons taillés dans une plaque de BCP sans introduction de porogène et dont le frittage serait total (pas de microporosité résiduelle). Cependant, il est quasiment impossible de fabriquer un tel matériau par frittage en phase solide conventionnel sous air. La température et la durée du frittage nécessaires pour s'en rapprocher au plus près risqueraient de provoquer deux phénomènes pouvant affecter les propriétés mécaniques de notre matériau, rendant la comparaison avec les autres mesures impossible :

- Un phénomène de grossissement des grains à haute température de frittage qui peut modifier les propriétés mécaniques de la céramique. Il faut donc rester dans une plage de température qui évite un grossissement exagéré des grains et ne comparer que les propriétés mécaniques des BCP qui conservent des tailles de grains du même ordre de grandeur.

- Une transformation de phase du β -TCP en α -TCP à haute température (Dorozhkin, 2009), qui modifie les propriétés mécaniques intrinsèques du matériau et sa microstructure.

- Les propriétés mécaniques X_{\min} des BCP contenant une microporosité maximale pourraient être mesurées sur des échantillons taillés dans des plaques de CDA suffisamment chauffées pour les transformer en BCP mais pas assez pour entamer leur densification. Ces plaques de matériaux présentent alors des propriétés mécaniques tellement faibles qu'il n'a pas été possible de tailler d'éprouvettes d'essais mécaniques dans le matériau sans les casser systématiquement.

- Une technique d'analyse d'image a été proposée par Jouannot *et al.* pour déterminer des nombres de coordination (paramètre N_C de nos modèles) sur des images 3D d'un matériau (Jouannot-Chesney et al., 2006). Le nombre de coordination N_C pourrait donc, en théorie, être déterminé à partir de représentations du matériau obtenues par des méthodes d'imageries 3D telles que la tomographie X et de dénombrement systématique du nombre de plus proches voisins, à condition de disposer d'un appareil à haute définition (synchrotron). Mais nos grains de céramiques sont très petits (de un à quelques microns seulement) et l'obtention de clichés avec un grandissement et une résolution suffisante pour utiliser ces méthodes de dénombrement est difficilement envisageable (Madi et al., 2007).

- Le paramètre m est, quant à lui, une valeur chiffrée relative à la géométrie de la macroporosité (Wagh et al., 1991) et peut en principe dépendre d'un grand nombre de caractéristiques telles que la forme des pores (angles plus ou moins aigus), leur taille moyenne, leur répartition spatiale, leur distribution en taille, etc. Cependant, cette dépendance n'est pas explicite et la contribution de chacune des caractéristiques n'a pas été évaluée jusqu'à présent.

3.3 Étude du comportement élastique du BCP

La construction du modèle décrivant le module d'Young de notre BCP en fonction de ses porosités macro et micro prises séparément fait intervenir l'hypothèse que l'influence de la macroporosité et de la microporosité sur les propriétés mécaniques du matériau sont indépendantes l'une de l'autre de par leur taille et leur morphologie très distinctes. On rappelle que le modèle choisi pour décrire ces effets est le suivant :

$$E = \left\{ E_0 \cdot \left[N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3} \right] + E_{\text{min}} \right\} \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (65)$$

3.3.1 Mesure et modélisation du module d'Young en fonction de la porosité

La campagne de mesure du module d'Young, dont le protocole est décrit au paragraphe 2.3.1, a été réalisée à partir de un à trois barreaux taillés dans seize plaques contenant leur propre couple de macroporosité/microporosité. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 33.

Chacun des points sur le graphique est la moyenne des modules d'Young mesurés sur tous les barreaux testés issus d'une même plaque ; les barres d'erreurs ne sont pas représentées sur ce graphique par souci de clarté (mais elles apparaîtront sur une autre représentation ci-après). Les matériaux présentant des macroporosités proches sont groupés arbitrairement ; leur macroporosité moyenne calculée est indiquée sur le graphique et un code de couleurs est attribué à chaque groupe. Au sein de chaque groupe, le module d'Young des matériaux diminue à mesure que leur microporosité augmente de façon monotone, à l'exception d'un point bleu marine (dont le cas sera commenté un peu plus loin).

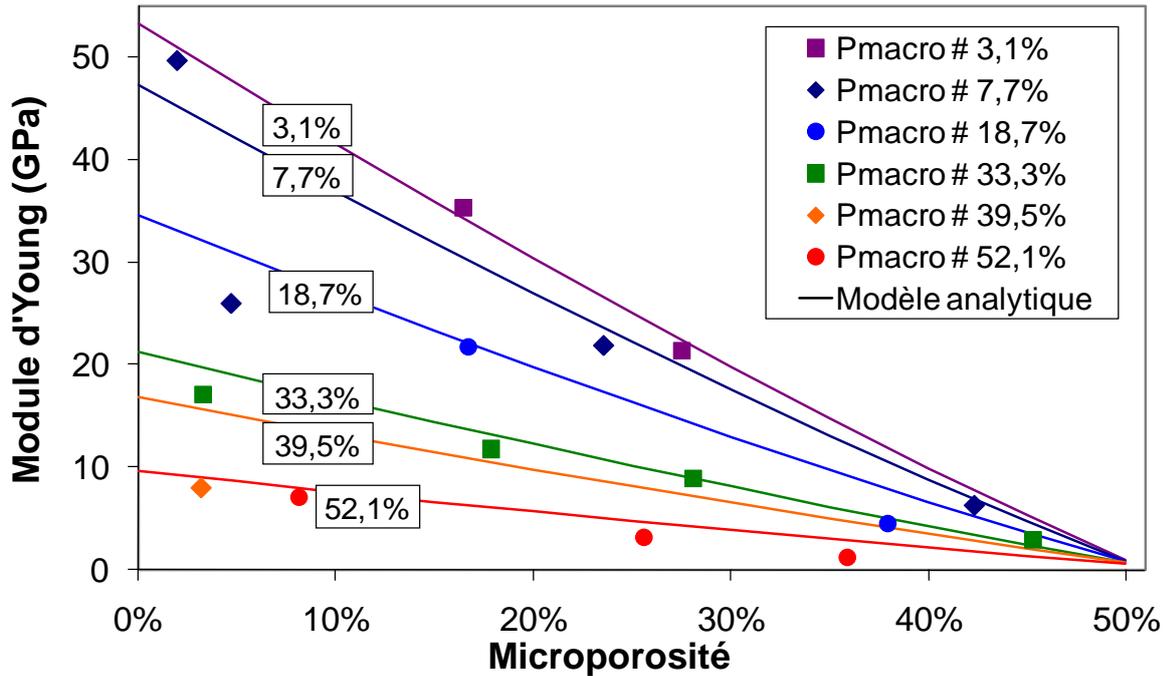


Figure 33 : Variation du module d'Young des BCP en fonction de la microporosité, pour diverses macroporosités.

Le module d'Young du matériau a tendance à diminuer aussi entre chaque groupe à mesure que la macroporosité moyenne augmente. Si l'on fait abstraction des points de mesure qui s'écartent un peu de la tendance générale et que l'on se focalise surtout sur les allures moyennes, on constate que le module d'Young mesuré diminue de manière monotone en fonction de la macroporosité et de la microporosité sur toute la gamme de porosité sans cassure visible qui indiquerait un changement de comportement. Les courbes (en trait plein), correspondant aux variations calculées du modèle de module d'Young en fonction de la microporosité pour les valeurs de macroporosités moyennes de chaque groupe, sont ajoutées sur le graphique. Les points expérimentaux de chacun des groupes suivent assez bien les courbes calculées. La meilleure description des résultats expérimentaux par le modèle est obtenue pour les valeurs de paramètres $E_0 = 57$ GPa ; $E_{\min} = 0,6$ GPa ; $N_c = 4,8$ et $m = 2,5$.

Une autre représentation des résultats peut être faite sous la forme d'un graphique montrant les valeurs de module d'Young mesurées en fonction de celles calculées par le modèle (Figure 34). Cette représentation ne permet pas de se rendre compte de la manière dont la propriété mécanique diminue en fonction des porosités (macro et micro) mais elle permet de mieux évaluer l'accord entre mesures et modèle.

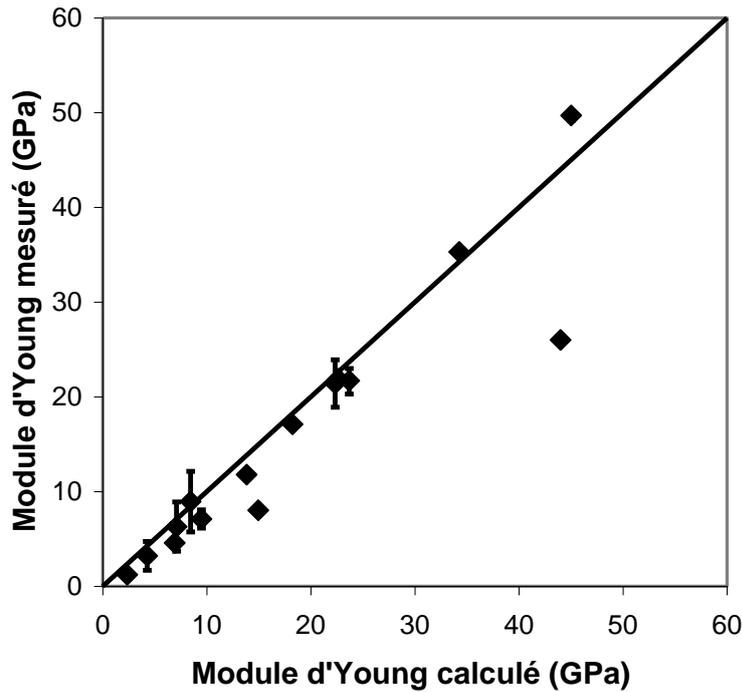


Figure 34 : Comparaison entre le module d'Young mesuré et calculé par le modèle.

Les points représentés correspondent de nouveau à la moyenne des mesures réalisées sur tous les barreaux taillés dans une même plaque, et les barres d'erreur correspondant aux valeurs maximales et minimales mesurées sont ajoutées pour toutes les plaques dans lesquelles il a été possible de tailler plus d'un barreau. La droite en diagonale du graphique représente l'accord idéal entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. À l'exception de deux plaques pour lesquelles le module d'Young mesuré est nettement plus faible que sa valeur calculée, l'écart entre la mesure et le calcul analytique est très faible. Ces deux mesures qui sortent de la tendance ont été obtenues en testant un barreau présentant une importante fissuration (visible à la loupe binoculaire), sûrement générées lors du refroidissement de la céramique frittée, ce qui pourrait expliquer la baisse importante de la rigidité dans ces cas.

Le bon accord du modèle avec les mesures du module d'Young permet donc de valider ce modèle pour la description des variations du module d'Young du BCP en fonction de la macroporosité et de la microporosité.

3.3.2 Critique des résultats

La valeur ajustée du module d'Young de notre matériau ne contenant pas de porosité ($E_0 + E_{\min} = 57,6$ GPa) est faible devant celle mesurée généralement sur les céramiques phosphocalciques denses qui sont plutôt de l'ordre de 110 GPa (voir paragraphe 1.3).

Ceci pourrait être dû à la présence d'une microfissuration homogène dans l'ensemble des barreaux fabriqués même quand celle-ci n'est pas visible directement lors de l'observation des échantillons à la loupe binoculaire (certaines fissures sont visibles après chargement). En effet, dès lors que des microfissures sont présentes dans un matériau, leur ouverture sous l'effet de contraintes augmente la déformation et abaisse le module d'Young apparent (Krstic, 2006). Les valeurs des deux autres paramètres sont par contre cohérentes avec celles relevées dans la littérature pour d'autres céramiques poreuses : $N_C = 4,8$ est proche des valeurs généralement obtenues, entre 5 et 14 pour les céramiques (Jernot et al., 1982) et $m = 2,5$ qui se situe dans la gamme reportée, entre 2 et 5, par Wagh *et al.* (Wagh et al., 1991).

3.3.3 Conclusions partielles

Malgré un très faible nombre de barreaux testés (seulement un à trois par plaque), ce qui ne permet pas de calculer un critère de confiance relatif à la dispersion des mesures, l'allure générale des variations obtenue à partir des seize échantillons semble très cohérente sur toute la gamme de porosité fabricable. La description des résultats expérimentaux par le modèle analytique est très bonne pour des valeurs ajustées de paramètres N_C et m de l'ordre de celles issues de la littérature sur d'autres céramiques poreuses. En tenant compte d'une réduction de la rigidité intrinsèque du matériau par la présence d'une microfissuration homogène, les valeurs de module d'Young mesurées sont également compatibles avec les valeurs de la littérature pour des phosphates de calcium denses. Le modèle analytique de variation du module d'Young en fonction de la microporosité et de la macroporosité, ainsi que ses hypothèses de construction, sont validés pour décrire la variation de cette propriété pour nos BCP poreux.

3.4 Ténacité et mécanismes de rupture

Pour rappel, l'écriture proposée pour le modèle de variation de la ténacité d'un BCP poreux en fonction de sa macroporosité et de sa microporosité est la suivante :

$$K_{IC} = \left\{ K_{IC0} \cdot \left[N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3} \right] + K_{IC\text{min}} \right\} (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (66)$$

L'hypothèse de construction avancée pour obtenir ce modèle à partir du modèle de module d'Young est d'admettre que la rupture du matériau fragile intervient toujours pour une même déformation. La conservation du mécanisme de fracture, quelles que soient les

porosités du matériau, a été avancée préalablement comme une condition suffisante mais non nécessaire pour pouvoir affirmer que cette déformation à la rupture est identique pour tous les matériaux fabriqués à partir d'un même lot de poudre de CDA (voir paragraphe 1.5). L'un des objectifs de ce paragraphe est de déterminer si l'on peut effectivement, comme le prévoit cette théorie, décrire les résultats des essais de ténacité par le modèle ci-dessus avec les mêmes valeurs de m et N_C que pour le module d'Young.

3.4.1 Mesure et modélisation de la ténacité en fonction de la porosité

Les barreaux ayant préalablement servi à mesurer le module d'Young sont entaillés d'un chevron, la ténacité des matériaux est ensuite mesurée en flexion trois points selon le protocole décrit au paragraphe 2.3.2. Trois séries de barreaux supplémentaires par rapport à la campagne de mesure du module d'Young, dont deux ne contenant pas de macropores, ont aussi été testées, portant le nombre de couples macroporosité/microporosité différents à dix-neuf. Les résultats des essais de ténacité sont rassemblés sur la Figure 35.

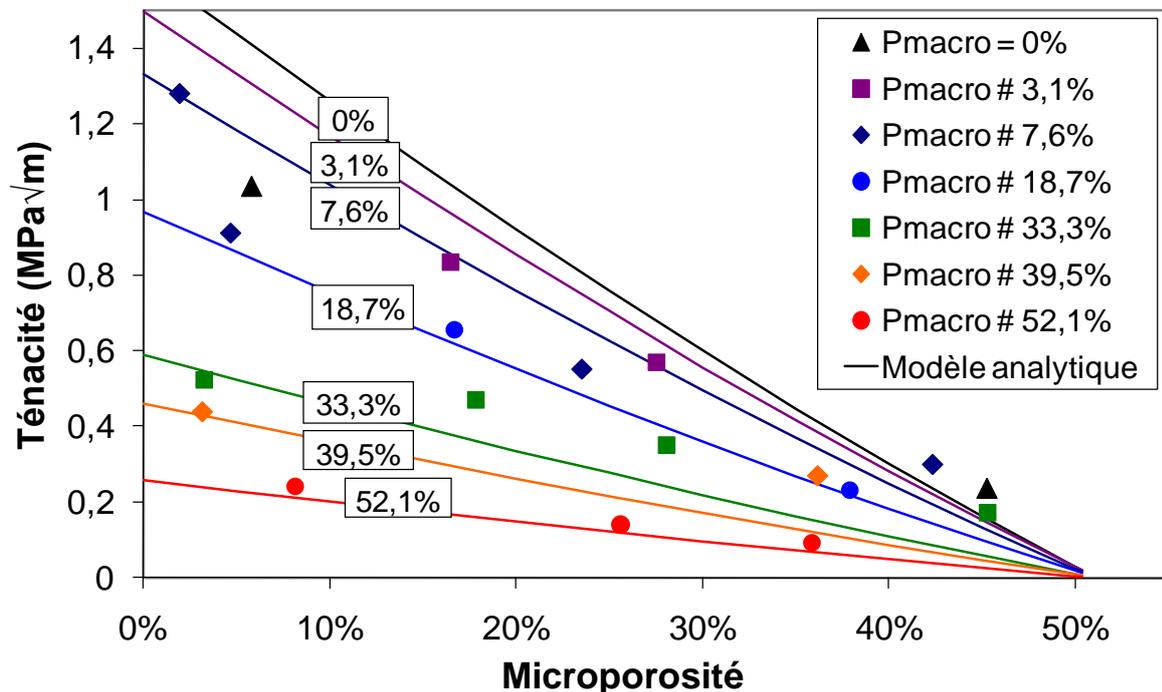


Figure 35 : Variation de la ténacité des BCP en fonction de la microporosité, pour diverses macroporosités.

Chaque point représenté sur le graphique correspond à la moyenne d'une ou deux mesures de la ténacité d'un matériau différent et les courbes en traits pleins au modèle calculé pour la macroporosité moyenne de chaque groupe de mesures.

De la même façon que pour le module d'Young, la ténacité du matériau diminue en fonction de la microporosité dans chaque groupe de points et elle diminue aussi globalement avec l'augmentation de la macroporosité entre les groupes. De nouveau on ne distingue pas de cassure évidente dans le comportement mécanique du matériau. Une bonne description des résultats expérimentaux peut être obtenue par le modèle pour les valeurs de paramètres ajustées $K_{IC0} = 1,45 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$; $K_{IC\text{min}} = 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, $N_c = 4,8$ et $m = 2,5$. Il convient cependant de rester prudent sur la description de ces résultats, étant donnée la dispersion des mesures. Une autre représentation des résultats sous la forme d'une comparaison graphique entre les valeurs de ténacité mesurées et calculées par le modèle est donnée sur la Figure 36, avec les barres d'erreurs correspondant aux valeurs maximales et minimales mesurées.

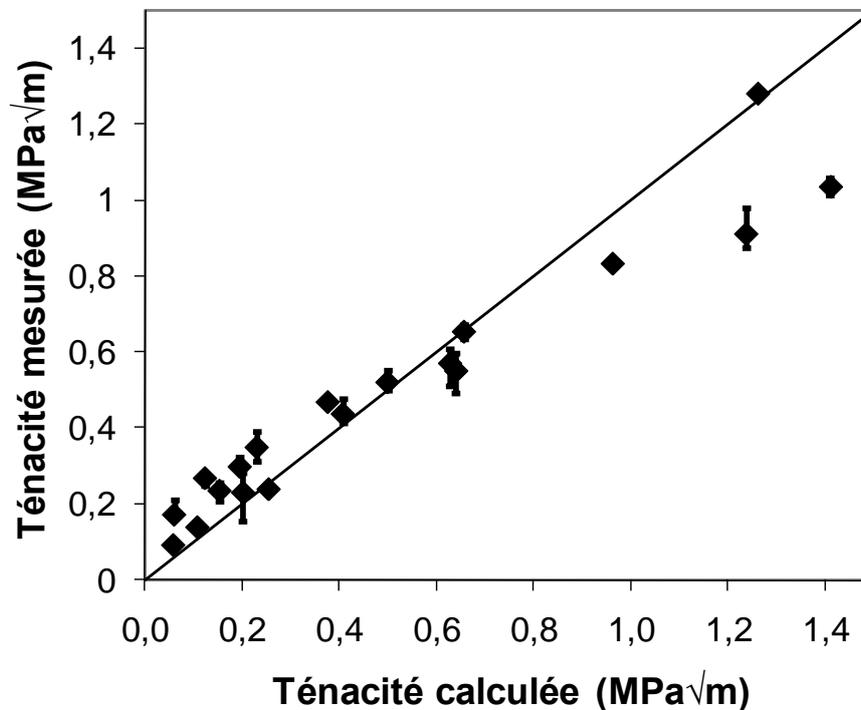


Figure 36 : Comparaison entre la ténacité mesurée et calculée.

La droite en diagonale représente l'accord idéal entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. En comparaison avec le module d'Young, les valeurs expérimentales sont un peu plus éloignées en moyenne de la ligne d'accord, mais elles restent malgré tout assez proches de la valeur calculée. Ce bon accord du modèle avec les valeurs mesurées sur toute la gamme de porosité permet donc de valider le modèle pour la description des variations de la ténacité du BCP en fonction de sa macroporosité et de sa microporosité.

3.4.2 Critique des résultats

Les ténacités mesurées sur nos éprouvettes sont contenues dans la gamme de 0,2 à 1,5 MPa \sqrt{m} relevée dans la littérature pour les phosphates de calcium denses (voir paragraphe 1.3). La valeur ajustée du paramètre $N_C = 4,8$ est la même que celle obtenue pour décrire les mesures de module d'Young. Cette égalité confirme que les propriétés mécaniques apportées au matériau par les liaisons chimiques dans les cous de frittage s'annulent bien pour la microporosité limite à laquelle ils se forment. L'obtention de la même valeur de m dans le cas du module d'Young et de la ténacité du matériau est elle aussi très intéressante car elle permet de ne pas remettre en cause les hypothèses de construction du modèle de ténacité. Il serait idéal de pouvoir le confirmer en vérifiant que les mécanismes de rupture, quelles que soient les porosités du matériau, sont les mêmes, condition supposée suffisante pour avoir une déformation à la rupture constante.

3.4.3 Mécanismes de rupture

Les surfaces de fracture des différentes éprouvettes de ténacité ont été observées au MEB pour déterminer les mécanismes de rupture de chaque matériau. Aucune différence notable n'a été remarquée entre les différents échantillons frittés à la même température (donnant des matériaux avec des microporosités semblables). La proportion de macropores dans les échantillons n'a donc pas d'influence notable sur les mécanismes de rupture du matériau. Des exemples d'images prises sur les matériaux frittés à chacune des quatre températures sont présentés et étudiés par la suite :

- La Figure 37 est une fractographie d'un BCP fritté à 900°C pendant huit heures. Après le palier à 900°C, le frittage de la matrice céramique est peu avancé. Le BCP est constitué de petits grains de céramique de forme sphérique mesurant un ou deux micromètres de diamètre. Ces grains sont bien individualisés, ont une surface légèrement rugueuse et sont reliés les uns aux autres par de petits cous de frittage observables à fort grossissement. La rupture du matériau dans ce cas se fait exclusivement par décohésion du matériau au niveau de ces cous de frittage. La rupture est alors totalement intergranulaire.

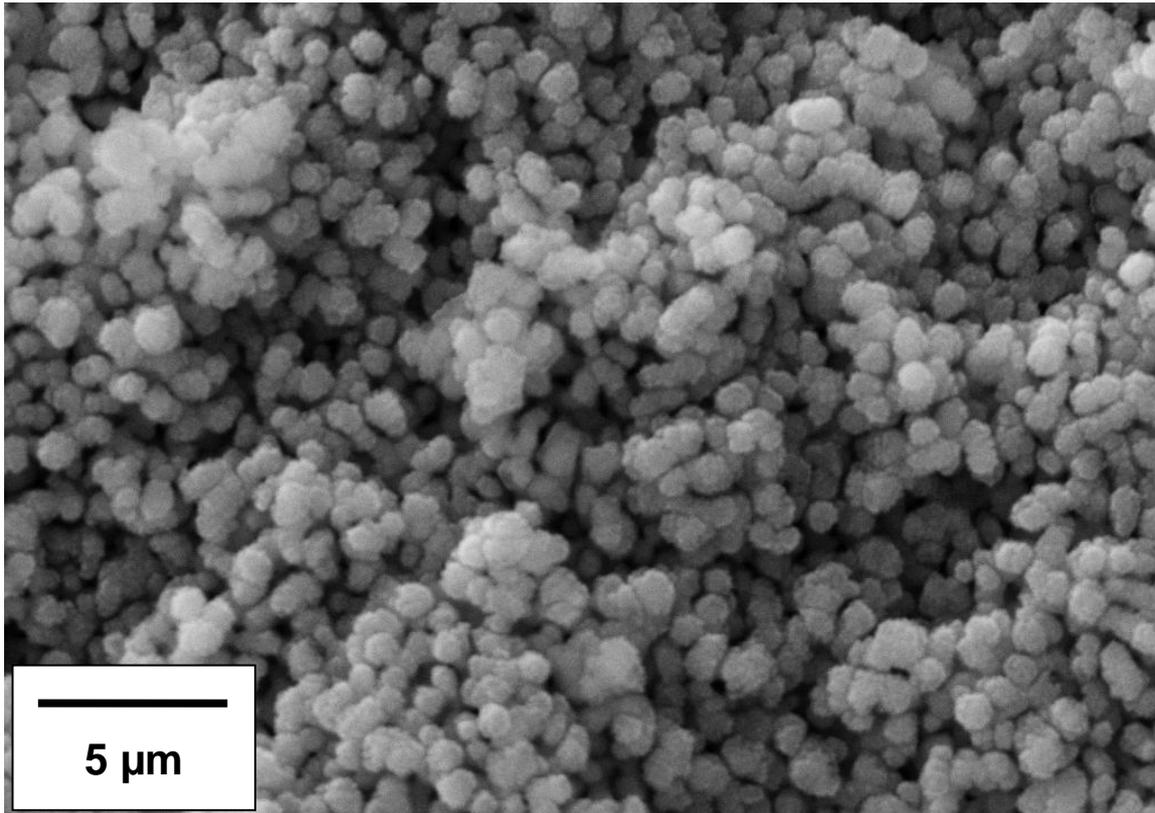


Figure 37 : Fractographie MEB d'un échantillon de BCP fritté à 900°C pendant 8 h.

- Les Figure 38 et Figure 39 présentent respectivement des fractographies de BCP frittés à 1000°C et 1050°C pendant huit heures. Elles montrent qu'au fur et à mesure de l'avancée du frittage, la microporosité disparaît totalement dans certaines zones de l'échantillon, pour former des blocs denses dont la taille augmente progressivement de quelques microns à quelques dizaines de microns. Les surfaces de fracture qui traversent ces parties denses de l'échantillon sont assez planes et présentent des rivières de clivage. La rupture de ces blocs intervient donc majoritairement par un mécanisme transgranulaire. En dehors de ces blocs denses, les cous de frittage qui lient les grains du matériau entre eux s'élargissent à mesure que la température de frittage augmente. La taille moyenne de ces grains augmente aussi un peu avec l'élévation de la température, mais on n'observe pas de phénomène de grossissement exagéré. La fracture passe toujours à travers les cous de frittage dans ces parties du matériau. Le mécanisme de fracture y reste intergranulaire.

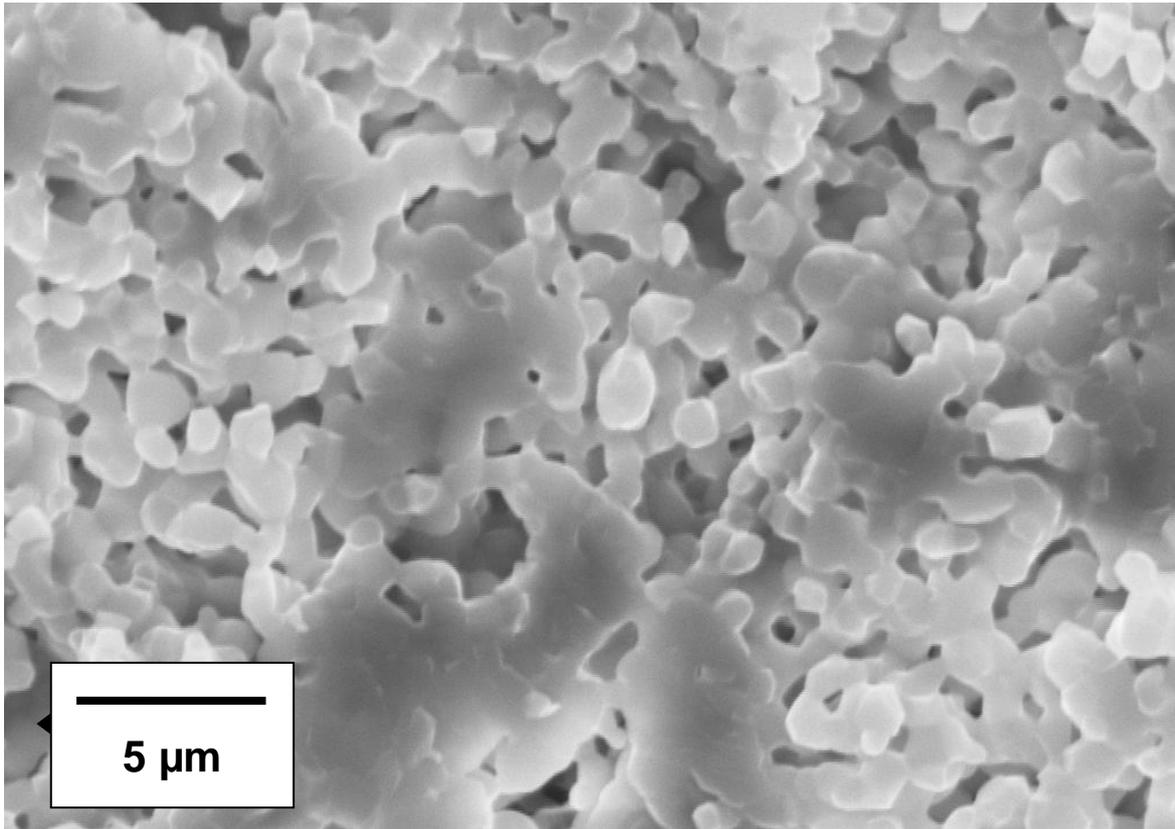


Figure 38 : Fractographie MEB d'un échantillon de BCP fritté à 1000°C pendant 8 h.

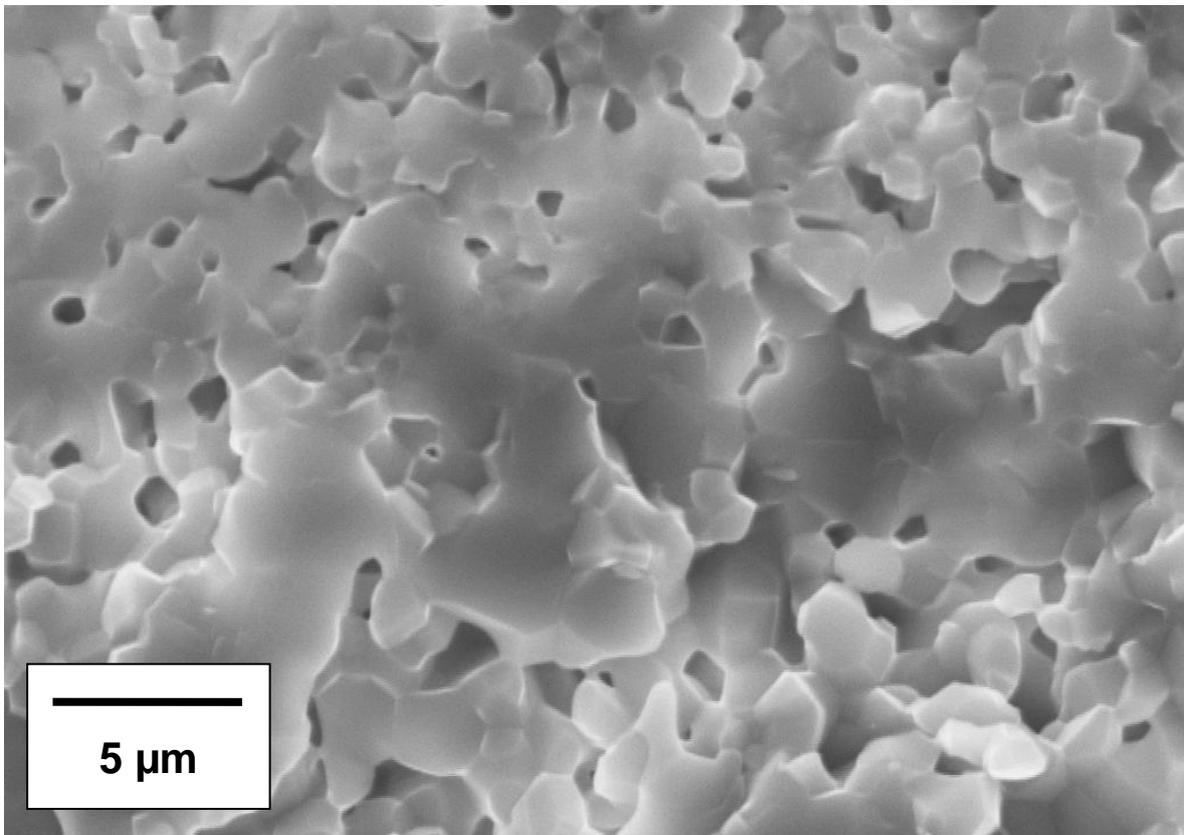


Figure 39 : Fractographie MEB d'un échantillon de BCP fritté à 1050°C pendant 8 h.

La proportion de chaque mécanisme de rupture dépend directement de la proportion de zones denses et de zones plus poreuses traversées par la fracture. Comme la proportion de zones denses augmente avec la température de frittage, la rupture du matériau dans son ensemble est mixte avec une proportion de rupture transgranulaire croissante. Les deux mécanismes de rupture coexistant dans les éprouvettes, il semble raisonnable de proposer que l'énergie nécessaire (par unité de surface) pour propager une fissure par décohérence des cous de frittage ou à travers les grains d'un bloc de céramique plus dense est du même ordre de grandeur.

- La Figure 40 est une fractographie d'un BCP fritté à 1150°C pendant huit heures. Lorsque le frittage du matériau devient quasiment total (Figure 40) seuls quelques micropores sont encore observables, isolés dans une matrice céramique continue. Celle-ci présente une rupture mixte : elle est majoritairement intergranulaire comme l'indiquent les arêtes bien visibles qui dessinent des contours de grains mais présente aussi quelques clivages comme en témoigne la présence de rivières.

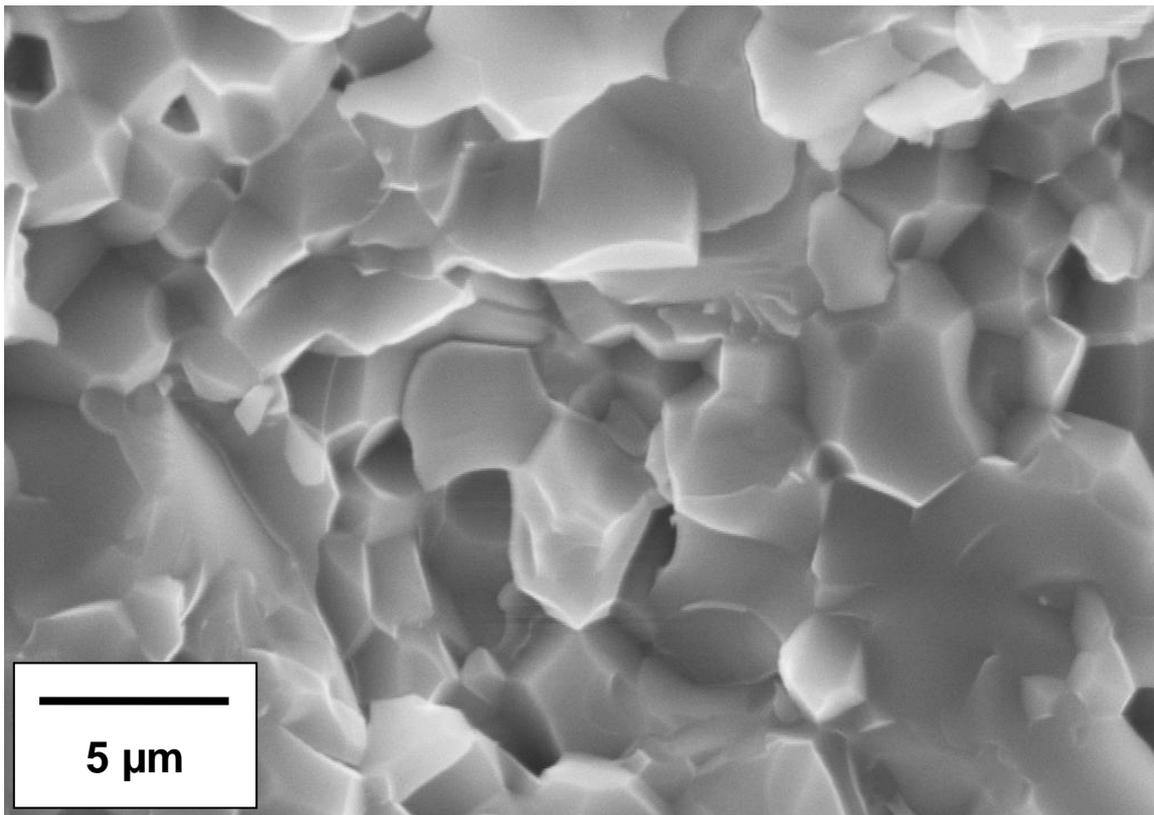


Figure 40 : Fractographie d'un échantillon de BCP fritté à 1150°C pendant 8 heures.

La rupture mixte de la céramique, aussi bien dans les éprouvettes contenant des blocs denses et des zones poreuses (Figure 38 et Figure 39) que dans celles ne contenant plus qu'une matrice céramique dense (Figure 40), montre que le changement d'architecture du matériau n'entraîne pas le passage brutal d'un mode de rupture à un autre. Cette observation

semble confirmer que l'énergie nécessaire à la fissuration du matériau par rupture transgranulaire ou par rupture intergranulaire est du même ordre de grandeur. Cette rupture mixte des céramiques phosphocalciques denses peut s'observer sur les fractographies réalisées par d'autres chercheurs (Chanda et al., 2008; LeGeros et al., 2003; Ruseska et al., 2006; Thangamani et al., 2002) mais n'a, à notre connaissance, pas été expliquée.

L'augmentation de la température de frittage est également accompagnée d'un léger grossissement des grains, qui mesurent alors quelques microns. Une autre observation nous a aussi permis d'estimer la taille des grains qui composent la matrice continue d'une éprouvette frittée à 1150°C pendant huit heures, en révélant par attaque chimique les joints de grains sur une coupe polie d'un bloc faiblement macroporeux. Pour cela, un bloc de BCP fritté à 1150°C est imprégné dans un plot de résine époxy poli par abrasion sur des papiers SiC depuis P125 jusqu'à P4000, puis avec une suspension de silice colloïdale (« OPS »). La surface de la coupe est finalement gravée chimiquement en plongeant l'éprouvette quelques secondes dans une solution aqueuse contenant 10% en masse d'acide phosphorique. Les micrographies obtenues sont présentées sur les Figure 41 et Figure 42.

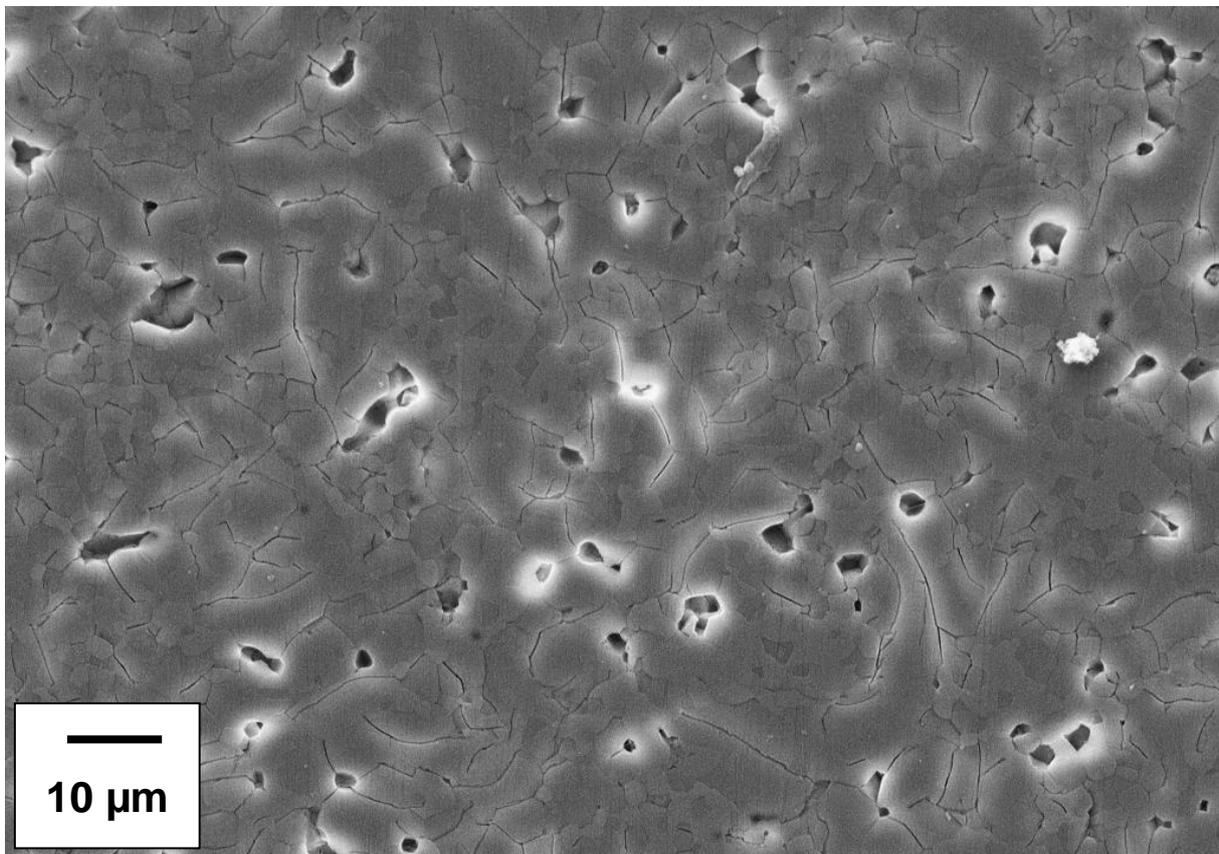


Figure 41: Image MEB d'une surface polie d'un BCP révélée à l'acide phosphorique.

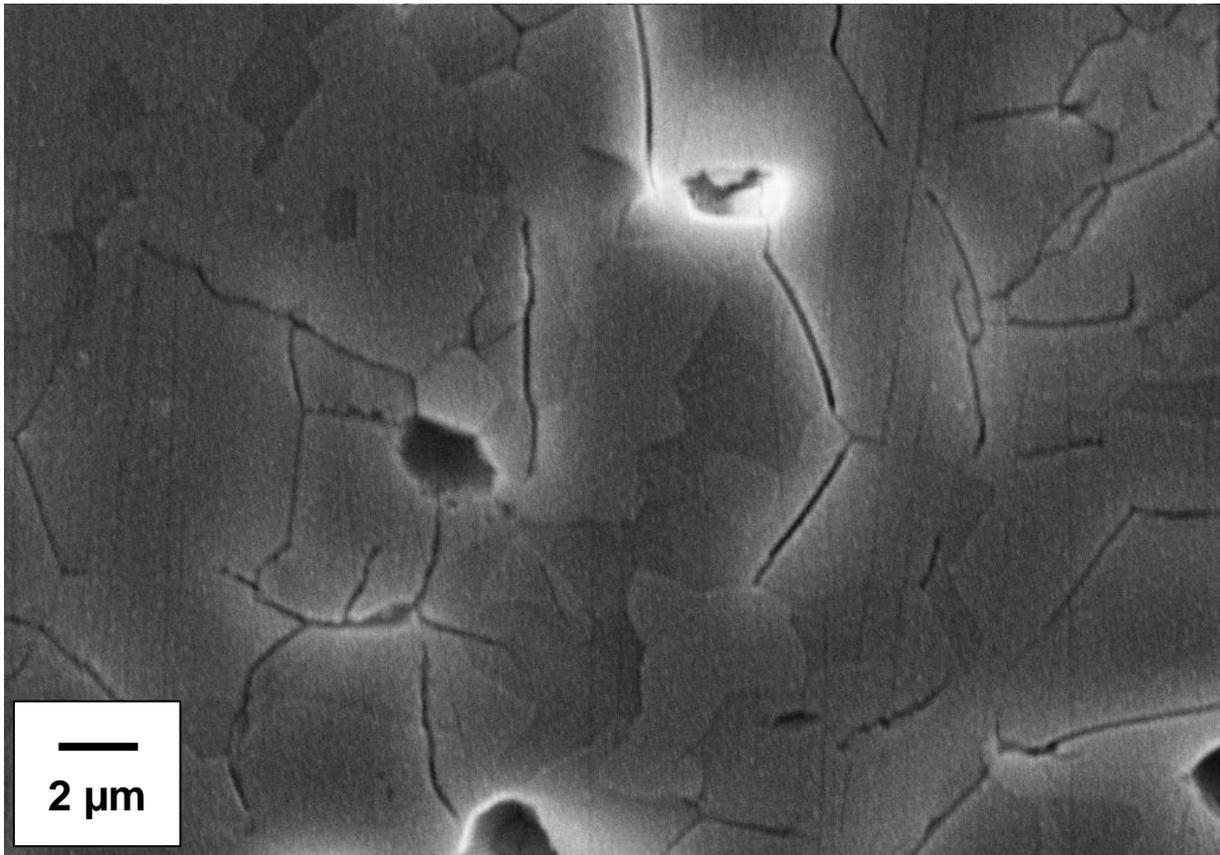


Figure 42: Zoom sur une petite zone de la Figure 41.

D'après les images MEB, la matrice microporeuse, qui constitue le matériau après un frittage quasiment total, est entièrement constituée de petits grains de quelques micromètres. Cette taille étant bien inférieure à celle des blocs denses observés dans les échantillons frittés à plus basse température, c'est que ceux-ci sont en réalité constitués de plusieurs grains ; c'est donc le fait que leur rupture soit majoritairement transgranulaire qui nous donne l'illusion qu'il pourrait s'agir de plus gros grains. Les blocs denses observés ne sont donc pas le résultat d'un phénomène de grossissement exagéré des grains de la céramique qui aurait pu modifier les propriétés mécaniques du matériau (Raynaud et al., 2002). Le passage d'une rupture majoritairement intergranulaire à une rupture majoritairement transgranulaire dans notre matériau n'est ainsi pas dû au phénomène de grossissement exagéré des grains. La raison physique qui entraîne les changements de mécanismes de rupture en fonction de la porosité des différents types de microstructures nécessiterait donc de plus amples investigations. Nous avons cherché à formuler des hypothèses qui pourraient expliquer les changements de mécanismes de fracture en fonction de la température de frittage (Wereszczak et al., 2006; Xue et al., 2005). Notre matériau est une céramique biphasée contenant des grains d'HA et de β -TCP, comme nous l'avons déterminé par diffraction des rayons X (voir paragraphe 2.1.2.2). Statistiquement ou sous l'effet d'une affinité chimique, rien n'empêche d'avoir localement

des regroupements de quelques grains d'une des deux phases, pouvant aboutir à la formation de zones dans les échantillons plus riches en une phase qu'une autre. Les deux phases ayant des températures de frittage proches mais pas nécessairement identiques, l'une des phases pourrait avoir tendance à former plus facilement des blocs de cristaux sans microporosité résiduelle. Afin de tenter d'identifier des facteurs pouvant favoriser un type de fracture plutôt qu'un autre, nous avons essayé de distinguer les grains d'HA de ceux de β -TCP. Cependant, aucun contraste particulier ne semble permettre d'identifier deux phases distinctes sur les images au microscope électronique à balayage. Les images présentées jusqu'alors sont toutes réalisées en mode de fonctionnement en électrons secondaires, mais les images réalisées en électrons rétrodiffusés ne font pas non plus apparaître de contraste de phase évident. Il a été reporté une possibilité de distinguer les grains de HA des grains de TCP en microscopie électronique en transmission (Rohanizadeh et al., 1999) mais cette technique n'est pas adaptée aux surfaces de rupture. Par conséquent, nous avons envisagé de pouvoir distinguer les phases les unes des autres par microanalyse par spectroscopie de dispersion en énergie (EDS pour « Energy Dispersive Spectroscopy » en anglais) sur les surfaces de fracture des échantillons de ténacité. La sonde de microanalyse est capable de discriminer l'énergie des rayonnements X réémis par l'échantillon soumis à l'excitation du faisceau d'électrons et permet de déterminer la proportion de chacun des éléments contenus dans le volume pointé. La limite de discrimination entre deux compositions différentes avancée par les fabricants est de l'ordre du pourcent pour des étalons dans des conditions d'analyse idéales. L'HA et le β -TCP ayant des ratios Ca/P différents (1,67 pour l'HA et 1,5 pour le β -TCP), l'écart de composition théorique entre les deux phases est de 11% ; il devrait donc être possible de différencier les grains de chaque phase par EDS. Afin de l'établir, les rapports Ca/P mesurés lors de 51 pointés au centre de divers grains de la coupe polie révélée à l'acide (Figure 41) sont reportés sur la Figure 43.

La courbe des résultats classés dans l'ordre croissant du rapport Ca/P se présente sous la forme d'une variation continue de 1,43 à 1,64, soit sur une gamme un peu différente de la gamme théorique de 1,5 à 1,67 (rapports Ca/P respectifs du β -TCP et de l'HA). Comme la distribution des valeurs du rapport Ca/P est monotone et non bimodale (comme la distribution théorique représentée en noir), elle ne permet pas de séparer la collection de mesures en deux ensembles distincts. Notre matériel d'analyse EDS ne présente donc pas une sensibilité suffisante pour distinguer formellement les grains de HA des grains de β -TCP sur une surface polie donc plane.

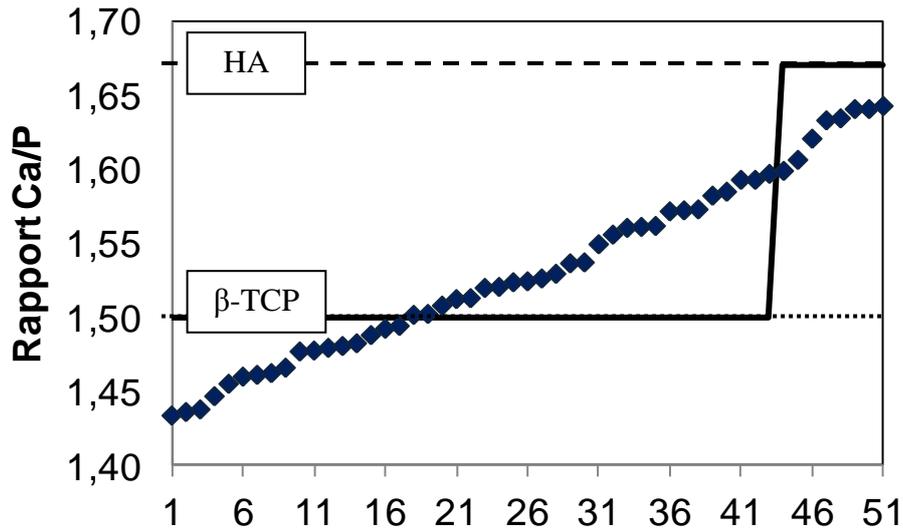


Figure 43 : Rapports Ca/P mesurés par EDS sur des grains du BCP (obtenus à partir des raies $K\alpha$ du calcium et du phosphore, sous une tension d'accélération de 20 kV).

De plus, les surfaces de rupture présentent des reliefs accidentés ; les facettes des grains apparents ne sont donc pas toutes simultanément perpendiculaires au faisceau d'électrons. Or, les résultats d'une analyse EDS sont modifiés (la dispersion des mesures augmente) si la surface pointée n'est pas parfaitement perpendiculaire au faisceau ; on s'attend donc à avoir une erreur de mesure encore plus grande sur les surfaces de fracture. La discrimination des grains de HA et de β -TCP sur les surfaces de rupture est par conséquent finalement abandonnée.

3.4.4 Conclusions partielles

Les mécanismes de rupture observés sur les éprouvettes de ténacité sont généralement mixtes. La cassure des cous de frittage entre les grains est associée à un mécanisme de rupture intergranulaire alors que celle se produisant dans les blocs denses qui se forment et grandissent à mesure de l'avancée du frittage est majoritairement transgranulaire. La modification des mécanismes de fracture en fonction de la microporosité du BCP ne permet donc pas de valider définitivement l'hypothèse de passage d'un modèle décrivant la variation du module d'Young en fonction de sa porosité à un modèle de même forme mathématique pour décrire la variation de sa ténacité en fonction de la porosité. Cependant, la mixité des mécanismes de rupture dans la plupart des échantillons semble indiquer que l'énergie nécessaire pour propager une fissure transgranulaire ou intergranulaire dans notre BCP est du même ordre de grandeur ; ainsi, l'hypothèse de construction ne peut pas être formellement

rejetée non plus. Étant donné par ailleurs que l'on n'observe pas de cassure ou de transition dans l'évolution de la ténacité avec la microporosité, on peut finalement considérer que cette modification des micromécanismes de rupture est sans conséquence quantitative et que l'influence des deux types de porosité sur la ténacité du matériau peut être décrite à l'aide du modèle analytique proposé (Eq. 66).

3.5 Résistance du BCP à la compression

Pour rappel, les macropores sont les défauts les plus gros que l'on observe dans nos matériaux (voir paragraphe 2.2.1). Ils sont isolés les uns des autres par des parois plus ou moins épaisses de céramique microporeuse et sont répartis de manière aléatoire mais pas parfaitement homogène dans les échantillons. Deux hypothèses ont été avancées par Tancret *et al.* pour l'écriture du modèle de contrainte de rupture (Tancret et al., 2006) :

- La première propose que le défaut critique dans un échantillon de compression soit toujours un macropore, ce qui signifie que l'on suppose que les macropores sont toujours plus critiques que les microfissures présentes dans la matrice céramique.
- La seconde dit que, parmi les macropores contenus dans l'éprouvette, celui qui sera le défaut critique de chacune des éprouvettes de BCP aura une taille et une forme quasi constante. Cette approximation est faite car les auteurs considèrent que les porogènes laissant leur empreinte poreuse dans les matériaux sont tamisés selon la même procédure, et ont une taille maximale proche pour toutes les éprouvettes. Un grand nombre de particules de porogène est introduit dans les matériaux même les moins poreux (plusieurs centaines par centimètre cube). Statistiquement parlant, le plus gros macropore dans chacune des éprouvettes doit donc être quasiment de la même taille.

La contrainte de rupture σ_r d'un matériau est liée à sa ténacité et à la géométrie du défaut critique par la formule générale de la mécanique de la rupture :

$$\sigma_r = \frac{K_{IC}}{Y \cdot \sqrt{a_C}} \quad (67)$$

avec Y un facteur géométrique associé à la criticité du défaut et a_C la taille de ce dernier.

Si Y et a_C sont constants, on peut écrire le modèle de contrainte de rupture avec la même forme que le modèle de ténacité, comme proposé par Tancret *et al.* (voir paragraphe 3.1). On obtient à partir du modèle de ténacité (Eq. 66) :

$$\sigma_r = \left\{ \sigma_{r0} \cdot \left[N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3} \right] + \sigma_{r\text{min}} \right\} (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (68)$$

Si l'hypothèse de construction est exacte et que le défaut critique est toujours un macropore de taille et de forme identique, ce nouveau modèle de résistance en compression devrait bien décrire les résultats expérimentaux avec les mêmes valeurs de paramètres N_C et m que pour la ténacité et le module d'Young. Néanmoins, il convient de préciser que, dans notre cas, la ténacité est mesurée en flexion sur des barreaux entaillés, où la rupture se produit en traction, alors que la contrainte de rupture est mesurée en compression. La première chose à faire consiste donc à vérifier que le principe de passage d'un modèle de ténacité à un modèle de contrainte de rupture en compression reste valable. Pour cela, il convient tout d'abord de s'assurer qu'une relation équivalente à l'équation (67) existe dans le cas de la rupture en compression. La littérature scientifique est relativement riche au sujet de la rupture en compression des matériaux fragiles, mais plusieurs sources indiquent que l'amorçage de la fissuration se fait en mode II à partir de défauts de diverses natures ; c'est par exemple ce que propose Saimoto *et al.* (Saimoto et al., 2003), qui obtiennent une loi comparable à l'équation (67) mais faisant intervenir K_{IIC} au lieu de K_{IC} . Par ailleurs, dans le cas de céramiques présentant une faible ténacité (inférieure à $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), il semble que les ténacités en mode I et II soient comparables (Munz et al., 1999) ; en première approximation on a donc $K_{IC} = K_{IIC}$, et l'équation (67) peut s'appliquer. Notons néanmoins que le facteur géométrique Y associé au défaut critique n'a pas la même valeur en traction (mode I) qu'en cisaillement (mode II) ; ce point sera discuté ultérieurement.

3.5.1 Mesure et modélisation de la résistance en compression

De trois à sept éprouvettes de BCP de chaque couple de macroporosité et microporosité ont été testées en compression. La moyenne de la contrainte de rupture de chacune des séries d'essais est calculée puis représentée sur le graphique en fonction de la microporosité (Figure 44).

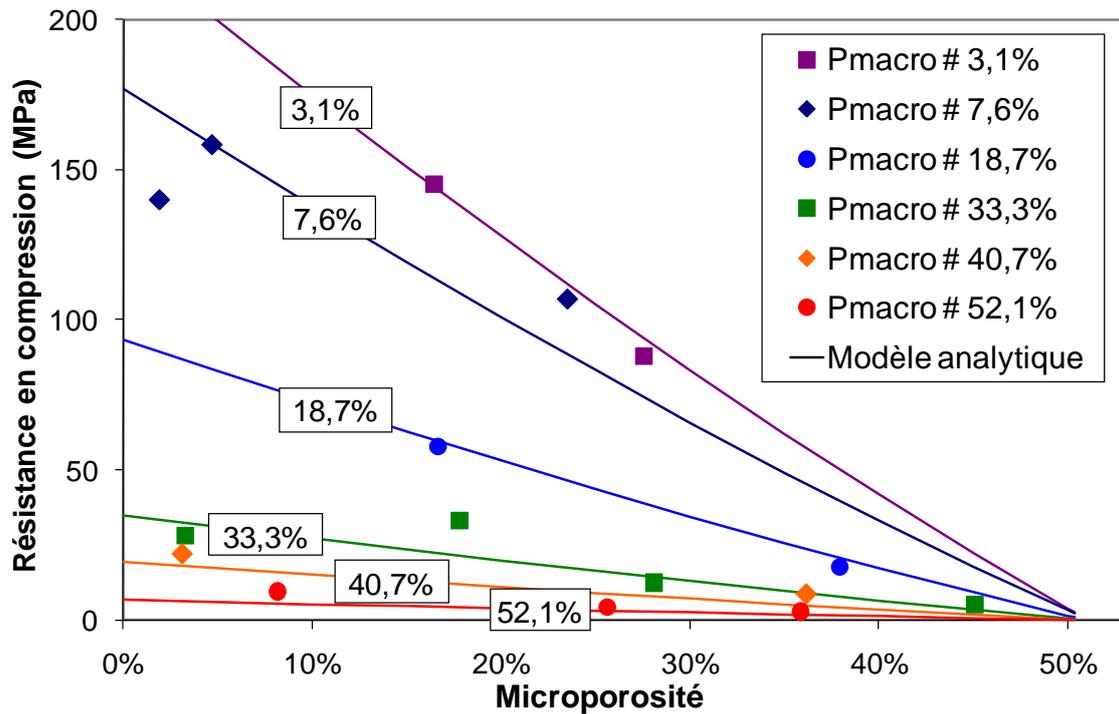


Figure 44: Variation de la résistance en compression du BCP en fonction de la microporosité, pour diverses macroporosités.

Une nouvelle fois, il est possible d'obtenir une bonne description de la variation expérimentale de la résistance du matériau en fonction de la macroporosité et de la microporosité par le modèle pour les valeurs ajustées des paramètres :

$$\sigma_{r0} = 260 \text{ MPa} ; \sigma_{r\min} = 3 \text{ MPa} ; N_c = 4,8 \text{ et } m = 5.$$

L'allure générale des mesures ne présente pas de cassures imputables à un changement du comportement mécanique du matériau en fonction de la porosité. L'autre représentation des résultats de mesure de contrainte de rupture en fonction de la valeur calculée est tracée sur la Figure 45. Chaque point est accompagné d'une barre d'erreur correspondant aux valeurs maximale et minimale mesurées dans chaque série d'essais réalisés sur les blocs tirés d'une même plaque.

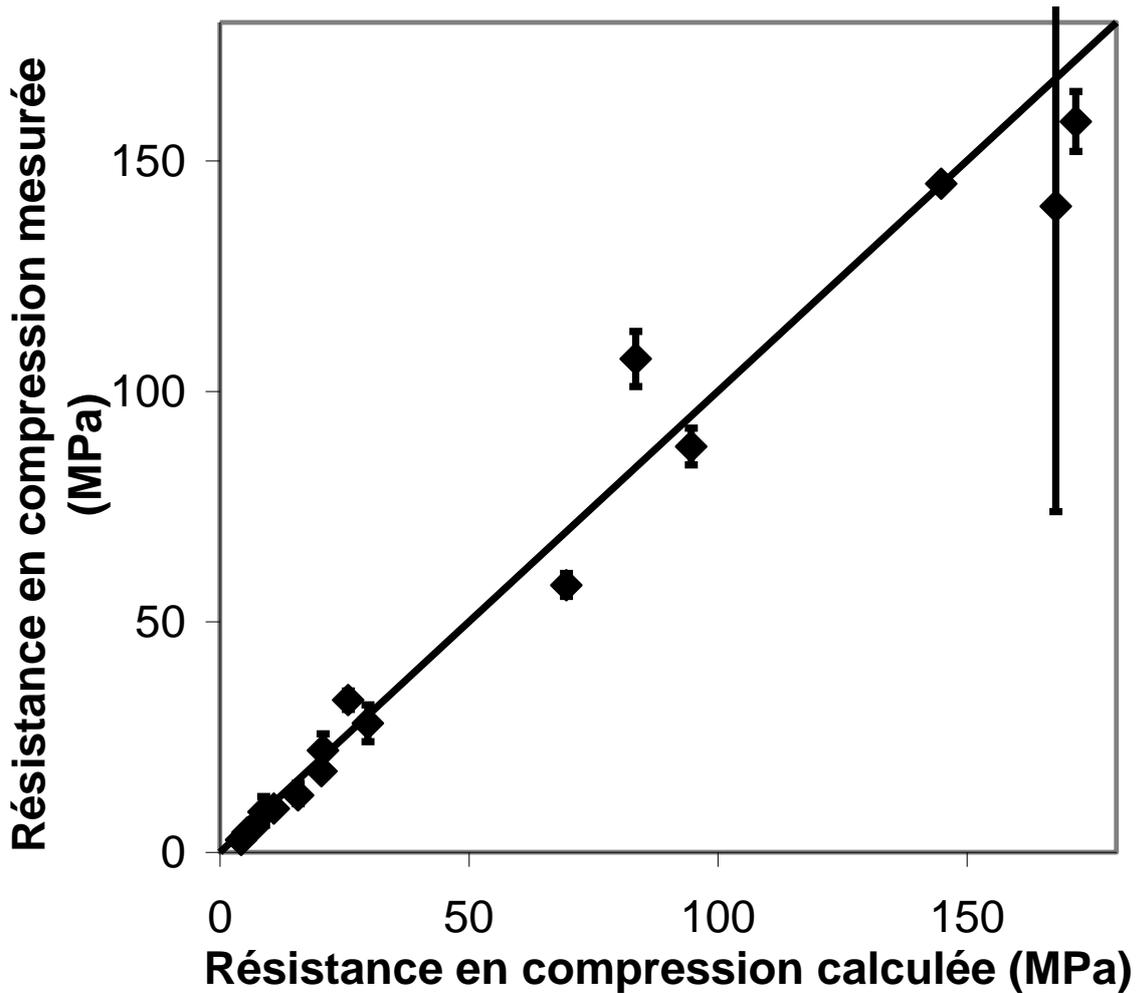


Figure 45 : Comparaison entre la résistance en compression mesurée et calculée par le modèle

La diagonale ajoutée sur le graphique correspond à l'accord parfait entre les valeurs mesurées et calculées. Les mesures s'alignent assez bien sur la droite idéale. La variation de la résistance mécanique du matériau en compression peut donc être décrite par le modèle analytique proposé sur toute la gamme de porosité.

3.5.2 Critique des résultats

Les valeurs de σ_r publiées par d'autres équipes s'étendent depuis environ 300 MPa sur des échantillons quasiment denses à quelques MPa sur des matériaux très poreux (voir paragraphe 1.3). Les valeurs de résistances mécaniques mesurées lors de nos essais sont donc contenues dans la gamme de celles relevées dans la littérature. La valeur de N_C est ajustée à la même valeur ($N_C = 4,8$) que pour les modèles de ténacité et de module d'Young. La résistance mécanique de la matrice microporeuse varie donc de la même manière que sa ténacité et son module d'Young en fonction de la microporosité. En revanche, on remarque

que la valeur déterminée du paramètre m vaut 5 pour la meilleure description des mesures par le modèle, ce qui est très nettement supérieur à la valeur de $m = 2,5$ obtenue dans le cas de la ténacité et du module d'Young. Or, si les hypothèses de construction du modèle étaient justes, idéalement m et N_C devraient être identiques pour les trois propriétés mécaniques. Compte tenu de la variabilité des mesures des propriétés mécaniques, les valeurs des paramètres déterminées par régression ne revêtent pas un caractère absolu ; il devrait en effet être possible d'obtenir une description acceptable de chacune des propriétés mécaniques par leurs modèles en faisant varier légèrement les paramètres autour des valeurs optimales. On va néanmoins montrer ici qu'il n'existe pas de valeur unique pour m qui permette une description acceptable des trois propriétés, auquel cas l'hypothèse de construction devrait être définitivement rejetée. Ainsi, dans un premier temps, on présente sur la Figure 46 la meilleure description des variations de la résistance mécanique en compression mesurée par le modèle, pour une valeur $m = 2,5$ identique à celle obtenue dans le cas de la ténacité et du module d'Young. Les paramètres $N_C = 4,8$ et $\sigma_{\min} = 3$ MPa ne sont pas modifiés alors que σ_{r0} est diminuée, de 260 MPa à 175 MPa, jusqu'à obtenir la plus faible erreur relative cumulée entre les valeurs mesurées et calculées. L'accord n'est pas très bon ; il n'est donc pas possible d'utiliser la valeur de $m = 2,5$ pour décrire la résistance du matériau en compression.

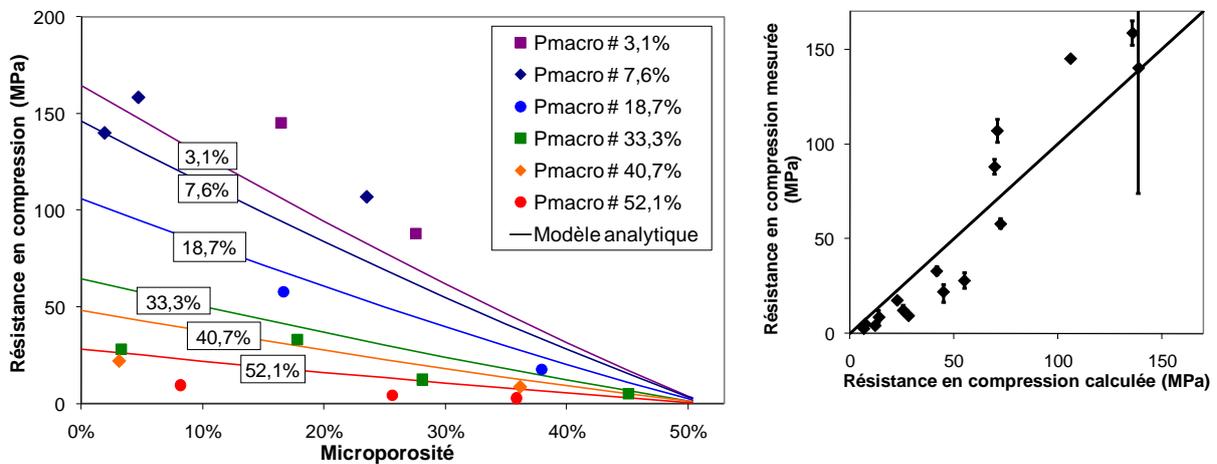


Figure 46 : Résistance en compression du BCP mesurée en fonction de sa microporosité et accord avec le modèle pour $m = 2,5$.

Dans un second temps, on trace sur la Figure 47 les meilleurs concordances des mesures des trois propriétés mécaniques du matériau avec les trois modèles pour une même valeur de m . La valeur de m qui permet d'obtenir l'erreur relative cumulée la plus faible sur les trois propriétés est égale à 3,5. Elle est, sans surprise, comprise entre les valeurs de 2,5 et 5 identifiées séparément pour chacun des modèles.

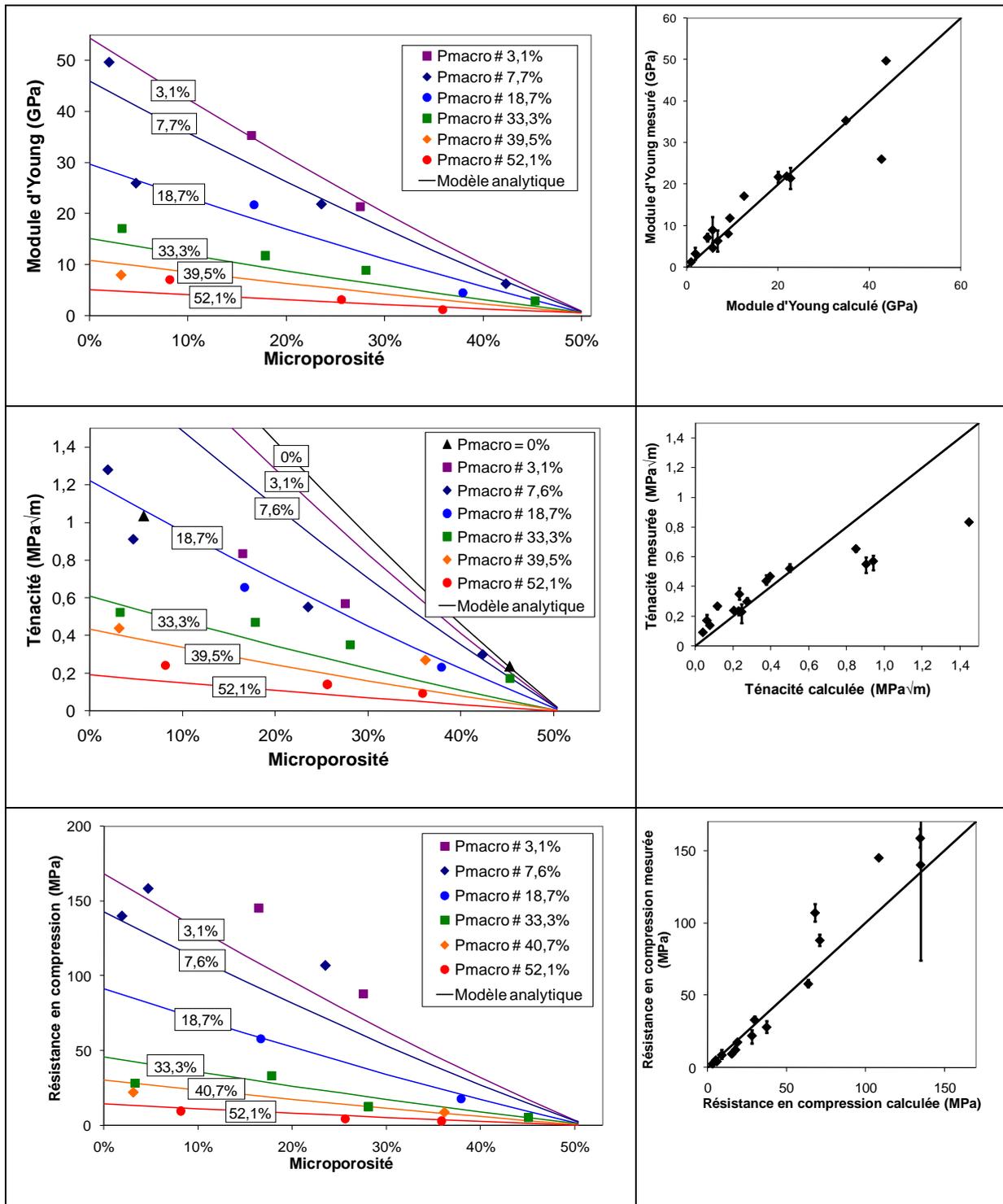


Figure 47: Variation des propriétés mécaniques (module d'Young, ténacité, résistance en compression) en fonction de la microporosité et accords avec le modèle pour $m = 3,5$.

On constate sur la Figure 47 que, si l'accord entre les valeurs mesurées et calculées de module d'Young reste acceptable pour cette valeur de m , il se dégrade fortement pour la ténacité et la contrainte de rupture. Aucune valeur commune du paramètre m ne semble donc permettre une description acceptable des trois propriétés mécaniques simultanément. Ce résultat semble indiquer que l'hypothèse de construction du modèle de résistance mécanique

n'est pas valable. Le défaut critique ne serait donc pas un macropore de taille et de forme identique dans tous les échantillons de compression.

Il apparaît donc utile de poursuivre l'étude des BCP macroporeux et microporeux en cherchant à déterminer la nature du défaut critique. Notamment, il est intéressant de se pencher sur le cas de matériaux fabriqués et testés lors d'une précédente étude dans les laboratoires LIOAD et LGMPA (Payraudeau, 2006), à partir d'un lot de poudre de CDA conduisant à des céramiques contenant 20% de HA et 80% de β -TCP. Ces BCP présentaient aussi des couples de macroporosité et microporosité différents ; entre autres, certaines céramiques ne contenaient pas de macropores. Des essais de compression avaient été réalisés sur la plupart de ces matériaux. Pendant ma thèse j'ai complété ces essais, d'une part en terminant la campagne d'essais de compression sur les BCP déjà fabriqués, d'autre part en fabriquant de nouvelles céramiques à partir de la même poudre de CDA, mais présentant une très faible macroporosité ($p_{\text{macro}} = 0,8\%$). Les résultats de l'ensemble de ces essais, réalisés sur les éprouvettes provenant des plaques contenant des macropores, sont présentés graphiquement sur la Figure 48.

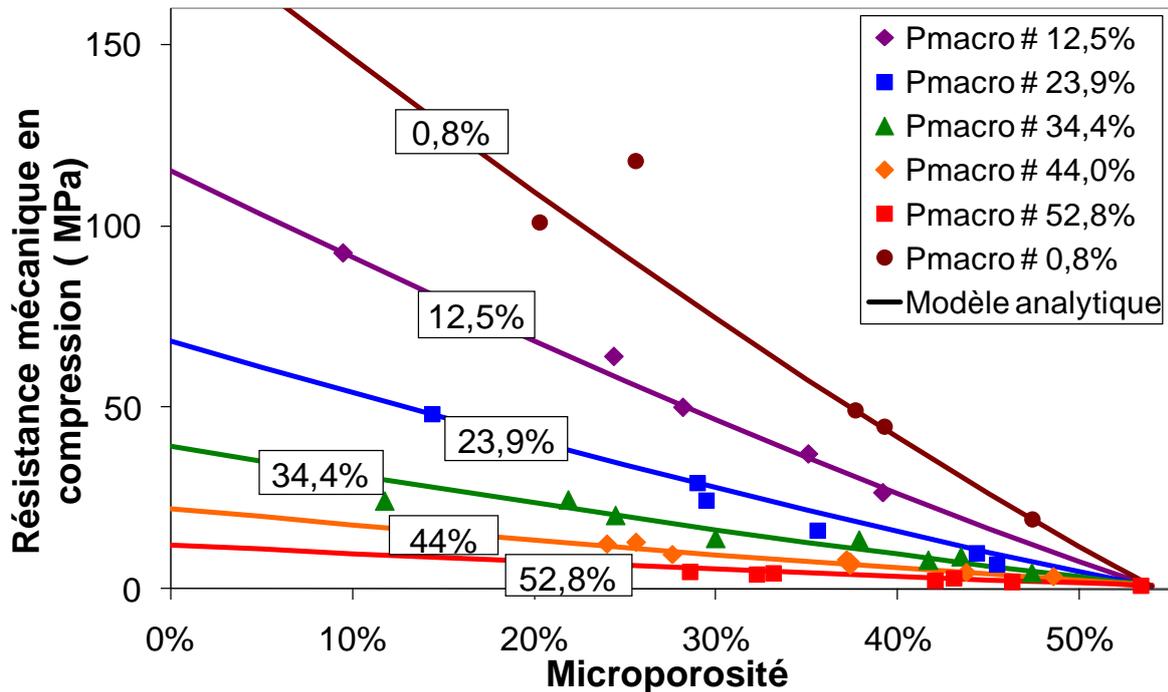


Figure 48 : Variation de la résistance mécanique en compression du BCP en fonction de sa microporosité, pour diverses macroporosités.

Le modèle analytique permet une bonne description des points expérimentaux pour des valeurs ajustées de paramètres : $\sigma_{r0} = 190$ MPa ; $\sigma_{rmin} = 2$ MPa ; $N_c = 4,4$ et $m = 3,8$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les échantillons de ma campagne de mesure : $\sigma_{r0} = 260$ MPa ; $\sigma_{rmin} = 3$ MPa ; $N_c = 4,8$ et $m = 5$. Les valeurs de résistance mécanique de ces BCP en fonction de la valeur calculée sont tracées sur la Figure 49. La droite représentant l'accord parfait entre les mesures et le modèle est rajoutée sur le graphique.

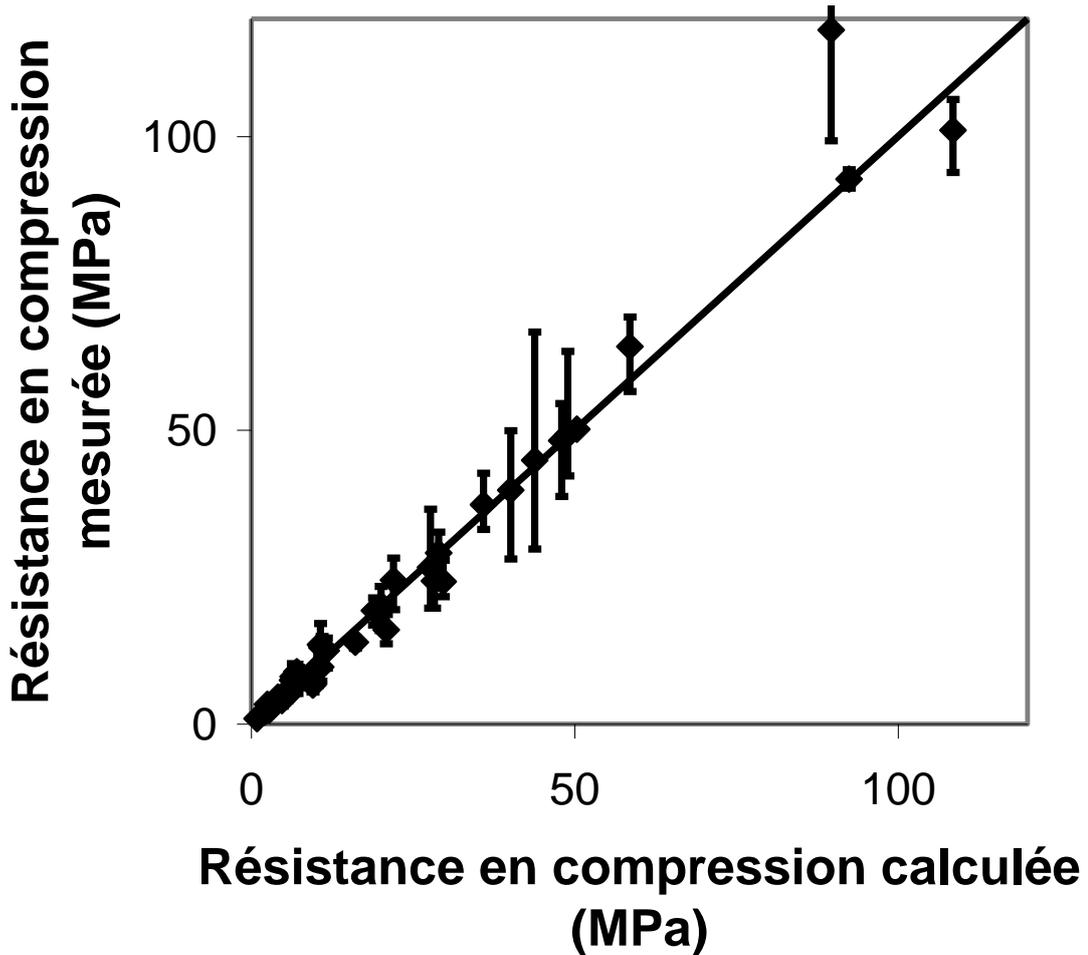


Figure 49 : Comparaison de la résistance mécanique du matériau mesurée en fonction de la valeur calculée par le modèle.

Les points s'alignent quasiment parfaitement sur la droite, ce qui confirme que le modèle analytique permet également, pour ces matériaux, de bien décrire les variations de la résistance en compression en fonction de la microporosité et de la macroporosité sur toute la gamme de porosité. La possibilité de décrire les résultats avec le même modèle et des valeurs proches des paramètres montre que la variation de la résistance mécanique des deux séries de

BCP en fonction de la porosité est semblable. Sur les Figure 48 et Figure 49, les résultats des essais sur les BCP ne contenant aucun macropore ont été volontairement omis, car il n'était pas possible de les décrire correctement à l'aide du modèle. Ces résultats sont en revanche représentés sur la Figure 50 (triangles), où ils sont comparés d'une part aux mesures effectuées pour une macroporosité de 0,8% (symboles ronds), et, d'autre part, au modèle calculé pour $p_{\text{macro}} = 0$ et pour $p_{\text{macro}} = 0,8\%$. Les constatations sont les suivantes :

- La courbe représentant le modèle pour une macroporosité de 0% (en noir), calculée avec les mêmes valeurs des paramètres ajustables que pour les BCP macroporeux ($\sigma_{r0} = 190$ MPa), est à peine décalée au-dessus de la courbe du modèle correspondant à une macroporosité de 0,8% (en marron).
- Les contraintes de rupture moyennes mesurées sur des éprouvettes de BCP dans lesquelles aucun macropore n'a été généré (triangles) sont significativement supérieures aux valeurs calculées par le modèle.

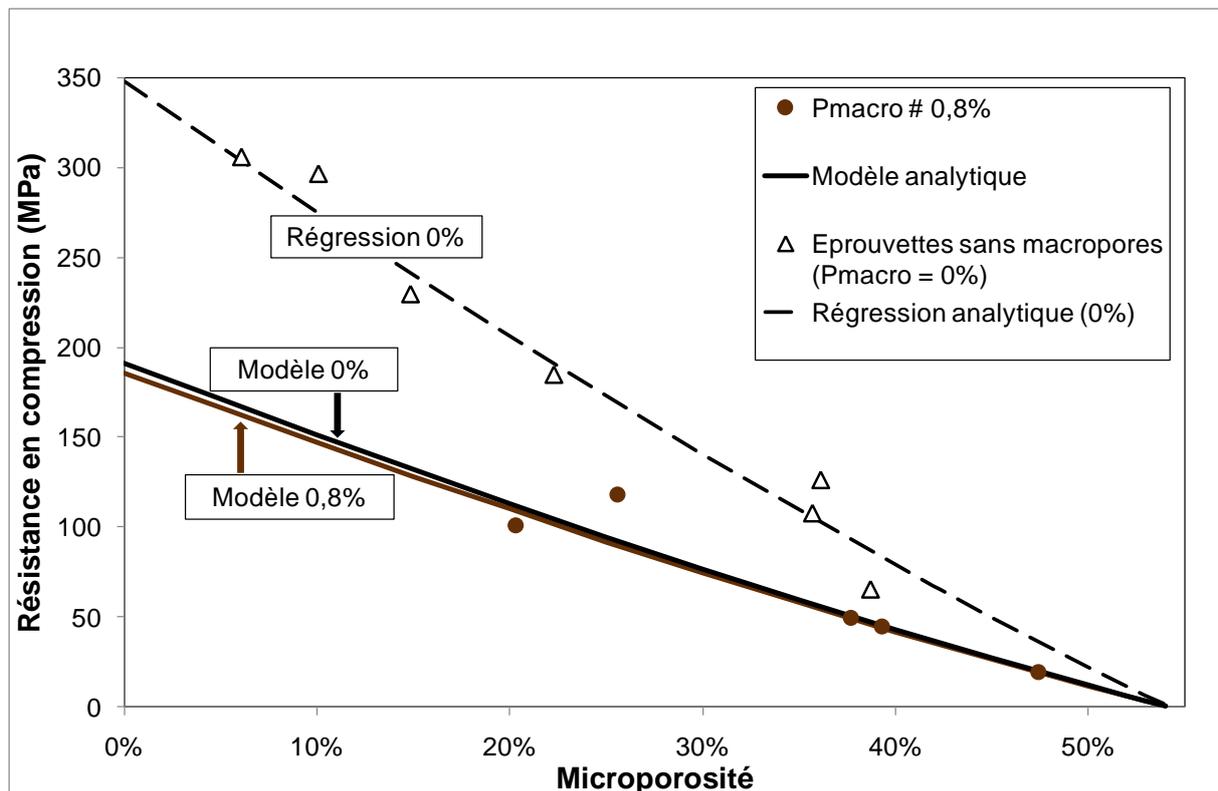


Figure 50 : Variation de la résistance mécanique du BCP en fonction de sa microporosité.

La courbe du modèle pour $p_{\text{macro}} = 0\%$, calculée sans changer la valeur des paramètres (courbe noire), ne décrit plus du tout les mesures réalisées sur les échantillons sans macropore. Le modèle analytique n'est donc pas capable de décrire le comportement mécanique du matériau en l'absence de macropore. On observe ainsi un important saut de

propriété entre la résistance en compression des échantillons avec et sans macropores. Étant donné qu'un tel saut de propriété n'était pas présent dans le cas de la ténacité, cela tend à confirmer que l'introduction de macropores dans le matériau, même en très faible proportion, provoque une forte chute de la résistance en compression, correspondant à une modification profonde de la nature et/ou de la taille du défaut critique. Les défauts critiques dans le matériau seraient donc bien liés à la présence des macropores. Par ailleurs, une bonne description des mesures réalisées sur les éprouvettes sans macropore par une régression analytique issue du modèle, mais pour laquelle le membre fonction de la macroporosité est égal à 1 car p_{macro} est nulle, est trouvée pour $N_C = 4,4$ et $\sigma_{r\text{min}} = 2$ MPa (mêmes valeurs que pour le modèle précédent), mais pour une valeur différente de $\sigma_{r0} = 346$ MPa. Cette régression s'écrit :

$$\sigma_r = \sigma_{r0} \cdot \left\{ N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3} \right\} + \sigma_{r\text{min}} \quad (69)$$

Ainsi, même en l'absence de macropore, le comportement mécanique à la rupture du BCP en fonction de la microporosité reste du même type, car la régression analytique est de la même forme mathématique que le modèle (seule la valeur des paramètres change). La valeur de résistance en compression de référence $\sigma_{r0} = 346$ MPa est compatible avec celles issues de la littérature. En effet, les meilleures valeurs de résistance mécaniques mesurées sur des céramiques de phosphates de calcium sans macropore et contenant une très faible microporosité résiduelle sont de l'ordre de 300 MPa : 301 MPa pour un β -TCP contenant 0,4% de microporosité (Dantas et al., 2008), environ 300 MPa pour une HA contenant moins de 10% de porosité totale (De Groot, 1988). Une autre représentation graphique des résultats est proposée sur la Figure 51. Les mesures de la résistance en compression des BCP, macroporeux et sans macropore, sont respectivement tracées en fonction des valeurs calculées à l'aide du modèle macroporeux. La ligne en trait continu représente l'accord parfait entre la mesure et le modèle pour les matériaux macroporeux. La ligne en pointillé est un simple guide de lecture graphique.

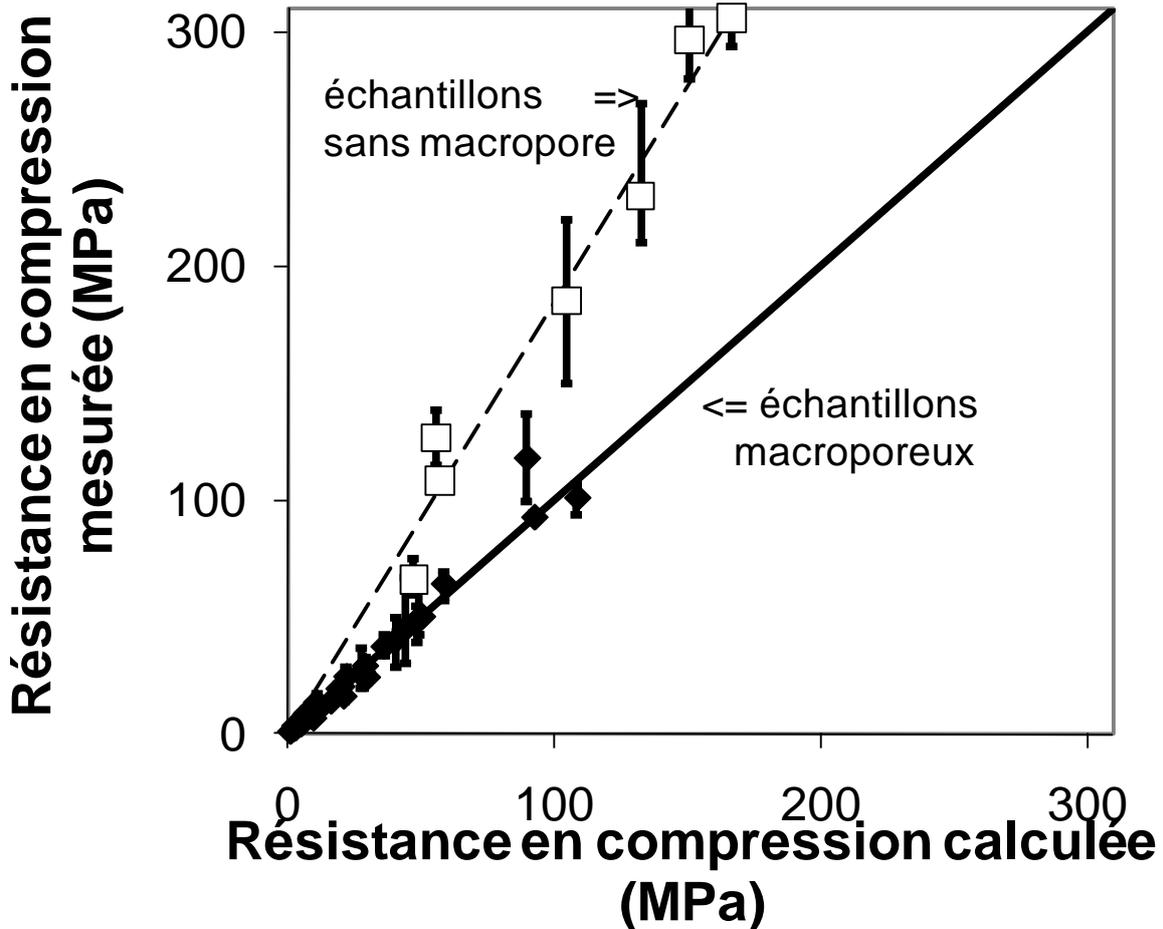


Figure 51 : Comparaison de la résistance en compression mesurée et calculée par le modèle.

On remarque, grâce à cette représentation, que les mesures se répartissent en deux collections nettement séparées :

- Tous les BCP contenant des macropores, d'un côté, dont le comportement en compression est bien décrit par le modèle analytique.
- Les matériaux sans macropore, de l'autre, dont la résistance mécanique ne peut pas être décrite par le même modèle.

La ténacité de référence (K_{IC0}) du matériau n'étant pas modifiée par la suppression des macropores (voir paragraphe 3.4.1), l'augmentation de la résistance en compression de référence de la matrice, σ_{r0} , de 190 MPa à 346 MPa entre les BCP macroporeux et ceux sans macropores serait cohérente avec une diminution de la taille du défaut critique (d'après l'équation générale (Eq 67) de la mécanique de la rupture). Le défaut critique dans le cas des matériaux uniquement microporeux est certainement une des nombreuses

microfissures naturellement présentes dans la céramique. Ces microfissures seraient alors toujours moins critiques que les macropores introduits dans le matériau car ces derniers sont toujours beaucoup plus gros. Cette hypothèse demande à être confirmée par la suite.

3.5.3 Essais de flexion sur des barreaux contenant un seul macropore

Les résultats du paragraphe 3.5.2 indiquent que le défaut critique est différent dans les BCP contenant ou non des macropores, ce qui suggère que les défauts critiques sont liés aux macropores dès lors que le matériau en contient. Cependant, cette conclusion ne provenant que de la seule analyse des mesures mécaniques, j'ai réalisé une série de tests complémentaires pour tenter d'en obtenir la confirmation par observation directe. Des pastilles de CDA de trente millimètres de diamètre et de deux millimètres d'épaisseur sont mises en forme à l'aide d'une presse uniaxiale sous une charge de dix tonnes (contrainte de 140 MPa environ). Une unique particule de naphthalène est placée dans la poudre à diverses positions avant pressage (écartement plus ou moins important du centre de la pastille, posée sur la face inférieure du moule ou noyée à mi-hauteur dans la poudre). Ces pastilles sont soumises à un cycle de frittage avec un palier principal à 1050°C pendant huit heures puis deux barreaux de 2 mm × 2 mm × 25 mm environ sont découpés dans chaque pastille, l'un contenant le macropore et l'autre pas (Figure 52).

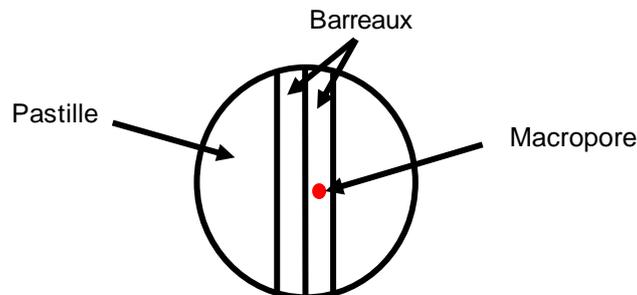


Figure 52 : Schéma de découpe des barreaux de flexion

Une vingtaine de barreaux ainsi obtenus sont cassés sur un montage de flexion trois points. Tous les barreaux ne contenant pas de macropore ont cassé par rupture catastrophique à la verticale du point d'appui central (Figure 53).

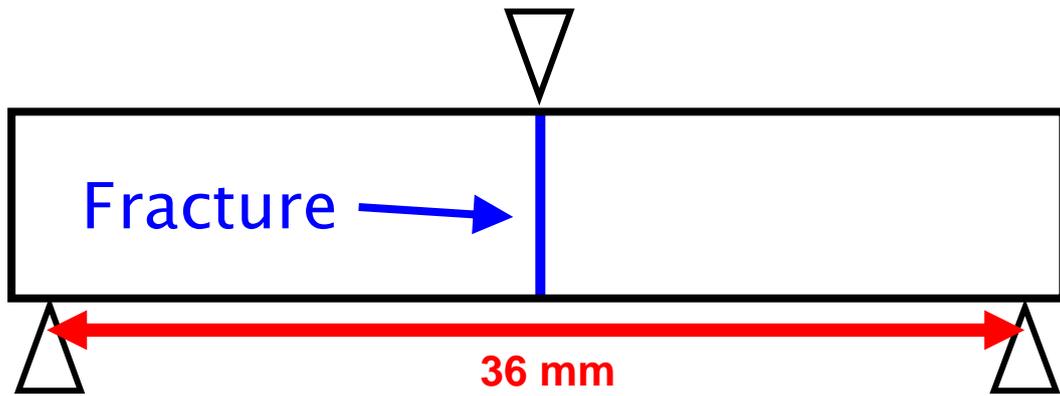


Figure 53 : Schéma de test de flexion trois points sur un échantillon sans macropore

Les barreaux sans macropore sont constitués uniquement d'une matrice céramique microporeuse ; en l'absence des macropores c'est alors nécessairement un défaut « naturellement » contenu dans le matériau qui joue le rôle de défaut critique. On constate que la rupture des barreaux sans macropore a toujours lieu à la verticale du point d'appui central car la contrainte qui y est appliquée est maximale et qu'il y a toujours, statistiquement, un défaut « naturel » présent dans la zone la plus fortement contrainte qui se propage et aboutit à la ruine du matériau. Les barreaux contenant un seul macropore sous faible chargement, c'est-à-dire soit près de la ligne neutre du barreau comme le macropore noté 1 sur la Figure 54, soit loin de la verticale du point d'appui central comme le macropore noté 2, cassent de la même manière que ceux sans macropore, à la verticale du point d'appui et en dehors du macropore.

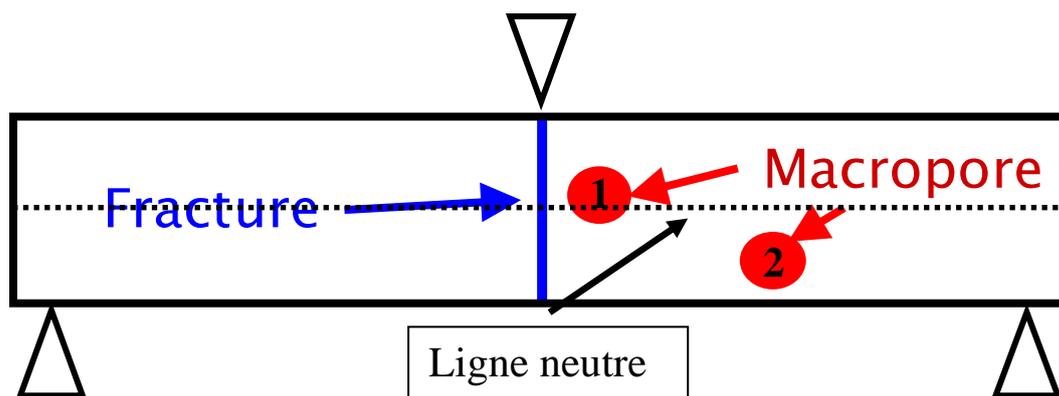


Figure 54 : Schéma de test de flexion trois points sur des éprouvettes contenant un unique macropore sous une contrainte faible. Un seul macropore est introduit dans chaque éprouvette, soit en position 1 soit en position 2.

Les macropores introduits en dehors de la zone fortement contrainte de l'échantillon ne concentrent pas assez la faible contrainte dans leur zone pour provoquer l'amorçage de la fissuration du matériau. La fracture s'amorce toujours à partir d'un défaut présent, lui, dans la zone fortement contrainte. Les barreaux pour lesquels le macropore a été placé dans une zone assez fortement contrainte (partie de la surface inférieure du barreau indiquée sur le schéma par une flèche verte) ont par contre toujours cassé avec une fracture traversant le macropore unique (Figure 55 et Figure 56). La fracture s'est ainsi décalée de sa position habituelle, à la verticale du point d'appui central, pour passer à travers le macropore. Ce décalage semble indiquer que la fissuration s'amorce bien à partir du macropore lorsqu'il est présent dans une partie assez fortement chargée de l'éprouvette.

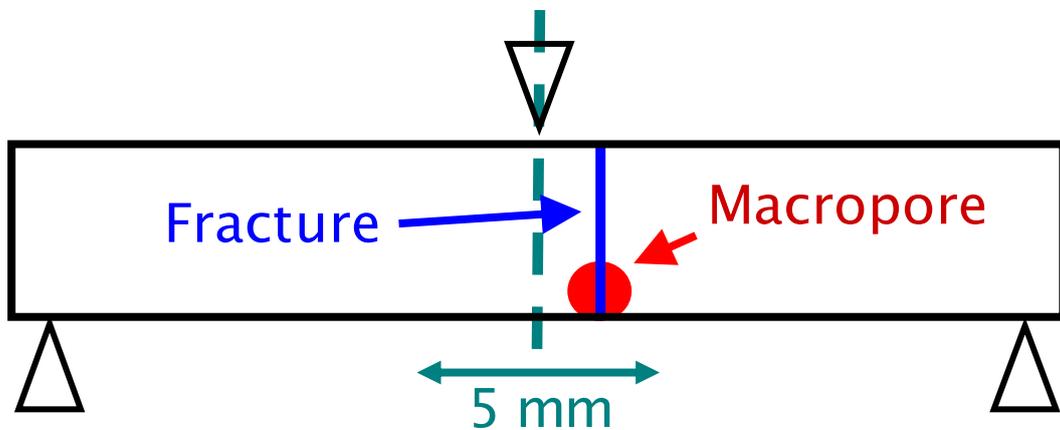


Figure 55 : Schéma de test de flexion trois points sur un échantillon contenant un macropore unique dans une zone fortement contrainte

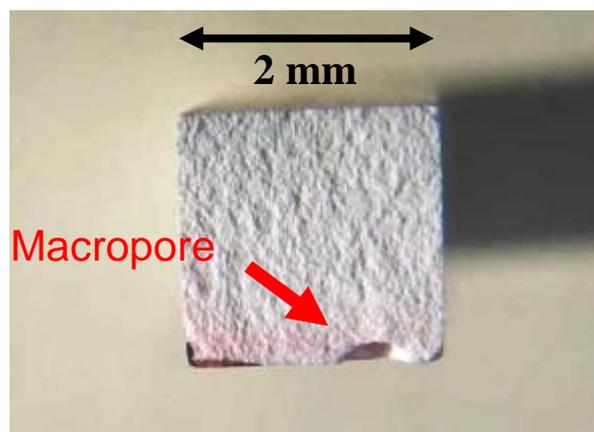


Figure 56 : Image d'une fracture de barreau de flexion trois points traversant le macropore unique

Le décalage de la fracture pour traverser le macropore semble donc indiquer que, dès lors qu'un macropore est présent dans une éprouvette d'essais mécaniques et soumis à une forte contrainte, il joue le rôle de défaut critique. Cette observation tend à confirmer que les macropores sont bien liés aux défauts les plus critiques dans nos céramiques macroporeuses. Dans le cas des essais de compression, la totalité du volume des éprouvettes est soumise à la même contrainte (qui est par conséquent la contrainte maximale). Les macropores doivent donc constituer, quelle que soit leur position, les défauts critiques. En compression, le défaut critique est donc toujours lié à la présence des macropores. Toutefois, cela n'explique pas la valeur de m différente nécessaire pour décrire les résultats des mesures de compression par rapport aux mesures de ténacité et de module d'Young. On va maintenant chercher des indices qui pourraient permettre d'expliquer la différence de valeur du paramètre m entre les modèles de ténacité et de module d'Young du matériau d'une part, et de résistance en compression d'autre part.

3.5.4 Nature du défaut critique

Pour les seize plaques de matériau dont la ténacité et la résistance en compression ont été mesurées, les valeurs de $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ issues des mesures ont été calculées. L'étude des résultats a fait apparaître que cette quantité était globalement indépendante de la microporosité, mais qu'elle semblait dépendre de la macroporosité. Elle est donc représentée sur la Figure 57 en fonction de la macroporosité.

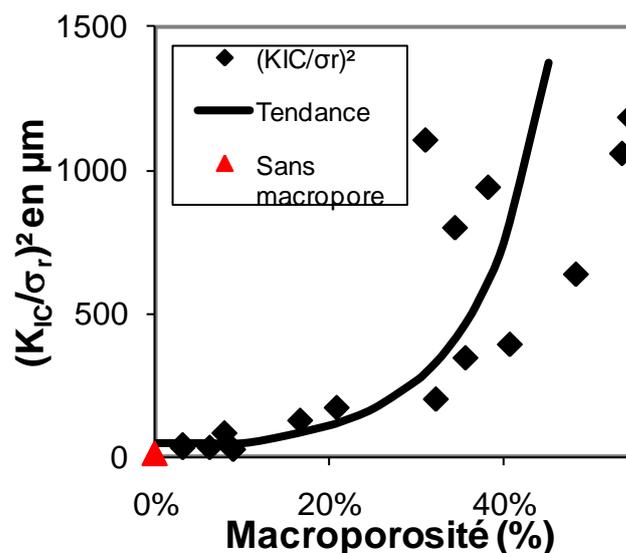


Figure 57 : Graphique représentant la variation de $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ en fonction de la macroporosité.

Deux points rouges confondus sont rajoutés sur le graphique et sont donnés à titre indicatif : ils correspondent aux valeurs de $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ calculées avec la ténacité mesurée sur des barreaux sans macropore de notre matériau et avec la résistance en compression issue de l'étude précédente (Payraudeau, 2006), mesurée sur des éprouvettes sans macropore ayant une microporosité proche. D'après la formule générale de la mécanique de la rupture (Eq 67), que l'on peut utiliser en compression comme expliqué au début du paragraphe 3.5, on a :

$$(K_{IC}/\sigma_r)^2 = Y^2 \cdot a_c \quad (70)$$

avec Y un facteur dépendant de la géométrie du défaut critique et a_c la taille caractéristique de ce défaut. Y étant un nombre sans dimension, $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ est homogène à une longueur et proportionnelle à la taille du défaut critique si il reste de même nature (forme géométrique et orientation par rapport au champ de contrainte). Si le défaut critique était un macropore de taille et de forme quasiment constante dans tous les échantillons testés (Tancret et al., 2006), la valeur de $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ calculée serait elle aussi quasiment constante, quelle que soit la microporosité, et comme cela a été expliqué au paragraphe 1.5, le paramètre m serait identique pour la résistance en compression et pour la ténacité. Ce n'est pas ce qui se produit ; en effet, la courbe de tendance tracée de manière indicative sur la Figure 57 peut se décomposer en deux parties :

- Pour les faibles microporosités, jusqu'à environ 10% de microporosité, la quantité $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ est constante avec une valeur moyenne de 44 μm . À noter que toutes les valeurs calculées de $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ sur nos échantillons contenant moins de 10% de microporosité sont supérieures ou égales à 27 μm , ce qui est nettement supérieur aux valeurs calculées pour les échantillons sans macropore, 11 et 13 μm . Ceci signifie qu'en présence de quelques macropores dans la céramique, la taille du défaut critique est constante et supérieure à celle des échantillons qui n'en contiennent aucun. Cette constatation est une nouvelle confirmation du fait que les macropores introduits sont plus critiques que tous les autres défauts contenus dans la matrice céramique microporeuse.

- À partir d'une microporosité d'environ 10%, on observe un changement de comportement. La quantité $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ commence à augmenter de plus en plus fortement à mesure que la microporosité augmente. Cette augmentation de $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ indique soit un changement dans la nature du défaut critique, soit que le défaut critique grossit à mesure que la microporosité augmente (ou les deux à la fois). Or la taille des macropores reste dans la même gamme d'un échantillon à l'autre car elle dépend directement de la taille des particules de porogène introduites lors de la fabrication. Le défaut critique n'est donc pas toujours un

macropore dans nos éprouvettes de compression bien qu'il soit lié à leur présence, et sa taille augmente avec la macroporosité à partir d'une valeur de l'ordre de 10%. La seconde partie de l'hypothèse de construction du modèle de résistance en compression, à savoir que le défaut critique serait toujours un macropore de forme et de taille constante, doit donc être rejetée.

Afin d'essayer d'identifier la nature des défauts critiques dans nos matériaux, plus ou moins macroporeux, et d'expliquer l'augmentation de leur taille en fonction de la macroporosité, la collection de coupes polies imprégnées de résine époxy utilisées pour la mesure de la macroporosité des matériaux est étudiée plus en détail. Deux exemples de coupes polies sont choisies et présentées par la suite, accompagnées de schémas explicatifs de leur structure macroporeuse :

- Le premier cliché a été pris sur une coupe polie d'une éprouvette taillée dans un BCP contenant seulement 3% de macroporosité (Figure 58). Les quelques macropores que l'on observe sont répartis aléatoirement dans le plan de coupe et bien espacés les uns des autres. Le matériau peut être schématisé comme une matrice céramique quasi-continue contenant quelques macropores isolés.

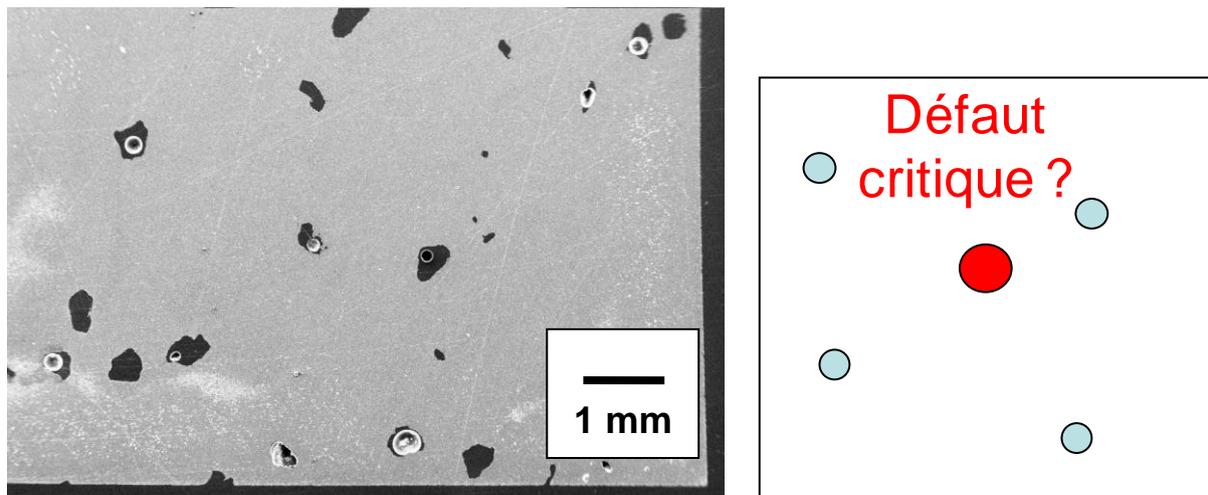


Figure 58 : Coupe imprégnée d'une éprouvette contenant quelques macropores dispersés ($p_{\text{macro}} = 3\%$) et schéma explicatif.

On peut supposer qu'en dessous de la limite d'environ 10% de macroporosité, la distance entre les macropores est suffisamment grande pour que leurs interactions soient faibles. L'un de ces macropores (le plus gros de chaque éprouvette) joue alors individuellement le rôle de défaut critique. Le défaut critique peut donc être supposé de la taille d'un macropore pour les matériaux peu macroporeux. Or la valeur moyenne calculée pour $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ en dessous de 10% de macroporosité vaut 44 μm . En prenant un facteur Y correspondant à un défaut circulaire plan ($Y = 2/\sqrt{\pi}$), on obtient un rayon $a_C = 35 \mu\text{m}$. Cette dimension est très inférieure au rayon

du macropore le plus gros présent dans chaque éprouvette qui est de l'ordre de 300 μm . Cette différence peut néanmoins s'expliquer par le fait que la résistance mécanique du matériau a été mesurée en compression et sa ténacité en flexion. La résistance mécanique d'un matériau fragile en compression est toujours très supérieure à celle mesurée en flexion ou en traction. Cet écart provient du fait que le facteur géométrique Y associé au défaut critique est plus petit pour une rupture en compression que pour une rupture en traction (Ashby et al., 2008; Saimoto et al., 2003). D'après les calculs de Saimoto et al. pour une rupture en mode II sans frottement entre les faces de la fissure, ce qui devrait être le cas pour un amorçage de rupture à partir de pores, le facteur Y est égal à la moitié du facteur associé à un défaut de même forme sollicité en mode I. En partant de la valeur de Y associée à un défaut circulaire plan en mode I ($Y = 2/\sqrt{\pi}$), on obtient alors $Y = 1/\sqrt{\pi}$. Ainsi, en admettant que K_{IIC} est égal à K_{IC} (Munz et al., 1999), le calcul de la taille du défaut critique dans nos matériaux macroporeux les plus denses donne un rayon de défaut critique $a_c = 138 \mu\text{m}$, ou un diamètre de 276 μm , ce qui est de l'ordre de grandeur de la taille des macropores quoique plutôt dans le bas de la fourchette (200 à 600 μm). Ce résultat est intéressant, mais le calcul de Saimoto *et al.* suggère toutefois que le rapport entre la contrainte de rupture en compression et en traction doit toujours être voisin de deux. Or, les résultats publiés sur les phosphates de calcium indiquent plutôt un rapport de l'ordre de trois ou quatre (Cordell et al., 2009; De Groot, 1988; Jinawath et al., 2002), c'est-à-dire un facteur Y trois ou quatre fois plus petit et donc un défaut critique plus grand. Dans le cas d'un rapport trois, cela conduirait, pour nos BCP peu macroporeux, à un rayon $a_c = 311 \mu\text{m}$, soit un diamètre de 622 μm proche de la taille des plus gros macropores.

- La seconde image (Figure 59) représente la coupe polie d'une éprouvette taillée dans un BCP contenant 31% de macroporosité. Les macropores sont, cette fois, répartis de manière peu homogène dans le plan de coupe. Le matériau est alors schématisé comme une matrice céramique quasi-continue contenant quelques macropores isolés et des zones fortement macroporeuses. Dans les zones du matériau fragilisées par la présence de plusieurs macropores, que nous appellerons des « amas de macropores », la distance séparant un macropore de ses voisins n'est plus grande devant sa taille. Cette proximité pourrait alors induire une interaction entre ces macropores proches, aboutissant à la formation d'un défaut critique de plus grande taille qu'un simple macropore, soit par interactions des champs de contraintes autour de chaque macropore, soit plus probablement par fissuration sous-critique des parois de céramique entre les macropores proches comme le suggèrent Pernot *et al.* (Pernot et al., 1999).

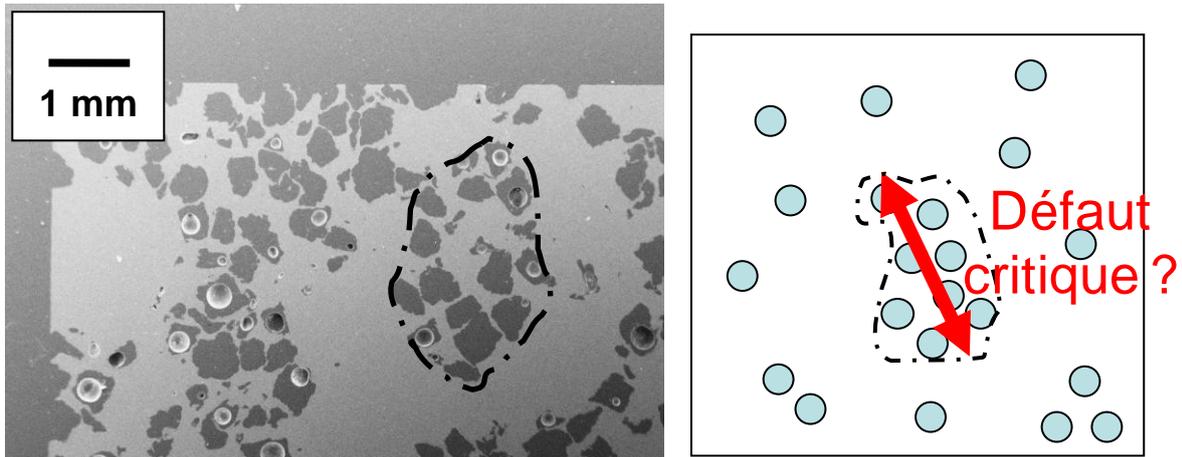


Figure 59 : Coupe imprégnée d'une éprouvette contenant de nombreux macropores ($p_{\text{macro}} = 31\%$) et schéma explicatif.

Le rôle des « amas de macropores » sur l'amorçage de la fracture a aussi été étudié par Cannillo *et al.* (Cannillo et al., 2004) à l'aide du code OOF de simulation numérique par éléments finis, sur des microstructures modèles en deux dimensions. Cette étude montre que dans le cas « d'amas de macropores », des fissures sous critiques se forment pendant le chargement et joignent les macropores dans la direction de la sollicitation. Dans un tel cas, on peut admettre que ce sont les amas de pores, joints par ces fissures, qui constituent les défauts critiques lors de la rupture finale. Plus la proportion de porogène introduite augmente plus il est probable que les macropores se regroupent localement et forment des amas de macropores de taille de plus en plus grande pontés par des microfissures expliquant la variation de la Figure 57.

Il reste désormais à expliquer pourquoi la valeur de m du modèle de résistance en compression est supérieure à celle des modèles de module d'Young et de ténacité. Partons pour cela des observations précédentes, à savoir que la taille du défaut critique augmente avec la macroporosité. Du point de vue mathématique, il est forcément possible de décrire la variation en taille du défaut critique (a_c) en fonction de la macroporosité avec une fonction g judicieusement choisie (même si on ne peut pas forcément l'écrire sous forme d'équation), de telle sorte que :

$$a_c = a_{c0} \cdot g(p_{\text{macro}}) \quad (71)$$

avec a_{c0} la taille du défaut critique lorsque p_{macro} tend vers zéro. Le modèle décrivant la variation de la résistance mécanique en fonction de la porosité du BCP peut alors être réécrit sous la forme :

$$\sigma_r = \frac{K_{IC}}{Y \cdot \sqrt{a_{C0}} \cdot g(p_{macro})} \quad (72)$$

$$\sigma_r = \frac{\{K_{IC0} \cdot [N_C \cdot (1 - p_{micro}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{micro})^{2/3}] + K_{ICmin}\} \cdot (1 - p_{macro})^m}{Y \cdot \sqrt{a_{C0}} \cdot g(p_{macro})}$$

Et, en posant :

$$\sigma_{r0} = \frac{K_{IC0}}{Y \cdot \sqrt{a_{C0}}}$$

on obtient :

$$\sigma_r = \left\{ \sigma_{r0} \cdot [N_C \cdot (1 - p_{micro}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{micro})^{2/3}] + \sigma_{rmin} \right\} \cdot \frac{(1 - p_{macro})^m}{\sqrt{g(p_{macro})}} \quad (73)$$

Si, de surcroît, on attribue arbitrairement à cette fonction g une forme empirique $(1 - p_{macro})^{-2n}$ (pour n positif, a_C augmente avec la macroporosité, comme observé), alors le modèle de résistance en compression devient :

$$\sigma_r = \left\{ \sigma_{r0} \cdot [N_C \cdot (1 - p_{micro}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{micro})^{2/3}] + \sigma_{rmin} \right\} \cdot (1 - p_{macro})^{m+n} \quad (74)$$

L'accord entre les valeurs de $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ calculées à partir des mesures et des modèles est illustré sur la Figure 60 pour une valeur arbitraire de $n = 2,5$ soit une valeur de $m_{apparente}$ définie telle que : $m_{apparente} = m + n = 5$. La courbe calculée à partir des modèles permet une assez bonne description des valeurs calculées à partir des mesures.

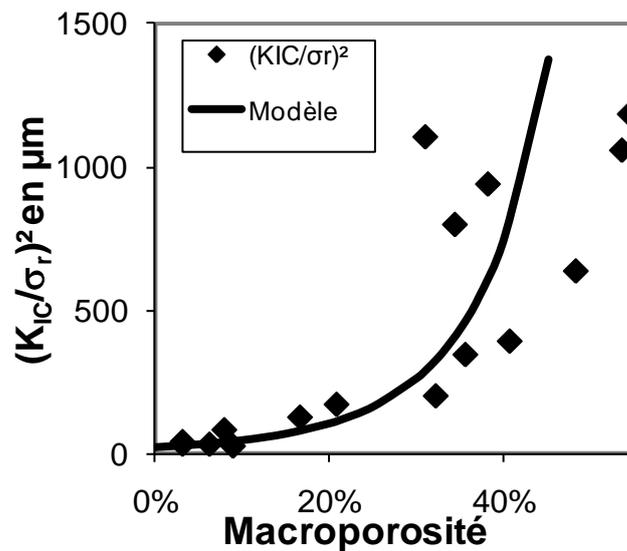


Figure 60 : Variation de $(K_{IC}/\sigma_r)^2$ en fonction de la macroporosité.

Cette valeur de $n = 2,5$ qui permet un bon accord entre les mesures et la fonction théorique de $g(p_{\text{macro}})$ n'est pas anodine. Elle correspond à l'écart entre les valeurs du paramètre m déterminées par régression pour obtenir la meilleure description des mesures de résistance en compression d'une part ($m_{\text{apparente}} = 5$) et de module d'Young et de ténacité d'autre part ($m = 2,5$). Ceci explique pourquoi nos mesures de résistance en compression peuvent être bien décrites par le modèle analytique avec une valeur de m apparente de 5 soit $m_{\text{apparente}} = m + n = 2,5 + 2,5 = 5$.

Remarque : La microfissuration sous-critique des parois de céramique pour former des défauts critiques de grande taille ne peut pas être observée a posteriori puisque l'éprouvette est détruite lorsque l'essai de compression est mené à son terme. Il pourrait cependant être envisagé d'utiliser des méthodes d'émission acoustique pour détecter les craquements émis lors de la création des fissures dans le matériau et stopper l'essai avant la rupture totale. Les éprouvettes pourraient alors être imprégnées de résine, découpées et polies afin d'observer si des fissurations sous-critiques pontent les macropores entre eux avant que le matériau ne se rompe.

3.5.5 Conclusions partielles

L'amorce de la fissuration critique dans notre BCP serait générée à la surface d'un macropore dès lors qu'il en contient comme le suggère le saut de résistance mécanique entre le matériau sans macropore et celui contenant 0,8% de macroporosité. Ce résultat est étayé par le décalage de la fracture pour traverser l'unique macropore introduit dans les barreaux de flexion. Le défaut critique est donc bien lié à la présence de macropores. Par ailleurs, l'observation des coupes polies d'éprouvettes tirées de chacune des plaques de BCP fabriquées nous montre que la dispersion des porogènes lors de la mise en forme n'est pas parfaitement homogène. Les macropores générés se rassemblent alors pour former des « amas » de plus en plus gros à mesure que la macroporosité augmente. Ces « amas » contiennent des macropores proches les uns des autres, qui peuvent alors interagir entre eux pour former des zones affaiblies mécaniquement dans le matériau et jouer le rôle de défauts critiques, de plus grande taille qu'un simple macropore. Cette formation « d'amas de macropores » est de plus très néfaste pour les applications comme implants osseux, car elle diminue la résistance mécanique du BCP, pour une même porosité, d'autant plus que la dispersion du porogène dans la matrice est mauvaise. Cette mauvaise distribution est

partiellement attribuable à la nature chimique du porogène. En effet, le naphthalène est « collant » et a fortement tendance à s'agglomérer ; ce comportement pourrait être à l'origine de la formation d'amas pendant la fabrication du matériau. De plus, il est toujours très difficile de parvenir à bien homogénéiser des mélanges de deux ou plusieurs poudres solides ; en particulier lorsqu'elles présentent des différences telles que celles de nos poudres de naphthalène et de CDA (taille de grains différente de deux ordres de grandeurs, forme différente et CDA plus dense que le naphthalène). Deux lots de céramiques différents peuvent, par conséquent, présenter des répartitions différentes des macropores (surtout s'ils n'ont pas été fabriqués par la même personne ou selon le même protocole) et donc avoir des valeurs apparentes du paramètre m utilisées pour décrire la variation de leur résistance mécanique différentes. Cependant, même un brassage plus énergétique ou plus long ne permettrait probablement pas de mieux disperser les particules dans la poudre de CDA et risquerait même de favoriser l'agglomération par une mise en contact plus fréquente de ces particules. Le naphthalène étant de plus un composé présentant une certaine toxicité, il serait intéressant de le remplacer par un porogène aussi pratique du point de vue de l'élimination mais sans ses défauts comme par exemple des particules d'urée ou des billes de neutre (mélange de sucres).

L'augmentation de la taille du défaut critique en fonction de la macroporosité calculée à partir des mesures de la ténacité et de la résistance en compression des différents BCP peut être modélisée, en première approximation, par une loi puissance. Ceci explique que les variations de la résistance en compression des matériaux en fonction de leurs porosités puissent être décrites avec le modèle analytique proposé, mais pour une valeur de m apparente supérieure à celle ajustée pour la ténacité et le module d'Young.

3.6 Conclusions de la Partie 3

Bien que le matériau fabriqué présente, à n'en pas douter, des propriétés mécaniques non nulles dès la compaction de la poudre de CDA sous la forme de plaques, la valeur des paramètres X_{\min} calculés par régression pour obtenir la meilleure description possible des résultats des essais mécaniques est très faible (de l'ordre de 1% de X_0 seulement). La mesure de ces paramètres physiques seuils par des méthodes directes étant difficile et l'amélioration de la description des résultats des essais apportée étant peu visible, la description des variations des propriétés mécaniques en fonction de la macroporosité et de la microporosité de

nos matériaux par les modèles sans paramètre X_{\min} est objectivement suffisante, même si elle fait abstraction d'une partie de la réalité physique du matériau.

Les résultats des essais mécaniques réalisés sur des BCP présentant une porosité bimodale couvrent trois propriétés et toute la gamme de porosité fabricable. Les modèles analytiques sont désormais validés pour la description des variations des propriétés mécaniques (module d'Young, ténacité et contrainte de rupture) des BCP en fonction de leur microporosité et de leur macroporosité sur toute la gamme de porosité.

L'hypothèse de construction du modèle de ténacité n'est pas remise en cause car, malgré des mécanismes de rupture différents suivant la température de frittage, la rupture majoritairement mixte nous fait supposer que la déformation à la rupture est du même ordre de grandeur pour les modes intergranulaire et transgranulaire.

L'hypothèse de construction du modèle de résistance mécanique est par contre rejetée. Les défauts critiques dans nos céramiques, bien que liés aux macropores, ne sont pas des macropores de taille et de forme à peu près identiques dans tous les échantillons. La description des résultats de mesure de la résistance en compression en fonction de la porosité est néanmoins possible par le modèle de Tancret *et al.* pour une valeur de m apparente supérieure à celle obtenue dans le cas de la ténacité et du module d'Young. Ce phénomène a été expliqué par le fait que l'augmentation en taille des « amas de macropores », qui joueraient le rôle de défauts critiques peut, elle aussi, être décrite correctement par une loi puissance. Pour rappel, le paramètre m est un paramètre physique mais non mesurable qui définit le degré de désordre et de tortuosité de la structure macroporeuse. Il regroupe la contribution de plusieurs caractéristiques géométriques du matériau, parmi lesquelles la formation « d'amas » vient d'être mise en avant et évaluée (une augmentation de la valeur de m de 2,5, soit du même ordre de grandeur que sa valeur). D'une manière générale et quelle que soit la propriété mécanique concernée (élasticité ou rupture), la contribution respective des variations de ces différentes caractéristiques sur la valeur du paramètre m n'a pas encore été étudiée systématiquement. Nous nous proposons d'utiliser un outil de simulation numérique pour la réaliser dans la Partie 4.

Partie 4 : Simulation numérique micromécanique de structures macroporeuses

Dans cette partie, un logiciel de simulation numérique par éléments finis est utilisé pour calculer la réponse mécanique (en compression) d'objets macroporeux que l'on supposera représentatifs de la microstructure de nos biocéramiques (Keum et al., 2005; Roberts et al., 2000; Roberts et al., 2002; Tessier-Doyen, 2003). Au regard des résultats obtenus et discutés dans la Partie 3, les enjeux de cette approche peuvent s'exprimer de la manière suivante :

- La simulation peut-elle apporter des réponses qualitatives ou quantitatives sur l'influence de la macroporosité sur les propriétés mécaniques ?
- En complément de l'approche de « mécanique de la rupture » développée dans la Partie 3, la notion de concentration de contrainte locale par les pores peut-elle contribuer à décrire le comportement mécanique du matériau, notamment vis-à-vis de la rupture ?
- Les variations différentes du module d'Young et de la contrainte de rupture avec la macroporosité peuvent-elles être expliquées ou justifiées par la simulation ?
- Le rôle des amas de macropores dans le phénomène de rupture peut-il être décrit convenablement par la simulation ?

Afin de répondre à ces diverses interrogations, on cherchera à atteindre les objectifs suivants :

- Définir une méthodologie permettant de valider la simulation numérique.
- Effectuer une étude paramétrique qui soit à la fois représentative de la réalité et calculable dans de bonnes conditions. Celle-ci portera sur des paramètres pertinents vis-à-vis de la réponse mécanique du matériau, soit essentiellement la fraction poreuse et la morphologie de la macroporosité au sens large (forme, taille, distribution et répartition).

Dans un premier temps quelques brefs rappels seront faits concernant les méthodes de simulation numérique par éléments finis, puis les possibilités du logiciel Comsol Multiphysics que nous avons utilisé seront présentées. La définition des simulations numériques sera ensuite développée, ainsi que les conditions limites appliquées pour qu'elles apportent des résultats les plus proches possibles du comportement réel tout en limitant la puissance de calcul nécessaire. L'influence des modifications de la géométrie des macropores sur le module d'Young du matériau et sur les concentrations de contraintes locales sera ensuite

étudiée, et comparée aux évolutions déterminées dans la Partie 3. Dans l'hypothèse où la méthodologie employée pour l'étude numérique serait validée, l'objectif ultime de la thèse consisterait à utiliser la simulation pour concevoir des structures macroporeuses optimisées pour les applications. Cette possibilité sera évoquée et discutée dans la Partie 5.

4.1 Généralités sur la méthode de simulation numérique par éléments finis

Les logiciels de calcul par la méthode des éléments finis sont des outils de simulation devenus communs dans les laboratoires scientifiques et dans l'industrie. Leur principe de fonctionnement ne sera donc que succinctement rappelé. Ils se basent sur la résolution d'équations aux dérivées partielles en un certain nombre de points discrets répartis dans une pièce virtuelle : les nœuds. Leurs positions géométriques initiales doivent être préalablement déterminées de manière automatique ou manuelle dans le volume étudié. Suivant que le domaine d'étude est en trois dimensions ou réduit à une étude en deux ou même une dimension, les nœuds les plus proches sont reliés pour morceler le domaine en éléments géométriques simples appelés mailles. La variation des propriétés dans une maille est approchée par des fonctions mathématiques, dites fonctions d'interpolation ou d'approximation, qui sont généralement des fonctions polynomiales définies par morceaux. Les polynômes propres à chaque élément doivent respecter, aux frontières, les éventuelles conditions de continuité et/ou de dérivabilité imposées par la nature physique du problème. Dans le logiciel ici utilisé, COMSOL Multiphysics, les fonctions d'interpolation sont d'ordre 1 à 4 ou 1 à 5, en 2D ou en 3D respectivement. La précision locale de la description du problème physique est directement liée à l'espacement choisi entre les nœuds (finesse du maillage), mais une augmentation de leur nombre augmente aussi le temps de calcul et la mémoire nécessaires à la résolution du problème. Il faudra alors, avant toute étude, choisir le meilleur compromis entre précision et temps de calcul. De plus, la répartition des nœuds dans le volume peut être réglée pour avoir une densité homogène de mailles dans le domaine ou pour l'augmenter localement dans les zones de plus forts gradients afin d'améliorer la description générale du problème.

Une fois le calcul effectué, les résultats sont exploitables sous forme numérique ou graphique à l'aide des fonctions de post-traitement du logiciel. L'une des particularités de COMSOL Multiphysics est sa souplesse d'utilisation puisqu'il permet de calculer directement et de visualiser, en plus des variables calculées par défaut, des expressions ou fonctions de

n'importe quelles variables du problème. Un module spécialisé de traitement du comportement mécanique des milieux continus solides (Structural Mechanics Module) a été utilisé pour effectuer les modélisations micromécaniques, sans couplage avec d'autres propriétés physiques.

4.2 Définition de la méthode d'étude

4.2.1 Simulation micromécanique

Un certain nombre d'approximations et de contraintes ont été choisies pour réaliser les simulations, afin de les faire correspondre au mieux avec la réalité physique tout en minimisant les temps de calcul. Le matériau étudié est tout d'abord supposé respecter un comportement élastique, hypothèse habituelle lors de l'étude du comportement mécanique d'une céramique. Des simulations tridimensionnelles ont été choisies afin de représenter au mieux la réalité des structures macroporeuses des BCP. Le matériau macroporeux est modélisé, de manière simplifiée, comme une répétition infinie dans les trois directions de l'espace de cubes élémentaires, contenant un ou plusieurs macropores, empilés les uns sur les autres et accolés face contre face. Les faces de ces cubes élémentaires ne sont pas des frontières physiques dans le matériau mais simplement des découpes virtuelles permettant d'isoler un seul cube représentatif de la structure globale et de faire les calculs mécaniques sur cette structure la plus simple possible, plutôt que sur un bloc de matériau complet (à titre d'exemple une éprouvette de compression de $10 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$ ayant une macroporosité de quelques dizaines de pourcents contient plusieurs milliers de macropores ; un maillage complet est donc impensable). La structure ainsi représentée de manière périodique est alors censée posséder les propriétés mécaniques moyennes du matériau dans son ensemble. Cette simplification introduit une organisation à grande distance dans le matériau virtuel (périodicité) qui n'existe pas dans la réalité mais dont l'influence sur les propriétés mécaniques macroscopiques est dans un premier temps supposée faible. Elle est néanmoins nécessaire pour maintenir la puissance de calcul dans les limites de l'ordinateur. Cette démarche, dite de « modélisation micromécanique », est devenue classique dans le domaine des matériaux de structure (Daxner et al., 2007). Un exemple de cette « découpe » est représenté par la Figure 61 pour un matériau contenant des pores sphériques de taille unique et répartis dans le matériau sur un réseau cubique simple ; le motif élémentaire répété dans les

trois directions de l'espace est alors un cube contenant un trou sphérique placé au centre du cube.

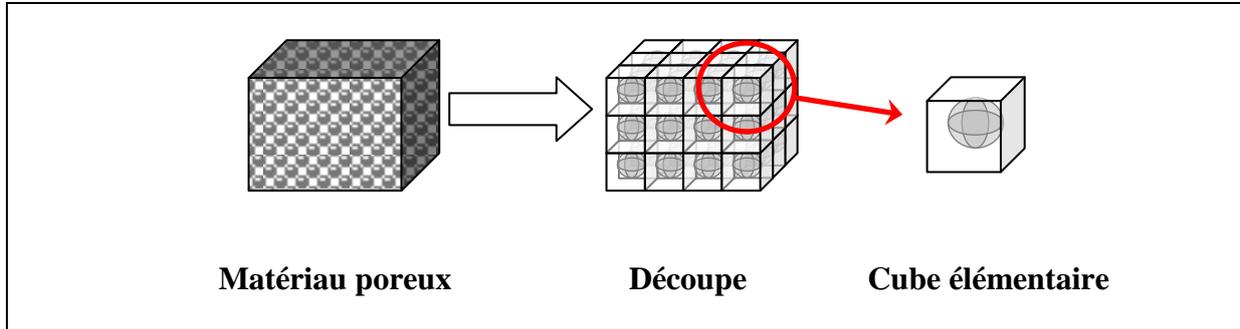


Figure 61 : Découpe du matériau en cubes élémentaires.

Afin de correspondre le mieux possible aux essais mécaniques réalisés (Partie 3), une sollicitation en compression est appliquée sur le cube élémentaire. Chaque simulation numérique représente l'effet d'un chargement statique sur un matériau ayant une architecture poreuse particulière. Le matériau est comprimé en imposant un rapprochement d'une distance Dz des faces supérieure et inférieure du cube élémentaire (selon l'axe z sur la Figure 62). Le principe de cette simulation micromécanique consiste à considérer que chaque cube élémentaire est entouré de cubes identiques qui présentent exactement le même comportement mécanique et se déforment de la même manière. Lors du chargement de la pièce, le milieu doit rester continu, les découpes internes du matériau (les faces du cube élémentaire) peuvent donc se déformer mais ne peuvent pas être des sites de désolidarisation. Or, en laissant les faces latérales du cube libres, elles se déforment en se bombant dans le cas de l'exemple précédent, ce qui ne permet plus d'en accoler plusieurs sans décohésion le long des faces et des arêtes (Figure 62a).

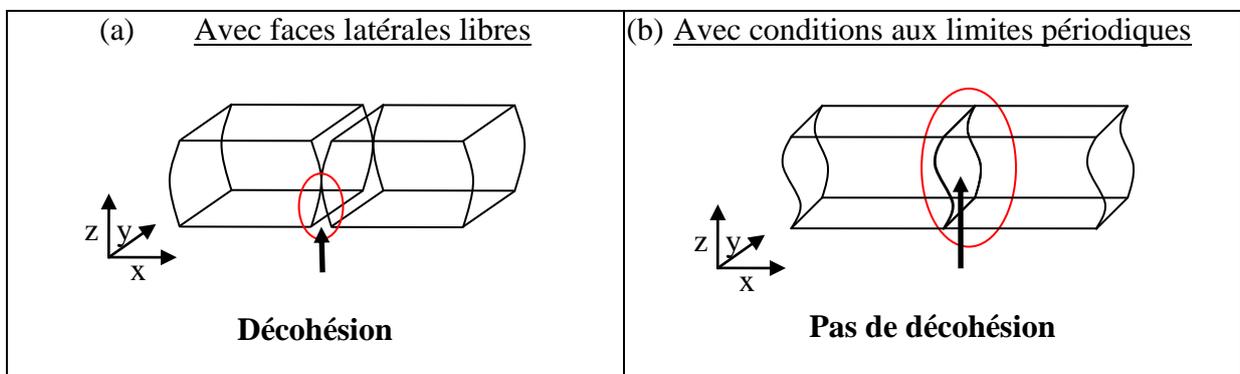


Figure 62 : Déformation exagérée de cubes élémentaires contenant une structure poreuse quelconque (a) avec les faces latérales libres et (b) avec conditions aux limites périodiques.

La solution qui permet d'empêcher cette décohésion est l'introduction de conditions aux limites périodiques sur la déformation des faces en vis-à-vis. Ces conditions consistent à laisser la possibilité à deux faces opposées de se déformer, mais en leur imposant le même profil. Si u , v et w sont respectivement les déplacements selon les axes x , y et z (Figure 62), ces conditions s'expriment de la manière suivante :

- Sur les faces gauche et droite (normales à x), les déplacements v et w sont identiques sur les deux faces. Pour laisser la possibilité à ces faces de se rapprocher ou de s'éloigner, le déplacement u peut ne pas être commun ; il peut en revanche différer entre une face et l'autre d'une valeur constante D_x . Cette valeur est ajustée par le logiciel à l'aide d'une routine numérique de telle sorte que la force horizontale totale qui s'exerce sur ces faces soit nulle (en effet, en compression uniaxiale verticale, les contraintes horizontales moyennes sont nulles ; il ne doit donc pas y avoir de forces horizontales globales d'action et de réaction entre cubes voisins). Cette force est calculée par le logiciel en intégrant, sur chaque face, les contraintes selon x .

- De la même manière, sur les faces avant et arrière (normales à y), les variables périodiques sont u et w . Comme dans le cas précédent, une procédure numérique permet d'ajuster le rapprochement ou l'éloignement D_y des faces, de manière à avoir une force nulle selon y .

- Enfin, les faces supérieure et inférieure (normales à z) sont elles aussi laissées libres de se déformer, mais doivent toujours conserver le même profil. Pour cela, on leur impose aussi des conditions aux limites périodiques traduites par des variables périodiques u et v et un rapprochement vertical imposé D_z .

La déformation exagérée d'un cube élémentaire lors de son chargement est illustré de manière schématique sur la Figure 63. Des conditions aux limites sont ajoutées sur des sommets du cube élémentaire, de manière à obtenir un objet en appui isostatique dans l'espace de travail.

Les cubes élémentaires sont maillés avec des éléments géométriques de forme tétraédrique, ce qui implique un pavage des surfaces à l'aide de triangles juxtaposés. Un exemple de maillage est présenté sur la Figure 64.

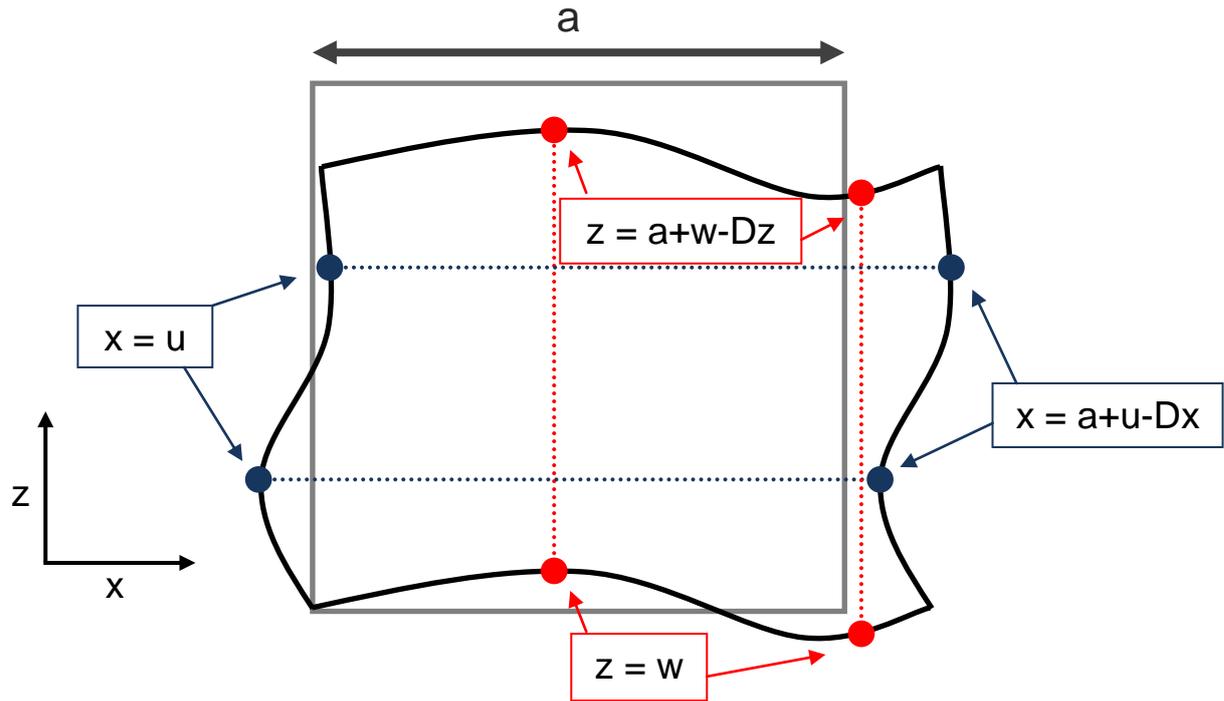


Figure 63 : Schéma illustrant la déformation périodique (en noir) d'un cube élémentaire (en gris) vu de face lors d'un chargement en compression selon z .

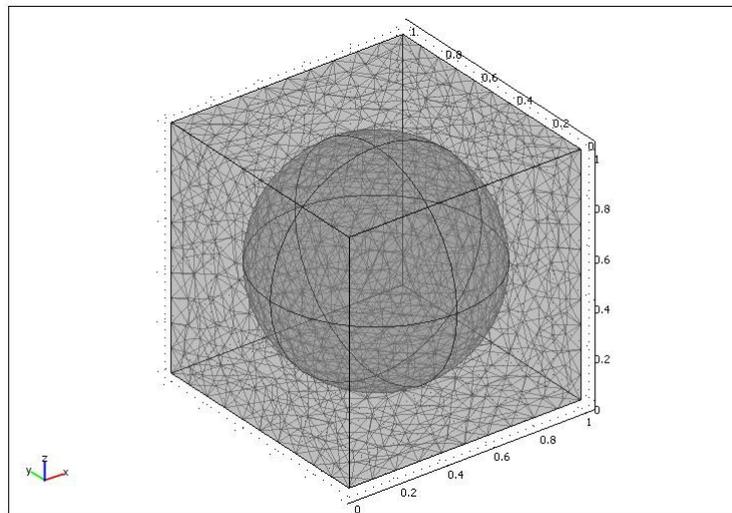


Figure 64 : Maillage d'un cube contenant un pore sphérique unique en son centre

Les dimensions des mailles sont petites devant les dimensions des éléments de la structure globale (côtés du cube élémentaire et pores) et resserrées à proximité des surfaces fortement courbées ou des petits éléments. Cette précaution particulière a été prise pour tenter de minimiser les concentrations de contraintes parasites introduites sur la surface des pores par l'approximation des courbes par des segments de droites consécutifs. Les concentrations

de contraintes supplémentaires dépendent des angles entre les mailles ; cet effet de polygonisation peut être illustré simplement à partir d'une série de simulations en deux dimensions sur un domaine carré contenant un trou circulaire maillé avec plus ou moins de mailles sur son périmètre. Les résultats de cette étude de maillage sont résumés sur le graphique de la Figure 65, qui représente l'évolution de la contrainte de Tresca maximale dans la pièce (que l'on nomme σ_{\max}) en fonction du nombre de mailles sur le périmètre du pore.

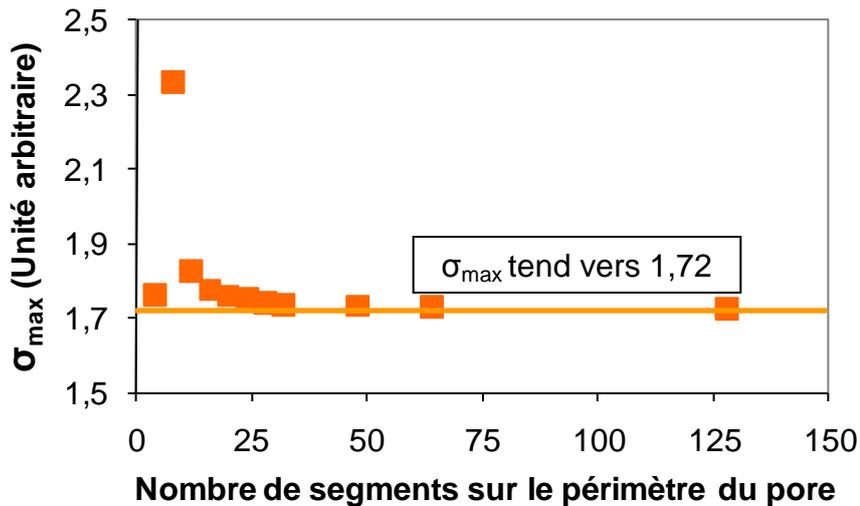


Figure 65 : Variation de la contrainte maximale sur la surface d'un pore circulaire en fonction du nombre de mailles sur son périmètre.

Cette étude de maillage nous montre qu'à partir de vingt-huit segments sur le périmètre du cercle, les valeurs calculées de σ_{\max} sont proches de leur valeur limite et donc que les erreurs dues à la polygonisation deviennent négligeables. Nous avons alors choisi d'affiner le maillage de chacun des pores introduits dans nos matériaux avec trente-deux segments sur leur périmètre afin d'avoir un bon compromis entre la précision de la simulation et le temps de calcul nécessaire (non représenté ici, car les temps de calcul pour les simulations en trois dimensions avec conditions aux limites périodiques sont sans commune mesure avec ceux de cette étude de maillage en deux dimensions). Dans le cas de pores sphériques par exemple, cette précaution permet d'avoir des angles petits (de l'ordre de 11°) et réguliers entre toutes les mailles à la surface des pores.

La résolution numérique d'un problème micromécanique consiste à calculer les matrices interdépendantes de déplacements et de contraintes locaux (par itérations d'algorithmes de minimisation d'erreur) en tout point de l'éprouvette chargée. Cette résolution est gérée automatiquement par le solveur du logiciel.

L'étape de « post-traitement » des résultats de simulation consiste à choisir la forme (représentation 3D, coupes, graphiques sur des surfaces ou sur des lignes particulières, etc.) de la représentation des résultats, et à extraire les valeurs qui nous intéressent pour répondre à nos besoins. Un exemple de représentation de ces résultats est montré sur la Figure 66.

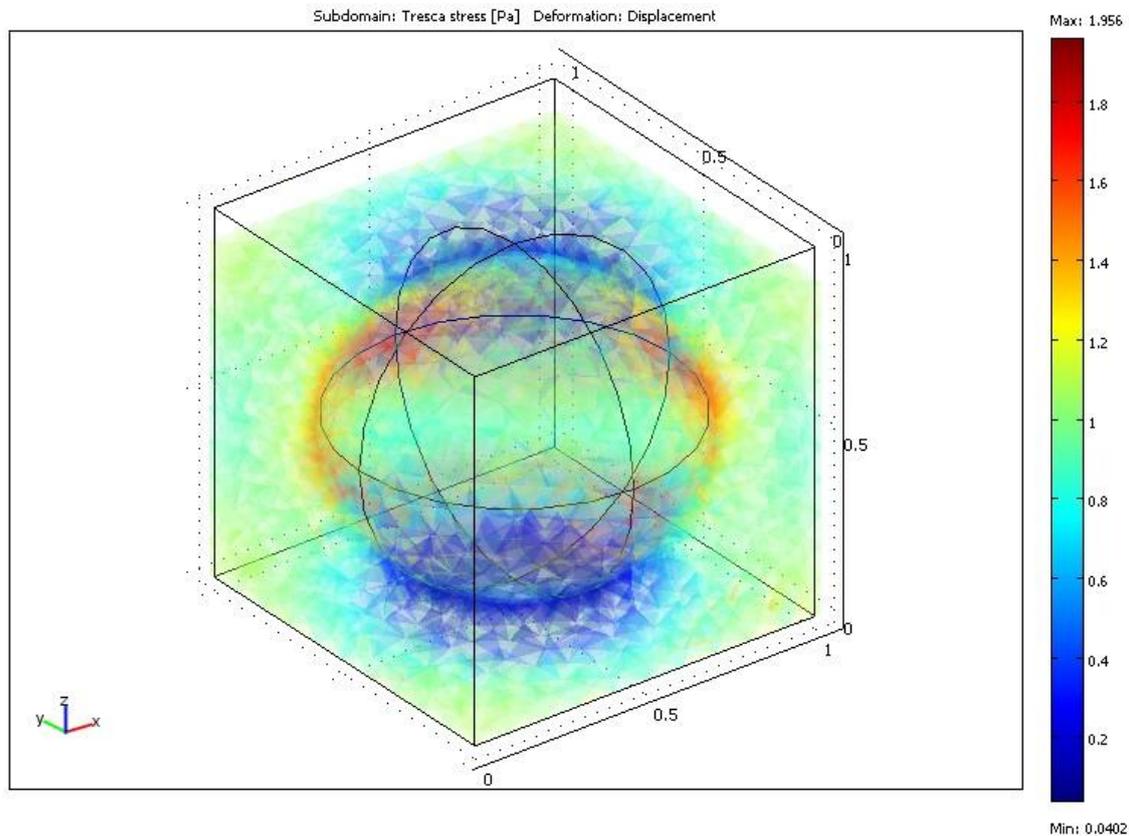


Figure 66 : Exemple de résultat de simulation : visualisation de la déformée exagérée et des contraintes de Tresca en échelle de couleurs (par transparence), pour un cube élémentaire contenant un pore sphérique et sollicité en compression.

Dans notre étude nous calculons les valeurs des grandeurs suivantes :

- La contrainte globale ($\bar{\sigma}$) à appliquer au cube élémentaire pour atteindre une déformation verticale imposée Dz/a . Cette contrainte est calculée en intégrant tout d'abord, sur les faces supérieure (S1) et inférieure (S2) du cube élémentaire la composante des contraintes selon l'axe z ; la moyenne de ces intégrales correspond à la force F_r générée par l'éprouvette en réaction à sa déformation (même si, en principe, l'intégrale sur une seule face suffit, la moyenne est préférable pour des raisons numériques). Afin de ne travailler qu'avec des valeurs positives, nous prendrons sa valeur absolue :

$$F_r = \left| \frac{1}{2} \left(\int_{S_1} \sigma ds + \int_{S_2} \sigma ds \right) \right| \quad (75)$$

La contrainte globale est alors obtenue en divisant cette force de réaction par l'aire des faces du cube, S :

$$\bar{\sigma} = \frac{F_r}{S} \quad (76)$$

- Le module d'Young du matériau est ensuite obtenu grâce à la loi de Hooke à partir de la valeur absolue de la déformation globale appliquée au cube, $|Dz/a|$, et de la contrainte globale calculée :

$$E = \frac{\bar{\sigma}}{|Dz/a|} \quad (77)$$

avec a l'arête du cube.

Comme pour l'écriture des modèles de propriétés mécaniques validés dans la Partie 3, un principe d'homogénéisation est utilisé ; le matériau simulé est assimilé à une matrice microporeuse présentant des propriétés intrinsèques X_m , contenant elle-même des macropores. Les macropores que nous décrivons dans cette Partie 4 sont supposés grands par rapport aux autres pores de la matrice céramique ; c'est par exemple vrai dans le cas du naphtalène qui génère des macropores au moins cent fois plus gros que les micropores. Les propriétés mécaniques calculées seront exprimées en valeurs relatives de ces propriétés intrinsèques X_m . Par exemple, nous calculerons le module d'Young relatif E/E_m .

- La contrainte de Tresca maximale σ_{\max} atteinte dans l'éprouvette, égale au double de la contrainte de cisaillement maximale. Nous avons choisi de relever la contrainte maximale de Tresca, qui correspond à un mode de déformation par cisaillement car, dans de nombreux cas, la fissuration d'un matériau fragile en compression se produit en mode II (Saimoto et al., 2003). De toute manière, dans nos cas de chargement il s'est avéré que, les deux plus petites contraintes principales étant toujours négligeables en valeur absolue devant la plus grande, la contrainte de Tresca était voisine, en valeur absolue, de la plus grande contrainte principale et de la contrainte de Von Mises. Ainsi, n'importe laquelle de ces contraintes aurait conduit à des résultats similaires, même si la contrainte de Tresca est effectivement la plus pertinente dans le cas d'une hypothétique rupture en mode II.

La contrainte de Tresca maximale permet de calculer le facteur de concentration de contrainte, K_t , en faisant le rapport entre cette contrainte locale maximale (σ_{\max}) et la contrainte globale ($\bar{\sigma}$) appliquée sur l'éprouvette :

$$K_t = \sigma_{\max} / \bar{\sigma} \quad (78)$$

Lors de la rupture d'un matériau fragile, par définition, la contrainte globale appliquée atteint la valeur de la contrainte globale de rupture ($\bar{\sigma}_r$). L'hypothèse ici avancée et qui sera testée par la suite consiste à considérer que la rupture du matériau se produit lorsque la contrainte locale maximale (σ_{\max}) atteint la valeur de la résistance mécanique intrinsèque de la matrice céramique (σ_{m}). On a alors, à la rupture :

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_r \text{ et } \sigma_{\max} = \sigma_{\text{m}} \quad (79)$$

En écrivant le facteur de concentration de contrainte au moment de la rupture, on obtient donc :

$$K_t = \sigma_{\max} / \bar{\sigma} = \sigma_{\text{m}} / \bar{\sigma}_r \quad (80)$$

Cette relation nous permet enfin de calculer la contrainte de rupture relative du matériau par rapport à celle de la matrice céramique :

$$\bar{\sigma}_r / \sigma_{\text{m}} = 1 / K_t \quad (81)$$

NB : Cette méthode hypothétique de détermination de la contrainte de rupture globale du matériau, uniquement basée sur la concentration des contraintes sur les pores, est une approche totalement différente de l'approche « mécanique de la rupture » utilisée dans la Partie 3 (Boccaccini, 1998; Lajtai, 1974).

4.2.2 Étude paramétrique de la macroporosité

Maintenant que la méthode de simulation du comportement mécanique du matériau sous chargement en compression a été détaillée, nous allons expliquer comment celle-ci sera utilisée pour étudier l'influence de la modification de la structure macroporeuse sur le comportement mécanique du matériau. Pour cela, nous allons réaliser une étude paramétrique en modifiant une caractéristique géométrique de la macroporosité à chaque fois (dispersion spatiale, forme ou distribution en taille des pores), et en faisant varier la porosité sur la plus large gamme possible. Les variations simulées des propriétés macroscopiques du

matériau homogène équivalent, à savoir le module d'Young relatif et la contrainte de rupture relative, seront ensuite représentées en fonction de la porosité. Notons que des études similaires ont déjà été menées, mais :

- soit simplement en deux dimensions (Cannillo et al., 2004; Keum et al., 2005),
- soit sur des « mini-éprouvettes » contenant un nombre limité de pores répartis aléatoirement/régulièrement (Tessier-Doyen, 2003), donc sans conditions aux limites périodiques permettant de simuler un matériau « infini »,
- soit sur des morphologies de microstructures (pores ellipsoïdaux intersectés, empilements de grains sphériques intersectés, structures trabéculaires...) n'étant pas représentatives de nos BCP (Daxner et al., 2007; Roberts et al., 2000-2002).

Par ailleurs, dans aucun de ces travaux n'est mentionnée d'étude paramétrique systématique du « désordre » de la structure poreuse, qui est en revanche le principal objectif de la présente étude.

En élasticité linéaire, les contraintes sont proportionnelles aux déformations et le résultat d'un calcul est indépendant de l'échelle à laquelle il est réalisé. Si, de surcroît, on s'intéresse comme c'est le cas ici à des propriétés relatives (E/E_m , K_t), alors ni les dimensions des cubes élémentaires, ni les déformations imposées, ni le module d'Young de la matrice E_m n'ont d'influence sur les résultats. Ainsi, pour simplifier nos simulations, nous avons arbitrairement choisi de simuler une contraction verticale $Dz = 10^{-3}$ (m) sur des cubes élémentaires d'arête $a = 1$ (m) et d'attribuer au matériau un module d'Young E_m de 1000 (Pa). En revanche le coefficient de Poisson intrinsèque de la matrice peut avoir une influence sur la mise en place des contraintes ; le choix de la valeur ne peut donc pas être arbitraire. Nous avons choisi de lui assigner pour tous les matériaux simulés une valeur de 0,25 issue de la littérature correspondant au coefficient de Poisson moyen mesuré sur des phosphates de calcium denses (Ruseska et al., 2006). Or, d'après certaines sources, le coefficient de Poisson des matériaux varie avec la porosité (Roberts et al., 2000) ; dans le cas présent il pourrait donc en principe dépendre (faiblement) de la microporosité. Cependant, faire varier le coefficient de Poisson de la matrice aurait conduit à multiplier le nombre de simulations ; ces dernières étant assez lourdes en temps de calcul, il a été décidé d'utiliser une valeur fixe pour privilégier l'exploration des paramètres morphologiques.

L'étude numérique de chaque type de microstructure est constituée de plusieurs chargements virtuels en compression sur des cubes élémentaires contenant la même structure macroporeuse mais progressivement et homothétiquement réduite en volume pour simuler la variation de la porosité du matériau. En effet, dans un matériau élastique, comme cela a déjà été mentionné, les propriétés mécaniques relatives sont homothétiques ; ainsi, déformer un cube contenant des pores moins gros dans un volume de matrice identique (Figure 67b) revient au même que déformer un cube plus gros contenant des pores de même taille (Figure 67a). Physiquement, ces deux représentations sont compatibles avec une diminution de la macroporosité par réduction du nombre de pores par unité de volume.

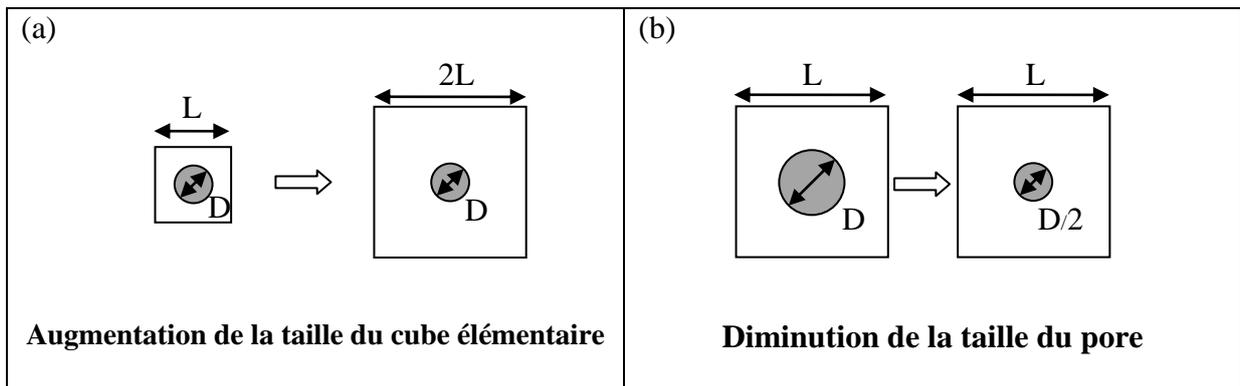


Figure 67 : Méthodes équivalentes pour simuler la réduction de la porosité d'un facteur huit.

4.3 Influence du « désordre » sur le module d'Young

Dans ce paragraphe, les variations du module d'Young relatif, E/E_m , sont étudiées pour évaluer l'effet des différentes modifications de la géométrie des macropores. L'un des objectifs est l'étude du « désordre » de la porosité pouvant, d'après ce qui a été constaté dans la Partie 3, avoir une influence sur l'évolution des propriétés avec la macroporosité. Ceci a initialement été suggéré par Wagh *et al.* (Wagh et al., 1991), mais n'a jamais été mis en évidence. Ainsi, dans un premier temps, une « référence » la plus régulière possible est calculée (pores sphériques de même taille répartis sur un réseau cubique simple). Cette référence servira alors de base de comparaison avec les autres simulations.

4.3.1 Référence : pores sphériques de même taille répartis sur un réseau cubique simple

Pour générer les microstructures de référence, une sphère seule est placée au centre du cube élémentaire, ce qui correspond, grâce aux conditions limites périodiques, à des

macropores sphériques de même taille répartis sur un réseau cubique simple tridimensionnel. La variation du module d'Young du matériau en fonction de la macroporosité est tracée sur la Figure 68.

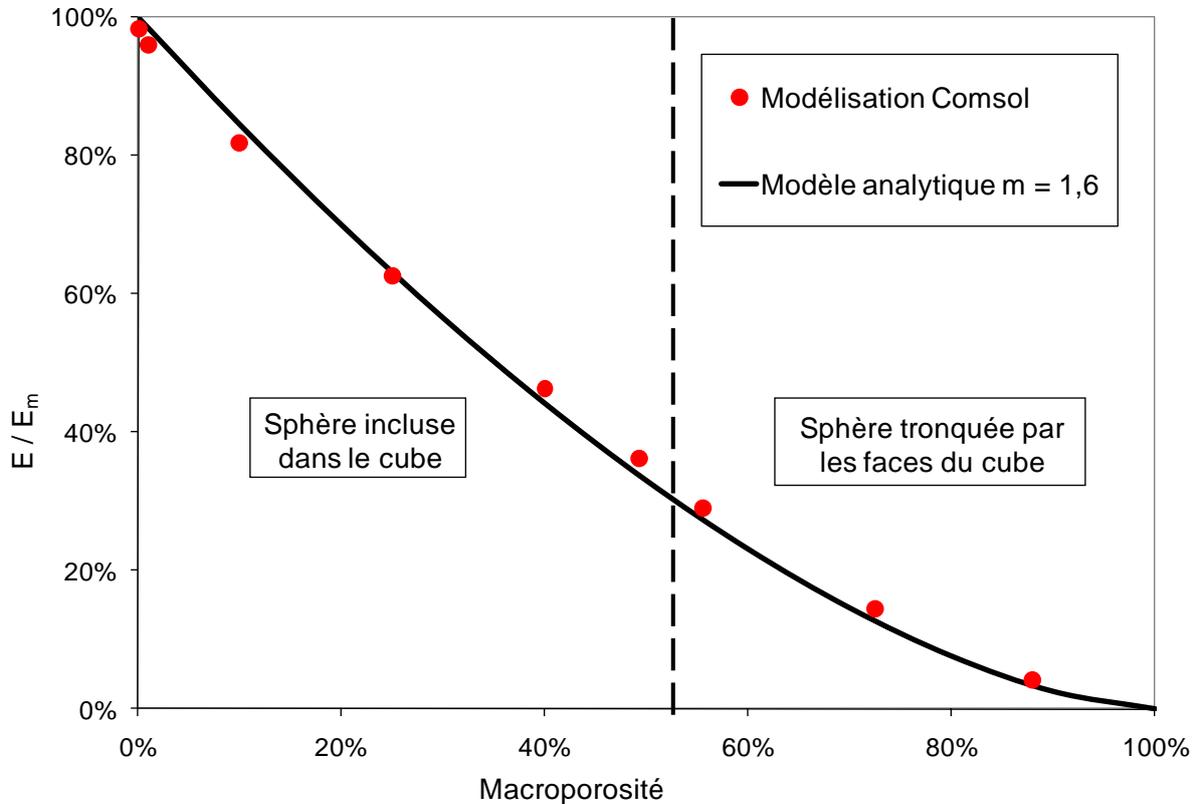


Figure 68 : Variation du module d'Young relatif d'un matériau contenant des pores sphériques de même taille répartis sur un réseau cubique simple. La courbe pleine représente la meilleure description des mesures par le modèle analytique.

Cette collection de modules d'Young simulés peut être séparée en deux séries distinctes :

- Au-dessus d'une porosité seuil de 52,4%, le diamètre de la sphère est plus grand que l'arête du cube et le pore est tronqué par les faces du cube. Avec les conditions limites périodiques, cela correspond à des interconnexions circulaires entre les pores de deux cubes adjacents. Un très léger saut de propriété, à peine discernable sur la Figure 68, se produit au passage d'une macroporosité isolée à une macroporosité interconnectée. Les implants en phosphates de calcium dont nous cherchons à déterminer le comportement mécanique étant fabriqués avec des macropores isolés, nous ne tiendrons pas compte, par la suite, des variations du comportement mécanique calculable au-delà de la limite d'interconnexion (même si du point de vue applicatif, de telles structures sont plus intéressantes pour faciliter l'ostéoconduction).

- En dessous de 52,4% de porosité, le diamètre de la sphère est inférieur à l'arête du cube élémentaire et les pores sphériques sont isolés les uns des autres. La variation du module d'Young du matériau sur cette partie du domaine de porosité peut être assez bien décrite à l'aide du modèle analytique issu du paragraphe précédent (3.3.1) pour une valeur ajustée du paramètre $m = 1,6$:

$$E = E_m \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (82)$$

Cependant, même si la courbe du modèle est proche des résultats de simulation sur toute cette gamme de porosité, sa courbure est légèrement plus douce pour les macroporosités les plus faibles puis plus prononcée pour les porosités plus importantes. Les résultats de la simulation suivent donc une évolution légèrement différente d'une loi puissance en $(1 - p_{\text{macro}})^m$. La description avec le modèle analytique étant malgré tout assez fidèle, il peut être considéré qu'en première approximation la simulation numérique et le modèle analytique donnent des formes de variations équivalentes.

Le module d'Young relatif de ce matériau est aussi déterminé par compression virtuelle de cubes élémentaires contenant un pore sphérique identique au centre de chacun des huit cubes partageant le volume élémentaire en huit parts égales (Figure 69).

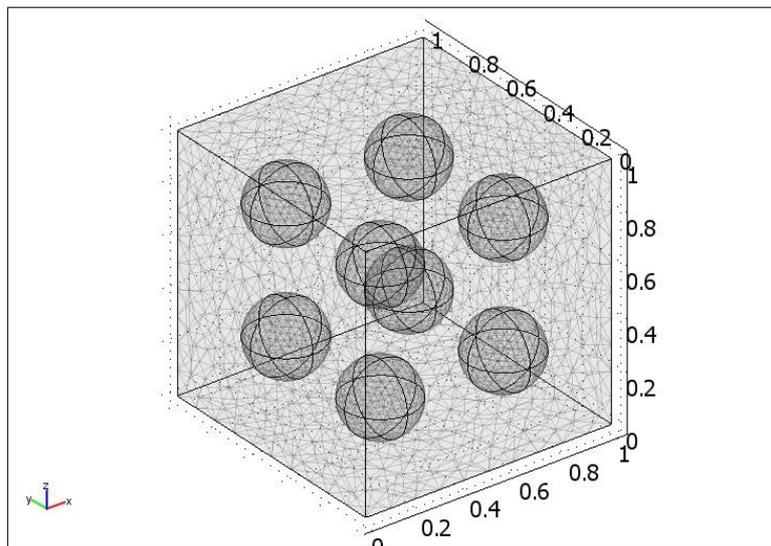


Figure 69 : Cube élémentaire contenant huit pores sphériques de même dimension répartis sur un réseau cubique simple.

À titre de comparaison, les résultats des calculs du module d'Young relatif des deux séries de simulations sont présentés sur la Figure 70.

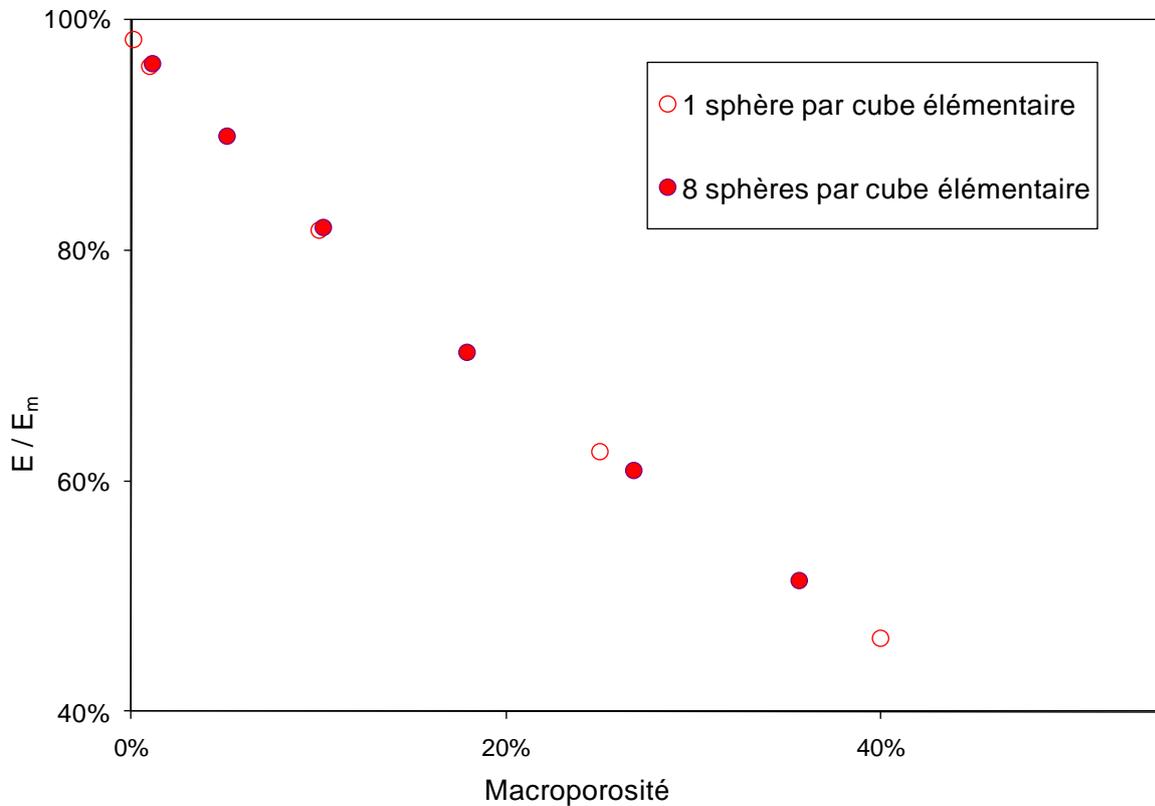


Figure 70 : Variation du module d'Young relatif d'un matériau contenant des pores sphériques répartis sur un réseau cubique simple, pour ses deux représentations.

Les modules d'Young calculés pour des cubes élémentaires contenant huit pores s'alignent quasiment parfaitement sur la variation du module d'Young calculée pour les cubes ne contenant qu'une seule sphère centrée. L'introduction de plusieurs sphères dans le cube ne perturbe donc pas le calcul du module d'Young relatif du matériau, ce qui était attendu, en raison des conditions limites périodiques. Les résultats des simulations réalisées sur les cubes élémentaires contenant un ou plusieurs pores pourront donc être comparés. La variation ainsi obtenue pour des structures régulières constituera une base de comparaison pour les microstructures poreuses qui seront simulées par la suite.

4.3.2 Influence du rapprochement des pores

La formation d'amas de macropores susceptibles de modifier le comportement mécanique du matériau a été remarquée dans la Partie 3. Il est donc intéressant d'étudier l'influence que peut avoir la formation de ces amas sur les propriétés mécaniques en général et sur le module d'Young en particulier. La série de simulations suivante a ainsi pour but d'essayer de quantifier l'impact du rapprochement des pores les uns des autres (caractéristique de la formation d'amas) sur le module d'Young. Partant de la référence de huit pores sphériques de même taille répartis sur un réseau cubique simple (Figure 69), les mêmes pores sont progressivement rapprochés les uns des autres vers le centre du cube (Figure 71).

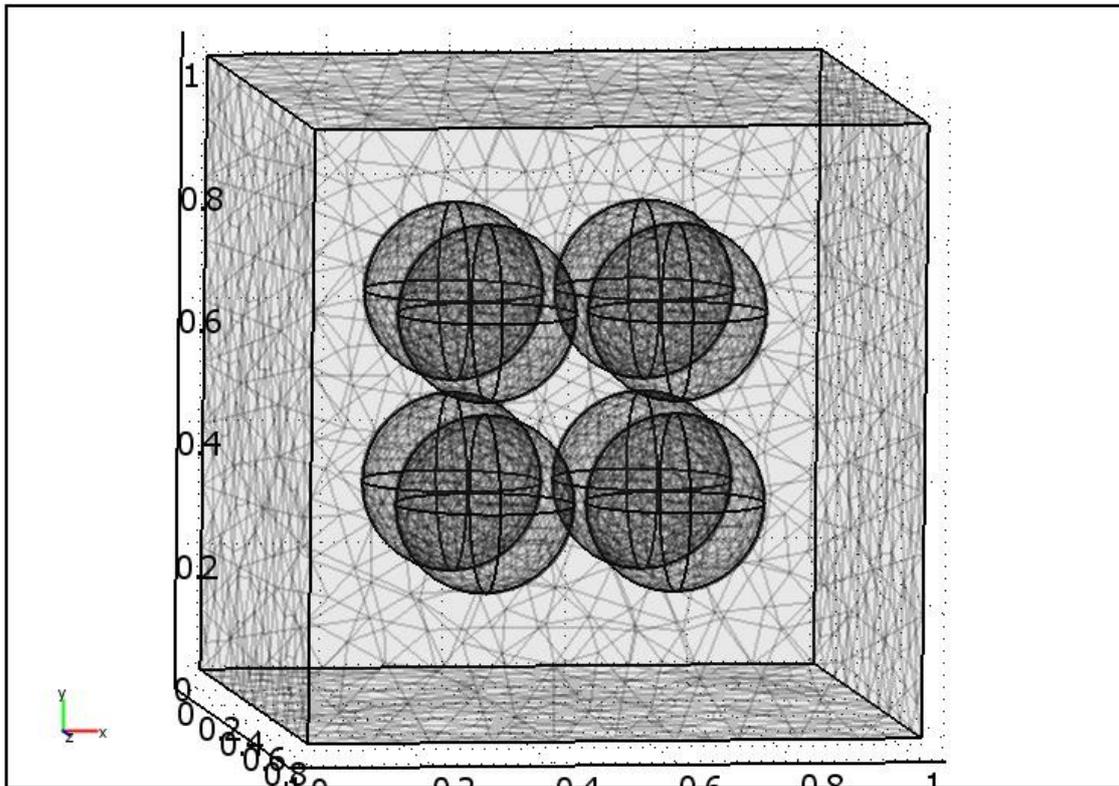


Figure 71 : Exemple de matériau contenant des macropores sphériques de même taille rapprochés les uns des autres.

Huit macropores sphériques de même dimension (respectivement 0,145 et 0,2 de rayon relatif par rapport au côté $a = 1$ du cube, ce qui correspond à des macroporosités de 10,2% et 26,8%) sont rapprochés progressivement par translation progressive de tous les pores vers le centre du cube. Le module d'Young relatif du matériau est tracé sur la Figure 72 en fonction de l'écartement relatif L/r (avec L la distance entre les centres de deux pores voisins et r le rayon du pore).

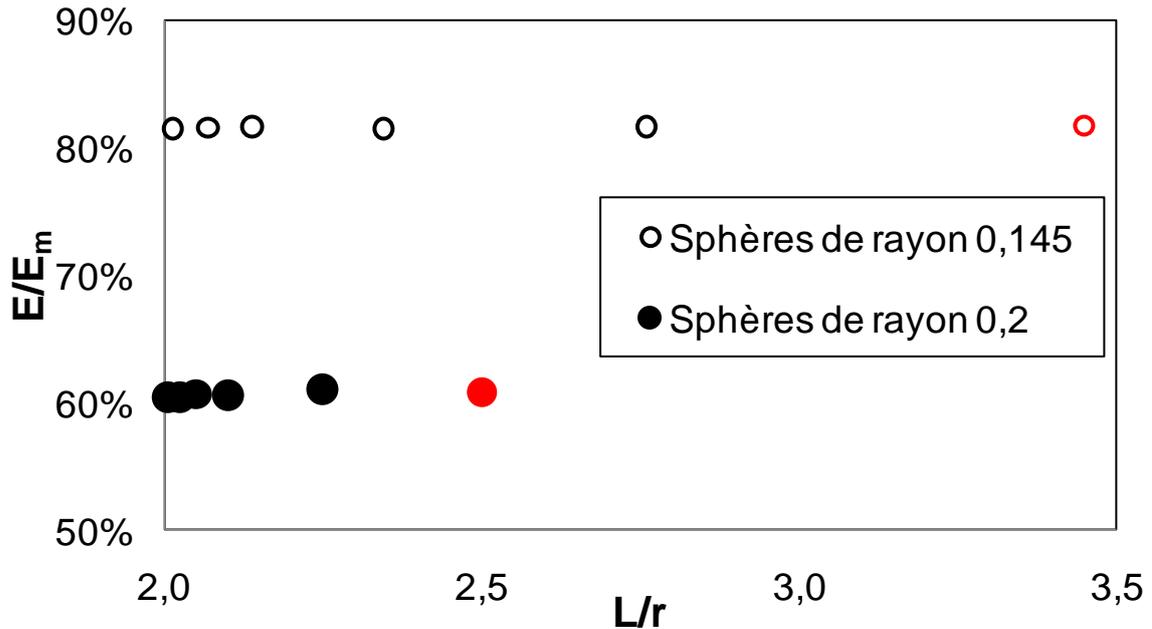


Figure 72 : Module d'Young relatif en fonction de la distance relative entre les pores par rapport à leur rayon. En rouge les dispersions de référence (réseau cubique simple).

Les pores sphériques de chacune des deux architectures sont rapprochés progressivement depuis leur position initiale sur le réseau cubique simple (points en rouge) jusqu'à ce que les pores soient quasiment en contact les uns des autres (contact qui aurait lieu pour $L/r = 2$). Dans les deux cas, le module d'Young relatif du matériau est quasiment constant quel que soit l'écartement entre les pores. La formation d'amas de macropores n'a donc que très peu d'influence sur le module d'Young du matériau ; seule semble compter la fraction volumique occupée par les pores.

4.3.3 Influence de la dispersion spatiale des pores

Cette série de simulations a pour but d'évaluer la modification du comportement mécanique du matériau apportée par un positionnement aléatoire des pores dans le cube élémentaire par rapport à un positionnement ordonné comme dans le cas de référence. Huit positions aléatoires dans le cube sont générées grâce à un programme informatique de manière à ce que les pores de la taille choisie ne puissent ni se chevaucher ni couper les faces du cube, d'une part afin de simuler des macropores isolés et, d'autre part, afin de pouvoir appliquer les conditions limites périodiques. Un exemple de ces tirages aléatoires est sélectionné pour avoir une porosité de départ assez importante (13,7%) ; huit sphères de volume identique (de diamètre 0,320) sont centrées sur ces positions dans le cube (Figure 73).

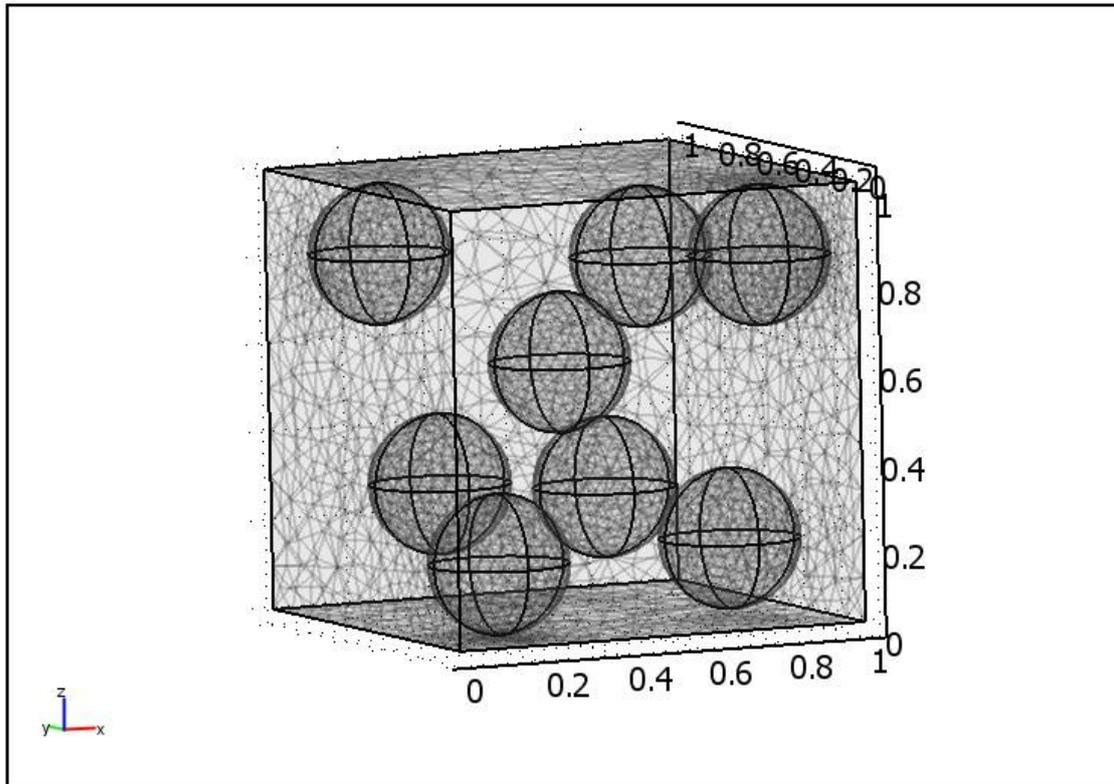


Figure 73 : Maillage du cube élémentaire contenant huit pores sphériques de même taille (diamètre 0,320) répartis aléatoirement dans l'espace.

Des chargements virtuels sont ensuite appliqués à cette structure désordonnée en réduisant progressivement le rayon des sphères incluses pour faire varier la porosité du matériau. La variation du module d'Young relatif d'un matériau contenant cette structure macroporeuse aléatoire en positions est tracée sur la Figure 74 en fonction de la porosité. Les points correspondant à la variation du module d'Young relatif de la référence sont ajoutés sur le même graphique. Les courbes du modèle analytique décrivant au mieux ces variations sont elles aussi tracées. Une bonne description des variations du module d'Young de la structure contenant huit pores sphériques de même taille répartis aléatoirement dans le cube élémentaire est obtenue avec le même modèle analytique que pour les sphères réparties de manière homogène mais pour une valeur du paramètre $m = 2,05$. La plage de variation de la porosité étudiée dans ce cas est courte et ne comporte que des valeurs faibles de macroporosité (de 0 à 13,7% seulement).

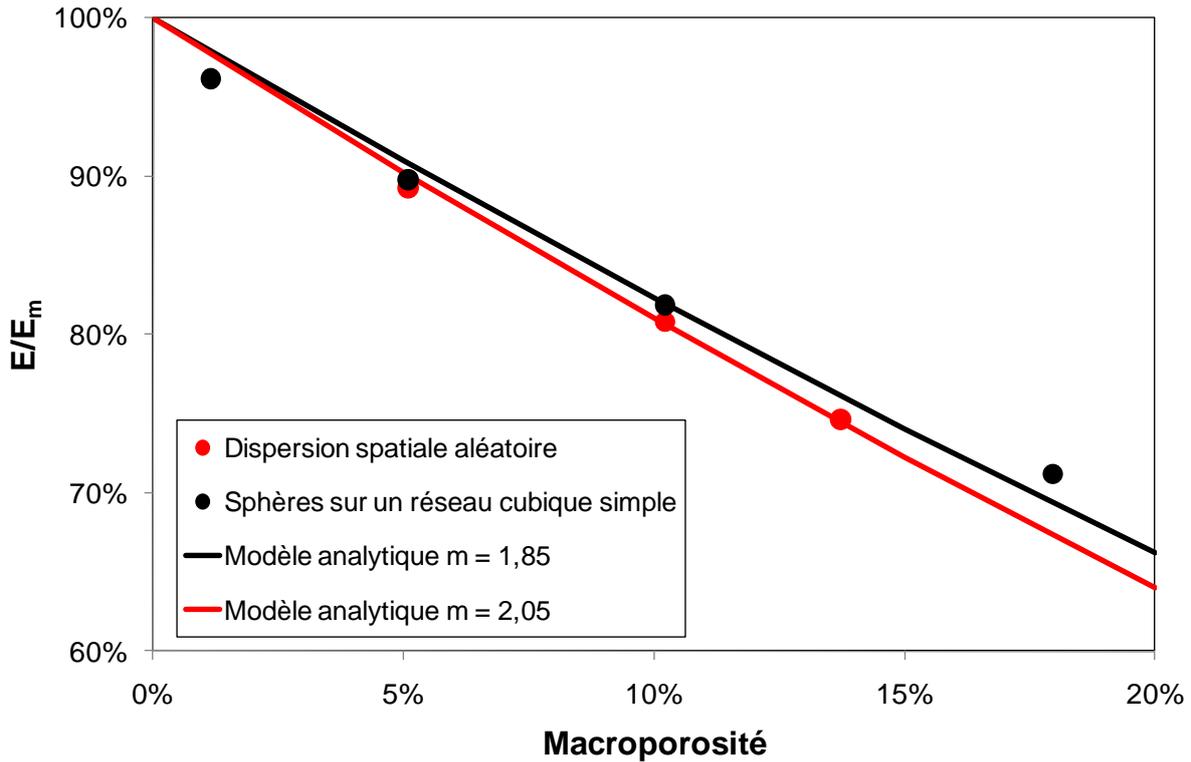


Figure 74 : Variation du module d'Young en fonction de la macroporosité pour un cube élémentaire contenant huit pores sphériques de même taille dispersés aléatoirement.

Par ailleurs, aux faibles macroporosités, le module d'Young simulé du matériau diminue plus rapidement avec la porosité que celui décrit par le modèle analytique. Par conséquent, sur la plage 0 à 20% de porosité, le module d'Young du matériau de référence (huit pores sphériques répartis sur un réseau cubique simple) est mieux décrit par le modèle pour une valeur ajustée de $m = 1,85$ plutôt que pour $m = 1,6$ (valeur ajustée pour une plus large gamme de macroporosité, cf. paragraphe 4.3.1). Quoi qu'il en soit, l'introduction de désordre sous la forme d'une dispersion spatiale des pores entraîne une diminution légèrement plus rapide du module d'Young en fonction de la macroporosité. Cette diminution plus rapide peut se traduire par une augmentation de l'ordre de 11% du paramètre m du modèle analytique utilisé pour décrire les résultats (il passe de 1,85 à 2,05 sur la plage de 0 à 20% de macroporosité).

4.3.4 Influence de la distribution en taille des pores

Dans cette série de simulations, les positions des huit pores sphériques de la série de référence, répartis dans le volume du cube élémentaire sur un réseau cubique simple, sont conservées (Figure 75).

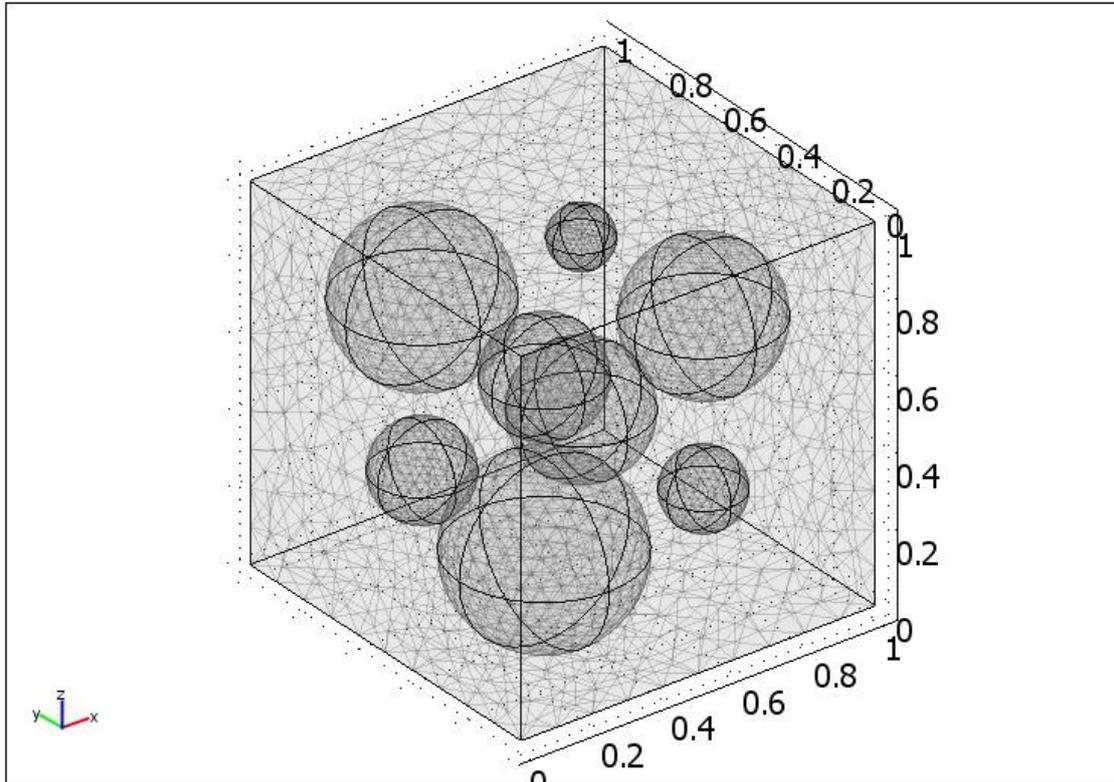


Figure 75 : Maillage du cube élémentaire contenant huit pores sphériques de différentes tailles répartis sur les positions d'un réseau cubique simple.

Les pores sphériques de taille unique sont cette fois-ci remplacés par huit macropores dont le diamètre relatif est compris entre 0,08 et 0,24, celui du plus gros pore étant ainsi trois fois celui du plus petit, comme pour les grains de naphthalène du matériau réel qui sont tamisés entre 200 et 600 μm . Les pores sont ensuite placés sur les huit positions réparties de manière homogène dans le cube élémentaire dans plusieurs configurations différentes de manière à générer des structures variées. La porosité de toutes ces structures est identique et vaut 18,1%.

L'introduction de macropores de tailles différentes ajoute un certain désordre à la structure par rapport à une dispersion homogène de sphères identiques. Le module d'Young relatif de chacune de ces différentes structures est calculé et placé sur la Figure 76. Ces modules d'Young relatifs varient entre 72% pour les structures dans lesquels les pores sont répartis de la manière la plus homogène (les gros pores espacés le plus possible les uns des autres) et 68% pour les structures rassemblant les quatre plus gros pores dans le même plan horizontal (le cube étant, rappelons-le, chargé verticalement). Deux variations du module d'Young, calculées à l'aide du modèle analytique, sont rajoutées sur la Figure 76. Elles

correspondent aux deux valeurs du paramètre m (1,6 et 1,95) qui permettent d'encadrer les variations simulées pour les différentes configurations. À titre de comparaison, le point le plus proche correspondant à la répartition de référence est également représenté (en violet).

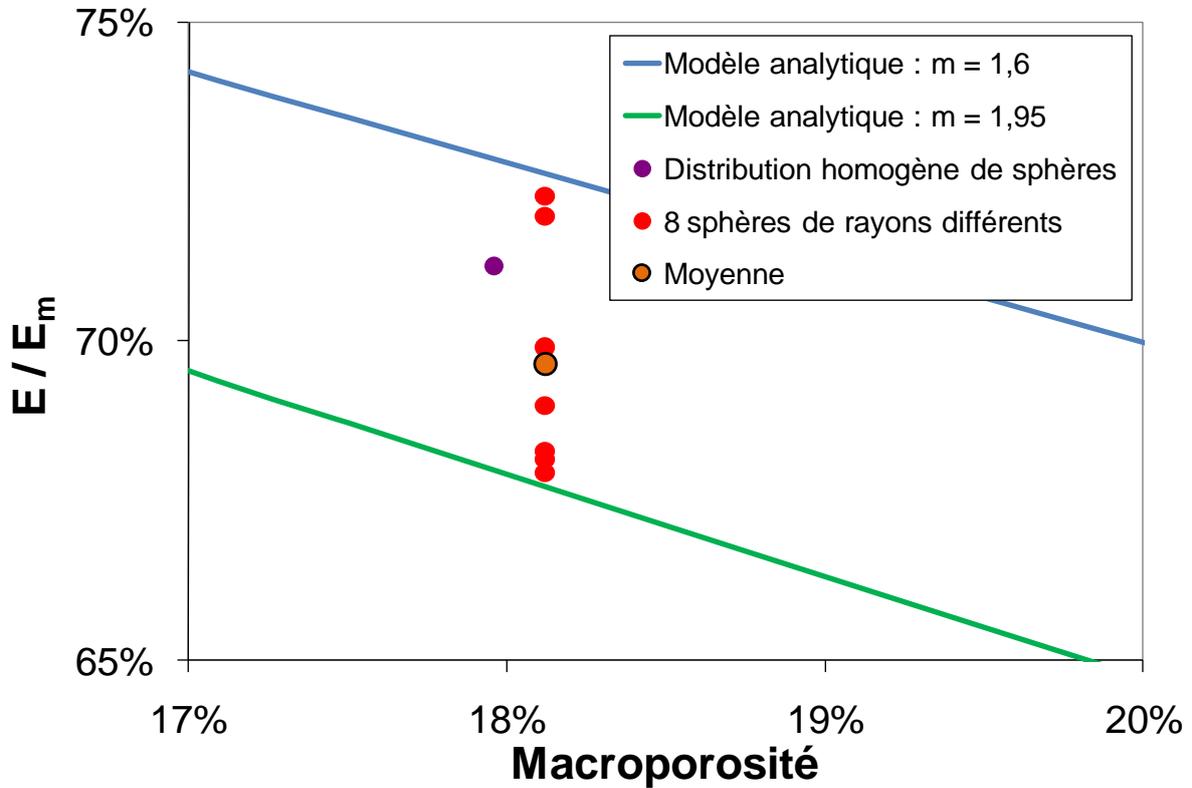


Figure 76 : Variation du module d'Young relatif en fonction de la macroporosité.

Si l'on suppose que l'on peut assimiler un matériau réel à un matériau qui contiendrait toutes ces différentes dispersions de pores dans des zones différentes, le module d'Young relatif d'un tel matériau pourrait avoir une valeur proche de la moyenne des différentes contributions (point orange représenté sur la Figure 76). Cette valeur est très légèrement inférieure au module relatif du matériau de référence. La contribution d'une distribution en taille des pores au paramètre m est cependant assez faible. En résumé, l'introduction de ce type de « désordre » dans une structure poreuse, constituée de pores sphériques, n'a que peu d'influence sur la variation du module d'Young avec la macroporosité (modification de quelques pourcents du paramètre m).

4.3.5 Structures aléatoires à pores sphériques

Maintenant que nous avons déterminé l'influence de la dispersion spatiale et de la distribution en taille des pores sphériques sur l'élasticité du matériau et en particulier sur la valeur du paramètre m permettant la meilleure description des résultats de simulation par le modèle analytique, nous allons combiner ces deux types de « désordre » dans une même structure et en étudier les effets produits sur le module d'Young. Pour décrire au mieux ce type de microstructure, des cubes élémentaires contenant huit pores sphériques de rayons aléatoires et dispersés aléatoirement sont générés et simulés en compression. Les résultats de ces essais sont tracés sur la Figure 77. La variation du module d'Young en fonction de la macroporosité peut être bien décrite à l'aide du modèle analytique pour une valeur de paramètre $m = 1,85$ supérieure à celle de la référence pour une distribution homogène de sphères de même taille ($m = 1,6$) sur une plage de 0 à 40% de porosité.

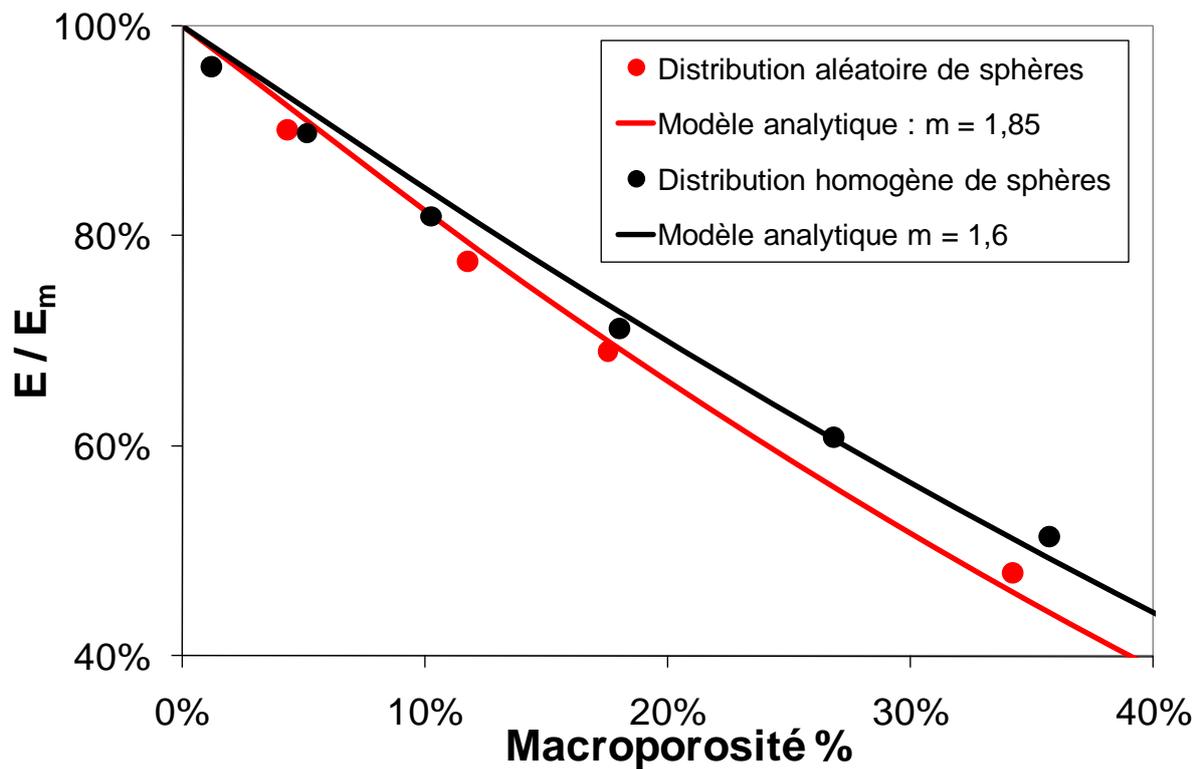


Figure 77 : Variation du module d'Young relatif en fonction de la macroporosité pour différentes structures.

Entre le matériau de référence et le matériau avec une structure poreuse aléatoire, le paramètre m est augmenté de 16% ($1,85/1,6 = 116\%$), soit à peu près la somme des contributions à l'augmentation de m de la distribution en taille des pores (quelques pourcents) et de leur dispersion (environ 11%).

Nous ferons donc l'hypothèse que l'ajout de la contribution de chaque type de désordre au paramètre m donnera une bonne approximation du paramètre m d'une structure combinant plusieurs de ces désordres.

4.3.6 Influence de la forme des pores

Par rapport à un matériau contenant des macropores sphériques, une seconde forme de « tortuosité » de la structure (dont dépend en principe le paramètre m du modèle analytique (Wagh et al., 1991)) peut être introduite en modifiant la forme des pores. Des pores cubiques et ellipsoïdaux, répartis de manière homogène, sont ici introduits dans la structure en remplacement des pores sphériques. Ces formes assez simples sont, en première approximation, plus représentatives des formes plus ou moins aplaties et/ou anguleuses des macropores réels générés par les particules de naphthalène (voir paragraphe 2.2.1). Les cubes sont orientés de deux manières différentes, soit dans la même direction que le cube élémentaire (à gauche sur la Figure 78) soit dressés avec une grande diagonale du pore dirigée selon la verticale (à droite sur la Figure 78).

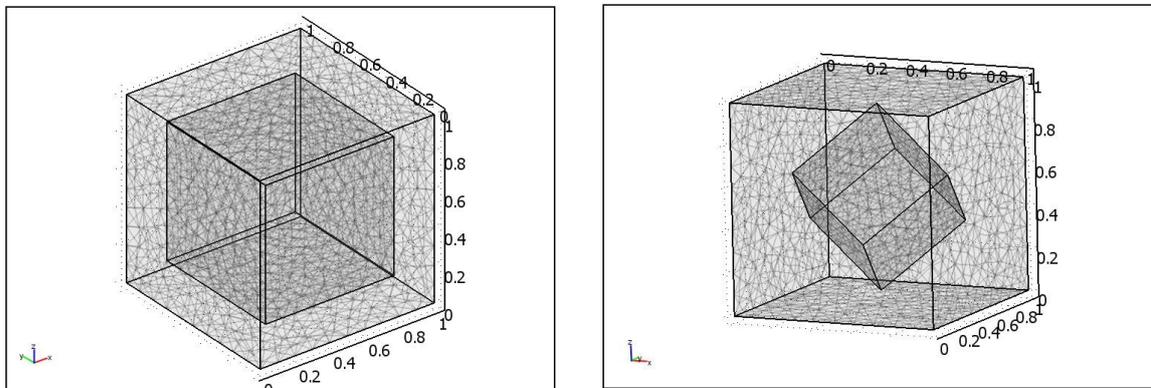


Figure 78 : Maillages d'un cube élémentaire contenant un pore cubique à plat (à gauche) ou un pore cubique dressé sur la pointe (à droite).

Les ellipsoïdes sont quant à eux aplaties dans le plan perpendiculaire à la direction d'application de la contrainte globale : afin de générer une forte anisotropie, le petit diamètre, vertical, est égal au cinquième des deux grands diamètres horizontaux (Figure 79).

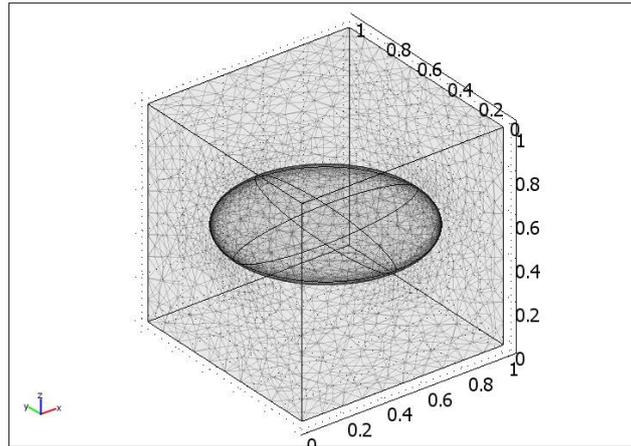


Figure 79 : Maillage d'un cube élémentaire contenant un pore ellipsoïdal dans le plan horizontal.

Les variations du module d'Young de ces différentes structures en fonction de la macroporosité sont tracées sur la Figure 80. Les courbes du modèle analytique, permettant la meilleure description de chacune des variations sur la plage de porosité de 0 à 20%, sont également représentées à titre de comparaison. La même valeur du paramètre $m = 1,85$ peut être utilisée pour décrire la variation du module d'Young d'un matériau contenant des pores sphériques ou cubiques à plat.

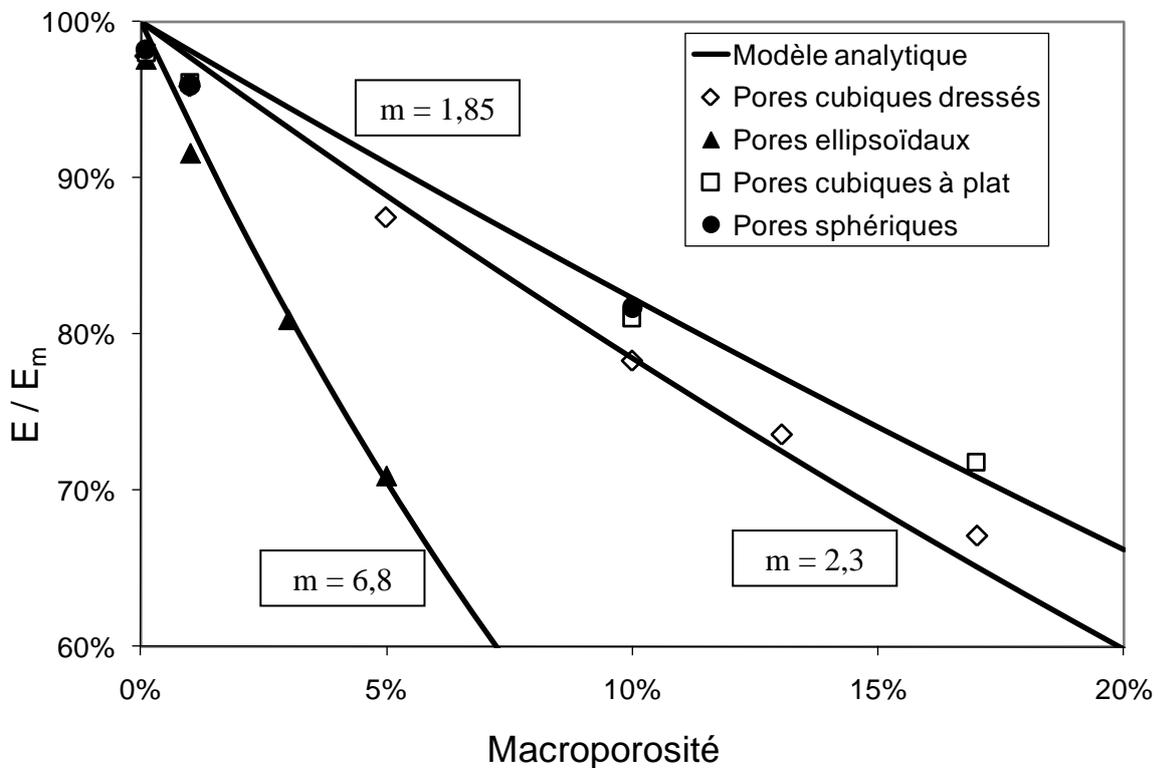


Figure 80 : Variation du module d'Young relatif en fonction de la macroporosité pour différentes formes de pores.

Les variations du module d'Young du matériau contenant des cubes dressés ou des pores ellipsoïdaux sont quant à elles toujours bien décrites avec le même modèle mais pour des valeurs de paramètre m plus importantes, respectivement 2,3 et 6,8. Le paramètre m est donc augmenté de 24% dans le cas des cubes dressés et de 268% dans le cas des pores ellipsoïdaux. Cette très forte augmentation du paramètre m dans le cas des pores ellipsoïdaux s'explique par une réduction très rapide de la surface portante minimale du matériau lorsque la taille du pore augmente, surface portante qui s'annule peu au-delà de 20% de macroporosité. Il convient donc de noter qu'en principe le modèle analytique n'est pas adapté pour décrire la variation du module d'Young de cette structure poreuse, puisque l'équation ne s'annule que pour $p = 100\%$; la valeur du paramètre m n'a pas de sens physique dans ce cas. Néanmoins, nous retiendrons que ces pores anisotropes, qui réduisent plus rapidement la surface portante du matériau avec la porosité lorsqu'ils sont orthogonaux à la contrainte appliquée, sont plus pénalisants que les pores de forme isotrope et devront donc être évités pour concevoir des structures macroporeuses optimisées.

Ces dernières constatations attirent notre attention sur le fait que l'effet de la réduction du module d'Young en fonction de la surface portante mérite d'être étudié.

4.3.7 Structures aléatoires à pores cubiques

Huit pores cubiques dressés sur un coin sont maintenant placés sur les mêmes positions que pour les structures contenant huit pores sphériques aléatoirement répartis du paragraphe 4.3.5. Les longueurs des arêtes respectives des cubes sont choisies de manière à conserver les mêmes proportions volumiques entre eux que dans la structure contenant huit pores sphériques. La structure poreuse ainsi construite est représentée sur la Figure 81. Elle est la meilleure approximation simple que nous ayons simulée de nos matériaux réels dont la macroporosité est générée par l'élimination de particules de naphthalène non-sphériques, de différentes tailles et réparties aléatoirement dans le matériau.

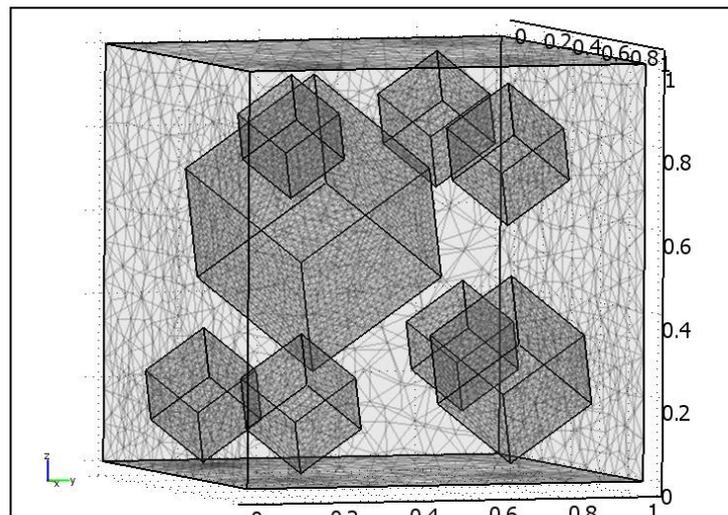


Figure 81 : Maillage du cube élémentaire contenant huit pores cubiques dressés de différentes tailles répartis sur les positions aléatoires.

Les modules d'Young relatifs de cette structure et des structures semblables dont seule la porosité est réduite par une même diminution homothétique de la taille de chacun des pores sont placés sur la Figure 82 (points verts) en fonction de la porosité. Sont ajoutés sur ce graphique les points correspondant au module d'Young relatif de la structure de référence contenant huit pores sphériques de même taille sur les positions d'un réseau cubique simple (points noirs) et les courbes indicatives représentant la variation du module d'Young relatif calculée par le modèle analytique pour des valeurs du paramètre $m = 1,85$ (la meilleure description des points noirs sur la plage 0 à 20% de porosité) et $m = 2,5$ (la meilleure description des points verts sur la plage 0 à 20 %).

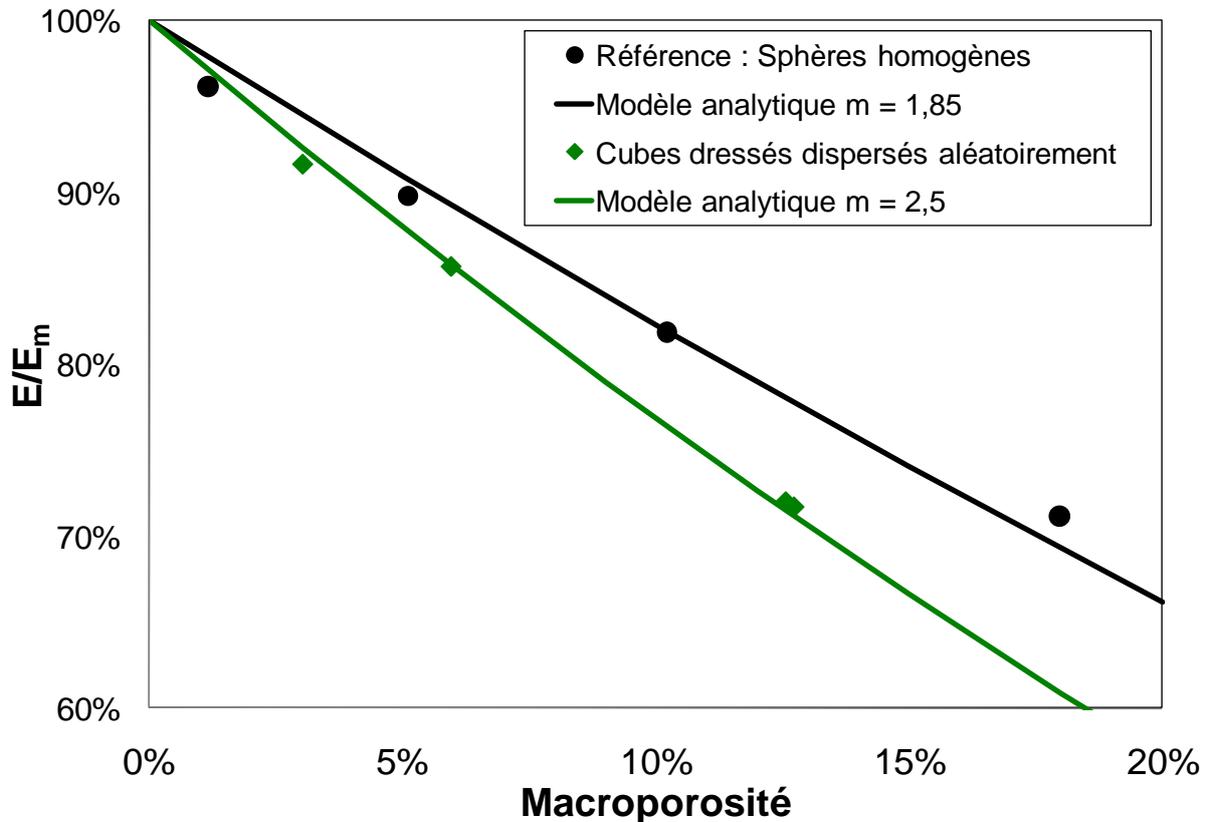


Figure 82 : Variation du module d'Young relatif en fonction de la macroporosité pour différentes structures

Entre le matériau de référence et le matériau avec une structure poreuse aléatoire, le paramètre m est augmenté de 35% ($2,5/1,85 = 135\%$), soit à peu près la somme des contributions à l'augmentation de m de la distribution en taille des pores (quelques pourcents), de leur dispersion (environ 11%) et du passage d'une forme de pore sphérique à une forme cubique (environ 24%).

Ces résultats semblent confirmer que la contribution de chacune des modifications de la structure poreuse (ajouts de désordre) sur son comportement élastique est simplement cumulative. De plus, la valeur du paramètre $m = 2,5$ permettant la meilleure description du comportement élastique de cette structure simulée (proche de celle de nos matériaux réels) est de l'ordre de celle mesurée sur les éprouvettes d'essais de flexion contenant des pores générés à partir de particules de naphthalène aléatoirement réparties dans le matériau.

4.3.8 Propriétés mécaniques en fonction de la surface portante minimale

Une approche intéressante permettant de décrire la décroissance des propriétés mécaniques des matériaux avec la porosité est celle proposée par Rice (voir paragraphe 1.4.2.2). D'après lui, seule la section solide minimale du matériau (« Minimum Solid Area » en anglais, ou MSA), ou section portante minimale, conditionne la variation relative du module d'Young avec la porosité (Rice, 1996) :

$$\frac{E}{E_m} = \text{MSA} \quad (83)$$

Étant données les observations du paragraphe 4.3.6 concernant les pores ellipsoïdaux, qui réduisent rapidement la surface portante minimale et le module d'Young, il est intéressant de comparer les résultats de nos simulations numériques avec l'approche de Rice. Les variations du module d'Young simulées pour différentes formes de pores sont tracées en fonction de la valeur de 1-MSA sur la Figure 83, pour conserver une représentation décroissante, ainsi que la droite correspondant au modèle de Rice.

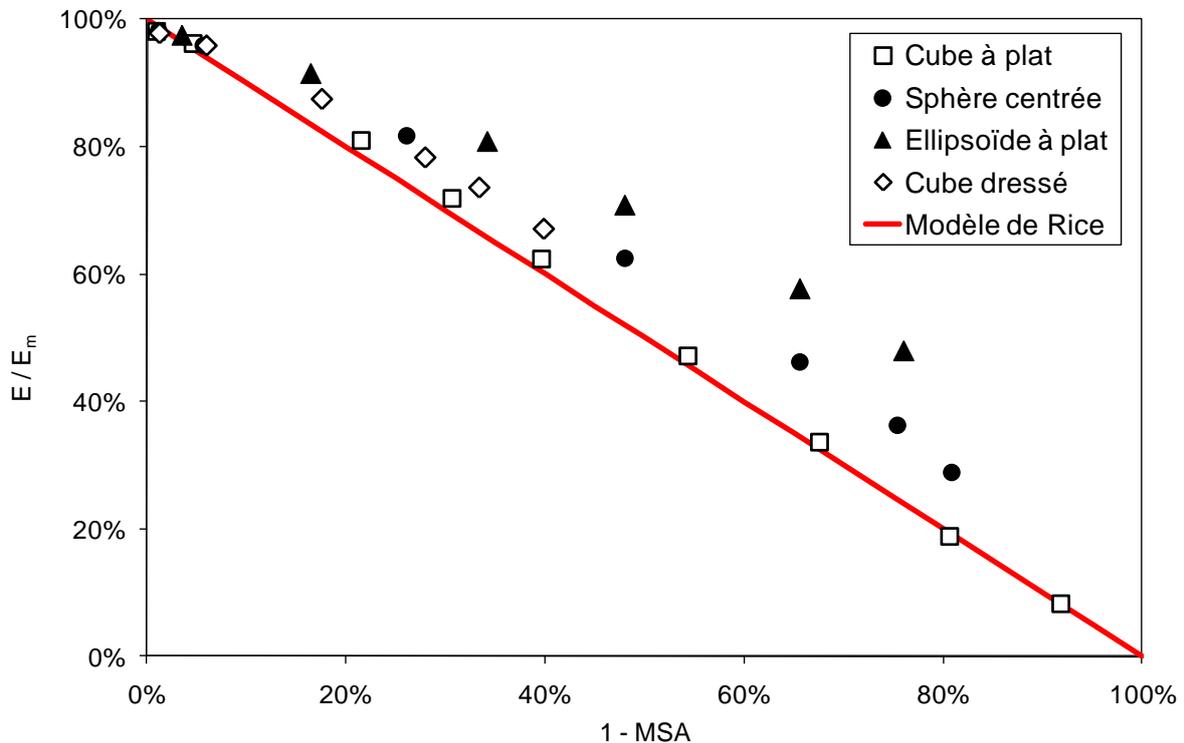


Figure 83 : Variation du module d'Young du matériau en fonction de la surface portante minimale pour différentes formes de pores.

À part pour les matériaux contenant des pores cubiques à plat, les variations du module d'Young en fonction de la surface portante minimale ne peuvent pas être décrites par le modèle proposé par Rice ; le module d'Young du matériau n'est donc pas directement proportionnel à la surface portante minimale. Afin de déterminer si, malgré tout, le comportement mécanique du matériau est affecté par la modification de sa surface portante minimale indépendamment de la porosité, le module d'Young simulé des matériaux contenant les différentes distributions spatiales des pores sphériques de tailles variables (avec une macroporosité identique, cf. données du paragraphe 4.3.4) est tracé sur la Figure 84 en fonction du paramètre 1-MSA.

Les matériaux simulés dans cette série présentent tous la même porosité mais des surfaces portantes minimales qui peuvent beaucoup varier d'une distribution à l'autre (sur une plage de près de 20%). Le module d'Young varie assez peu (de quelques pourcents) en fonction de la surface portante minimale mais sa représentation sous forme d'un nuage de points en fonction de 1-MSA indique qu'il n'y a pas de relation directe entre les deux grandeurs.

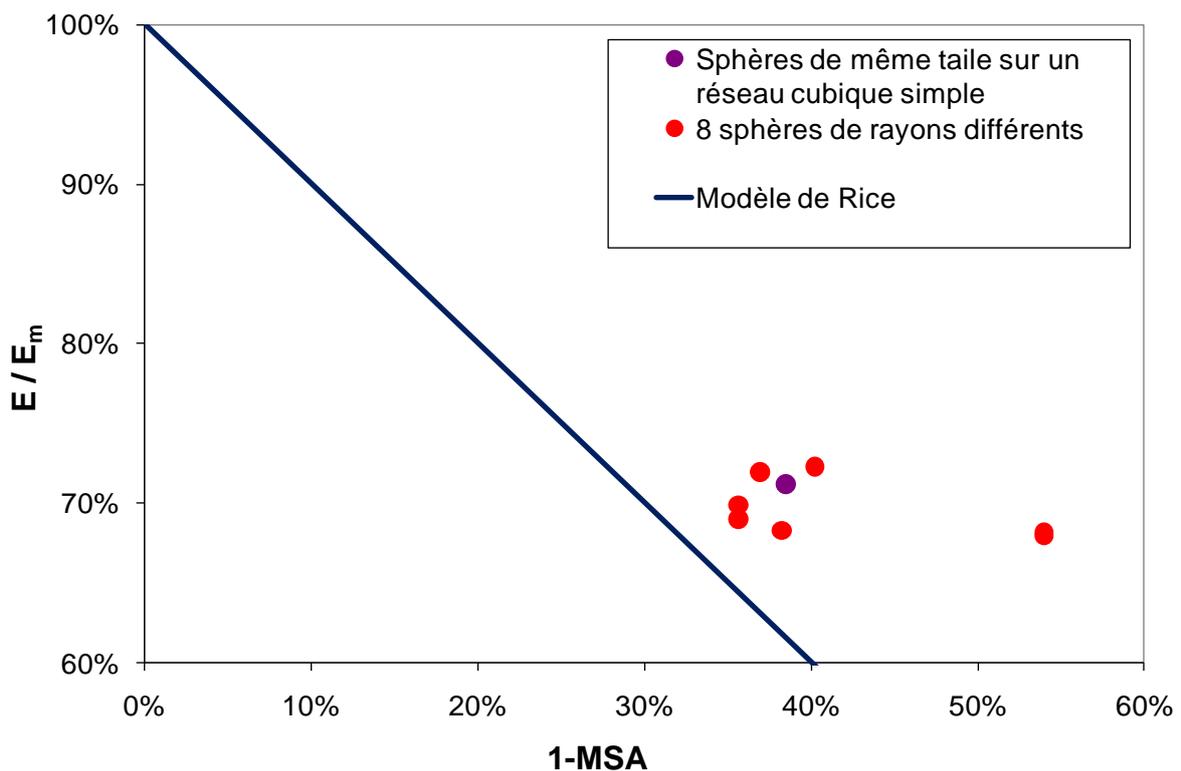


Figure 84 : Variation du module d'Young du matériau en fonction de la surface portante minimale pour différentes formes de pores.

Cependant, ces observations confirment que la mesure de la porosité seule ne suffit pas non plus à déterminer totalement la variation des propriétés mécaniques d'un matériau et qu'il faudra aussi tenir compte de la dispersion et de la distribution en taille des pores dans les matériaux dont la structure est « désordonnée ».

4.3.9 Conclusions

Un outil de simulation numérique a été utilisé pour simuler la réponse élastique de matériaux présentant des architectures macroporeuses diverses. La variation du module d'Young en fonction de la macroporosité présente une forme peu différente de celle prévue par le modèle analytique précédemment validé.

L'outil numérique a ensuite été utilisé pour déterminer plus précisément l'influence des différents types de désordre de la structure (forme, distribution en taille et dispersion des pores) sur la déformation globale des matériaux simulés. La contribution de chacune de ces modifications sur la valeur du paramètre m du modèle ont été calculées et il a été montré que le simple cumul des contributions de la distribution en taille des pores (augmentation de m de l'ordre de 10%), de leur distribution aléatoire dans l'éprouvette (augmentation de m de quelques pourcents) et du passage d'une forme sphérique peu contraignante à une forme cubique qui concentre plus les contraintes sur ses arêtes (augmentation de m de l'ordre de 24%) permet d'obtenir une bonne description des résultats des simulations sur un matériau contenant ces trois formes de désordre.

Les matériaux testés mécaniquement dans la Partie 3, fabriqués à partir de particules de naphthalène sublimées, contiennent des macropores de différentes tailles dispersés de manière hétérogène et dont la forme est anguleuse plutôt que sphérique. La meilleure approximation de cette structure réelle par la simulation numérique consiste dans notre cas à placer des pores cubiques dressés de différentes tailles sur des positions aléatoires dans le cube élémentaire. La variation du module d'Young relatif calculée pour ce type de structure est bien décrite par le modèle analytique pour la même valeur de $m = 2,5$ que pour décrire la variation du module relatif des matériaux réels testés dans la Partie 3. Ce résultat nous permet ainsi de valider la simulation numérique comme une bonne première approximation du comportement élastique du matériau en fonction de sa structure poreuse.

4.4 Influence du « désordre » sur les concentrations de contrainte

Pour rappel, les macropores provoquent des concentrations de contraintes locales. En conséquence, l'hypothèse avancée consiste à admettre que la rupture du matériau se produit lorsque la contrainte maximale au voisinage des pores atteint la contrainte à la rupture « intrinsèque » de la matrice céramique. Comme cela a été expliqué au paragraphe 4.2.1, la contrainte de rupture supposée du matériau ($\bar{\sigma}_r$), exprimée de manière relative par rapport à celle de la matrice céramique microporeuse (σ_{m}) est évaluée à partir des calculs de la contrainte de Tresca maximale atteinte localement (σ_{max}) et de la contrainte globale appliquée sur le cube ($\bar{\sigma}$), selon la formule :

$$\frac{\bar{\sigma}_r}{\sigma_{\text{m}}} = \frac{\bar{\sigma}}{\sigma_{\text{max}}} = \frac{1}{K_t} \quad (84)$$

avec K_t le facteur de concentration de contrainte maximum dans le cube élémentaire.

4.4.1 Référence : pores sphériques de même taille répartis sur un réseau cubique simple

À titre de comparaison avec les résultats de simulation numérique qui suivront, la formule suivante décrit, pour un pore sphérique dans un milieu infini sous chargement uniaxial, la diminution de la contrainte parallèle au chargement à mesure que l'on s'éloigne du pore (Goodier, 1933) :

$$\sigma(x/r) = \bar{\sigma} \left\{ \left[\frac{4-5\nu}{2(7-5\nu)} \right] (x/r)^3 + \left[\frac{9}{2(7-5\nu)} \right] (x/r)^5 + 1 \right\} \quad (85)$$

avec $\bar{\sigma}$ la contrainte nominale appliquée à l'infini équivalente dans notre cas à la contrainte globale appliquée à l'éprouvette. Cette variation est exprimée en fonction de la distance x depuis le centre d'un pore de rayon r . Elle est représentée sur la Figure 85 en fonction de la distance relative x/r pour $\nu = 0,25$, le coefficient de Poisson choisi pour les simulations.

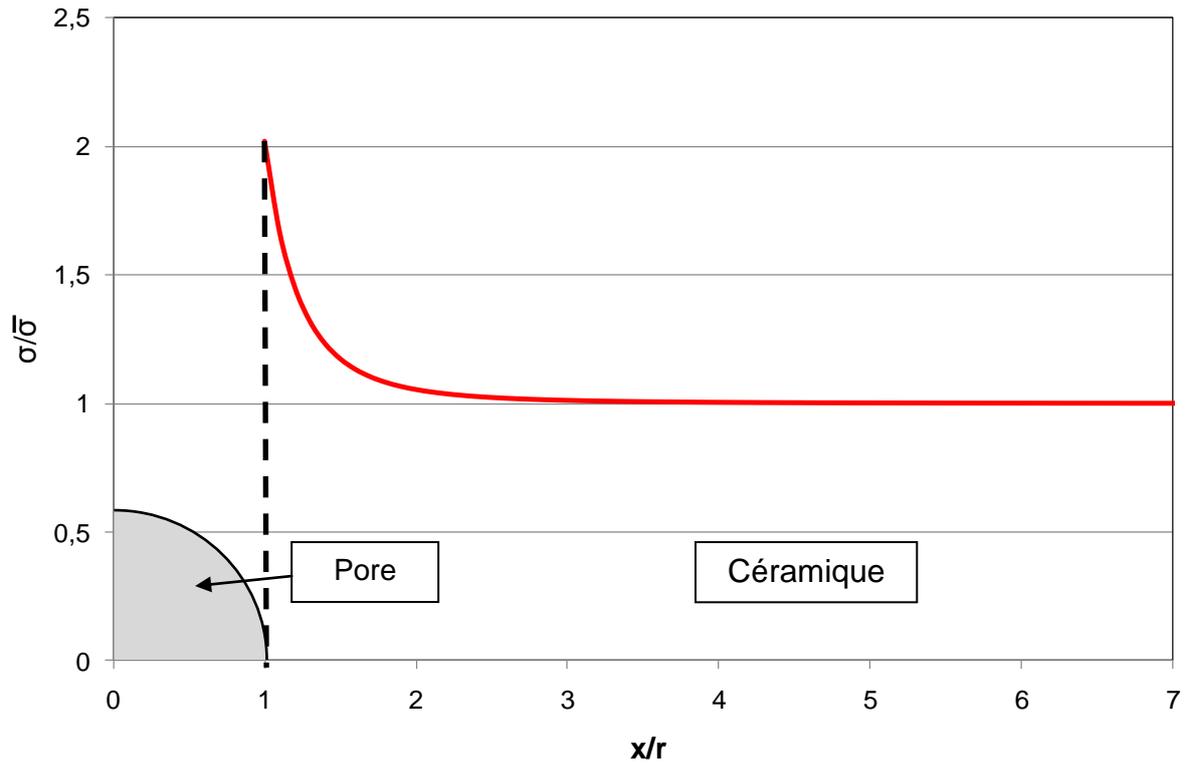


Figure 85 : Variation théorique de la contrainte verticale relative en fonction de la distance relative au centre du pore.

Le facteur de concentration de contrainte K_t , correspond au maximum de la courbe de la Figure 85. Pour un pore sphérique isolé dans une matrice infinie, K_t vaut environ deux. La différence de contrainte par rapport à la contrainte nominale, ou « surcontrainte » $\sigma - \bar{\sigma}$, diminue ensuite progressivement à mesure que l'on s'éloigne du pore et devient négligeable au-delà d'environ deux rayons de distance. On a alors $\sigma/\bar{\sigma} = 1$, c'est-à-dire $\sigma - \bar{\sigma} = 0$.

Par ailleurs, la variation simulée de la quantité $1/K_t$ (que l'on suppose dans un premier temps égale à la contrainte de rupture relative) est tracée sur la Figure 86 en fonction de la macroporosité pour un matériau contenant des pores sphériques positionnés sur un réseau cubique simple (un pore par cube élémentaire).

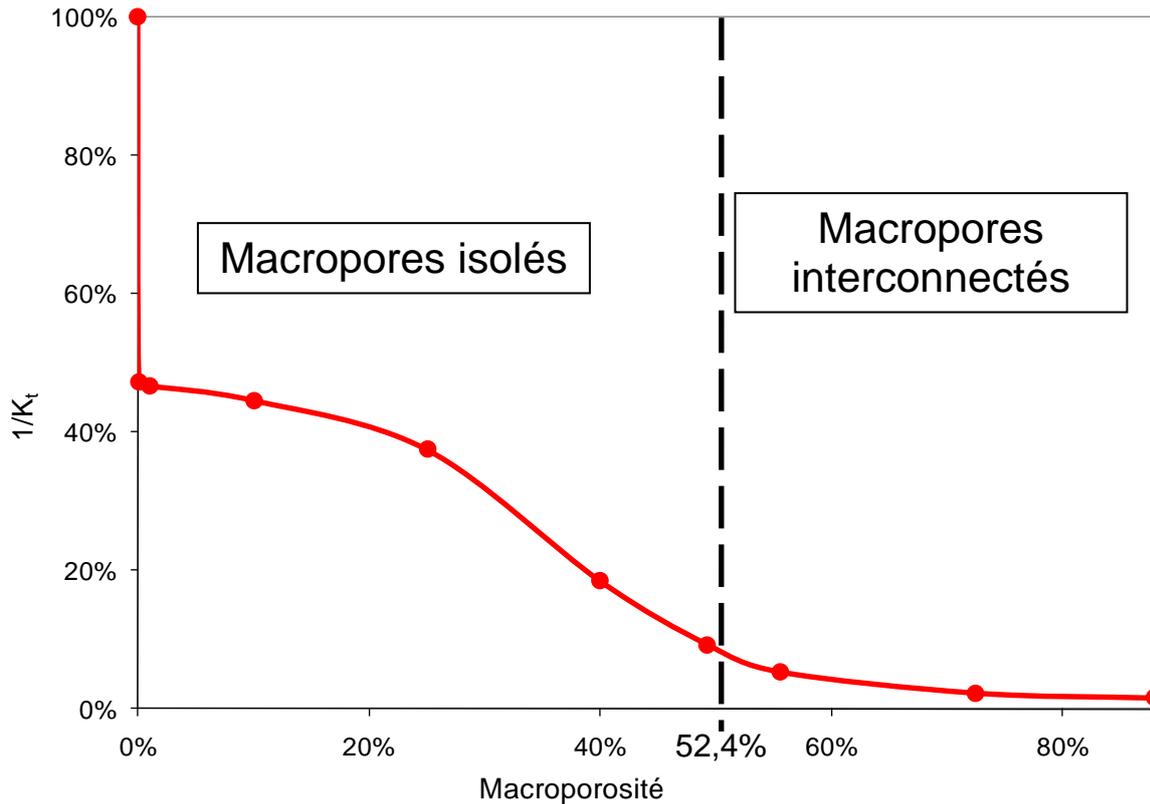


Figure 86 : Variation avec la porosité de la quantité $1/K_t$ pour un matériau contenant des pores sphériques répartis sur un réseau cubique simple.

La valeur de la grandeur $1/K_t$ relevée lors des simulations chute de 100% à 47,2% lors de l'introduction des pores dans le matériau. La contrainte sur la surface du pore sphérique est donc environ deux fois plus importante que dans le matériau sans pores ce qui est cohérent avec l'équation (85) et pourrait expliquer la chute observée de la résistance mécanique relative de moitié entre les matériaux contenant ou non des pores ; cette explication n'est bien entendu valable que si la rupture du matériau ne dépend que de la concentration de contrainte par les pores. La grandeur $1/K_t$ diminue ensuite de manière monotone avec l'augmentation de la porosité. La pente de la courbe est au départ très faible, mais devient de plus en plus forte puis s'infléchit et s'atténue rapidement. La courbe tend alors vers une asymptote horizontale nulle pour les plus fortes porosités. Nous ne nous intéresserons par la suite qu'au domaine de macroporosité isolée correspondant à la réalité de nos BCP pour la substitution osseuse.

De la même façon que précédemment pour le module d'Young, les variations de la grandeur $1/K_t$ obtenues à partir de deux descriptions possibles d'un matériau contenant des pores sphériques répartis sur un réseau cubique simple sont tracées sur la Figure 87.

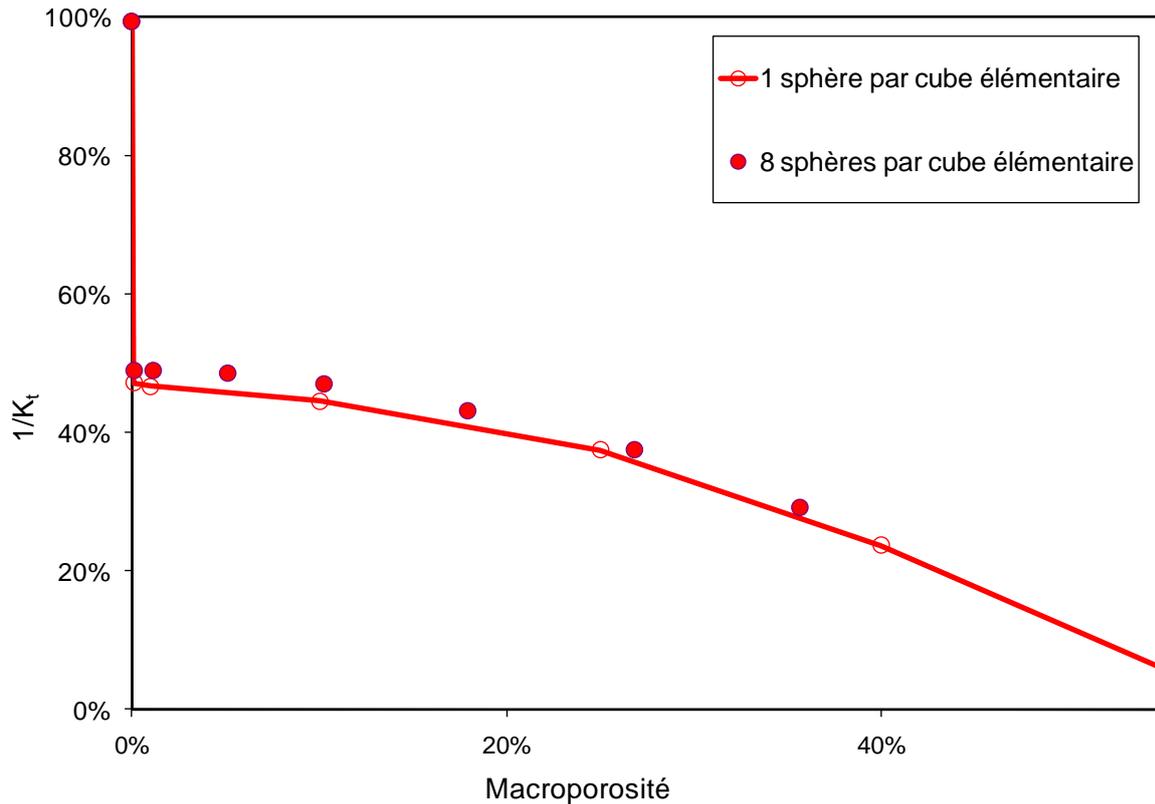


Figure 87 : Variation de la quantité $1/K_t$ en fonction de la porosité pour un matériau contenant des pores sphériques répartis sur un réseau cubique simple.

Les deux modèles présentent de légères différences, cependant le comportement global et les valeurs calculées dans les deux cas restent très proches et peuvent être assimilées. Sur ce domaine de macroporosité, la diminution de la valeur de $1/K_t$ ne présente pas du tout l'allure des courbes obtenues par le modèle analytique en $(1-p_{\text{macro}})^m$, ni des tendances observées expérimentalement. La contrainte de rupture de nos matériaux ne peut donc pas être décrite par une approche uniquement basée sur la concentration de contrainte par les pores. Une approche de type « mécanique de la rupture », telle que présentée dans la Partie 3, semble donc plus adaptée à l'étude du comportement mécanique de nos matériaux macroporeux vis-à-vis de la rupture. Cependant, si l'on considère que la résistance intrinsèque de la matrice céramique est identique dans tout le matériau, elle sera atteinte en premier lors d'un essai de compression au point pour lequel la contrainte locale sera la plus concentrée par la macroporosité. Cette concentration de contrainte locale pourrait alors permettre l'amorçage d'une microfissure et sa propagation sous-critique à mesure que la contrainte globale appliquée sur l'éprouvette augmente (Pernot et al., 1999; Sammis et al., 1986). Cet amorçage de fissuration autour des pores sous l'effet de la concentration de contrainte est alors

susceptible de modifier, en cours de chargement, les défauts que constituent initialement les macropores (possibilité de relier entre eux des macropores et/ou microfissures proches).

A priori, étant donné ce qui a été constaté précédemment pour le module d'Young et pour la concentration de contrainte, les phénomènes susceptibles de provoquer une augmentation de la valeur de la contrainte locale maximale dans un matériau poreux sont de trois ordres :

- La contrainte moyenne dans le plan perpendiculaire à la contrainte appliquée présentant la surface portante minimale, en vertu de la théorie « MSA » de Rice (cf. paragraphe 4.3.8).
- Le facteur de concentration de contrainte qui dépend de la géométrie des macropores, et dont certains effets possibles viennent d'être évoqués.
- L'écartement relatif des pores les uns par rapport aux autres, et l'interaction des champs de contraintes locaux qui peut en résulter. En effet, si les pores se rapprochent ils ne peuvent plus être considérés comme seuls dans une matrice infinie. Dès lors, leurs champs de contraintes respectifs se superposent et il convient d'étudier l'interaction entraînée par ce recouvrement et l'effet que cette interaction induit sur la contrainte locale maximale.

Nous avons vu précédemment que la contrainte était maximale sur la surface du pore et diminuait rapidement à mesure que l'on s'en éloigne. Cependant, nos matériaux contiennent un grand nombre de macropores dispersés. Chacun de ces pores n'est donc pas un unique pore isolé dans une matrice céramique infinie. Par conséquent les champs de contraintes que chacun de ces pores génère peuvent interagir avec les champs de contraintes créés par les autres pores. Deux cas de figures peuvent alors se présenter :

- Dans un matériau peu poreux et dont les pores sont bien dispersés, tous ces pores sont très éloignés les uns des autres. Nous avons proposé précédemment que la contrainte dans le matériau n'était affectée que sur une distance d'environ deux rayons autour de chaque pore. Ainsi, si nous faisons l'hypothèse que les champs de contraintes générés par chacun des pores n'interagissent pas tant qu'ils ne se recouvrent pas et que tous les pores du matériau sont espacés de plus de quatre rayons les uns des autres, leurs pores peuvent être considérés comme isolés dans une matrice infinie. Dans ce cas, la contrainte minimale calculée entre deux pores éloignés de plus de quatre rayons doit être égale à la contrainte globale appliquée sur le cube. Faisons maintenant l'hypothèse que l'interaction entre deux champs de contraintes qui se recouvrent est additive et qu'elle peut se calculer en faisant simplement la

somme des « surcontraintes » générées par chaque pore lorsqu'il est considéré isolé dans une matrice infinie. Notons que cette hypothèse quant à l'additivité des concentrations de contraintes est simpliste ; elle peut néanmoins fournir un éclairage sur les phénomènes d'interaction entre pores. À titre d'exemple, la valeur théorique de $\sigma/\bar{\sigma}$ en fonction de la distance relative x/r entre deux pores sphériques séparés de cinq rayons est calculée à partir de l'équation (85) et représentée sur la Figure 88 en trait continu rouge. Les valeurs simulées de $\sigma/\bar{\sigma}$ sur un segment horizontal reliant les centres de deux pores voisins de rayon relatif 0,07 (dans un cube d'arête 1) sont ajoutées et représentées par les symboles ronds.

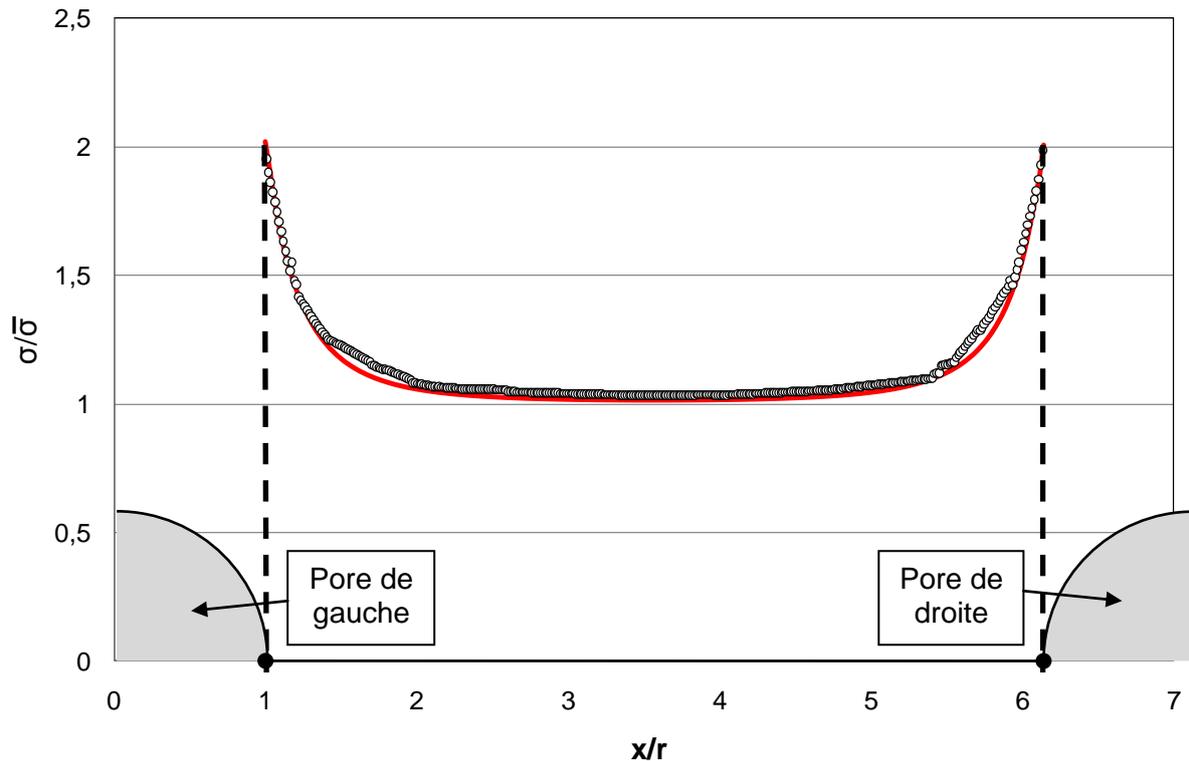


Figure 88 : Variation du rapport entre la contrainte locale et la contrainte globale en fonction de la distance relative au rayon entre deux pores espacés de cinq rayons (huit sphères de même rayon $r = 0,070$ pour une porosité de l'ordre de 1%).

Les valeurs de $\sigma/\bar{\sigma}$ calculées à partir de la simulation diminuent à mesure que l'on s'éloigne des pores pour atteindre une valeur très proche de 1 et peuvent être bien décrites par le modèle théorique proposé (Eq. 85). Les pores séparés de cinq rayons peuvent donc être considérés comme isolés dans le matériau et les champs de contraintes qu'ils génèrent comme n'interagissant pas entre eux.

• Dans un matériau fortement poreux, les pores peuvent être amenés à ne plus être séparés de plus de quatre rayons. Leurs champs de contraintes doivent alors se chevaucher et peuvent interagir de manière additive. Comme précédemment, la valeur théorique de $\sigma/\bar{\sigma}$ en fonction de la distance relative x/r entre deux pores sphériques séparés de deux rayons et demi est représentée sur la Figure 88 en trait continu rouge. Les courbes orange et rose, affichées pour faciliter la compréhension, correspondent aux variations de $\sigma/\bar{\sigma}$ générées respectivement par les pores de gauche et de droite en les considérant comme isolés. La courbe rouge est donc la somme de la contrainte globale relative (égale à 1) et des surcontraintes générées par chacun des deux pores (surcontraintes représentées individuellement par les courbes orange et rose). Les valeurs simulées de $\sigma/\bar{\sigma}$ sur un segment horizontal reliant les centres de deux pores voisins de rayon relatif 0,2 sont ajoutées et représentées par les symboles ronds.

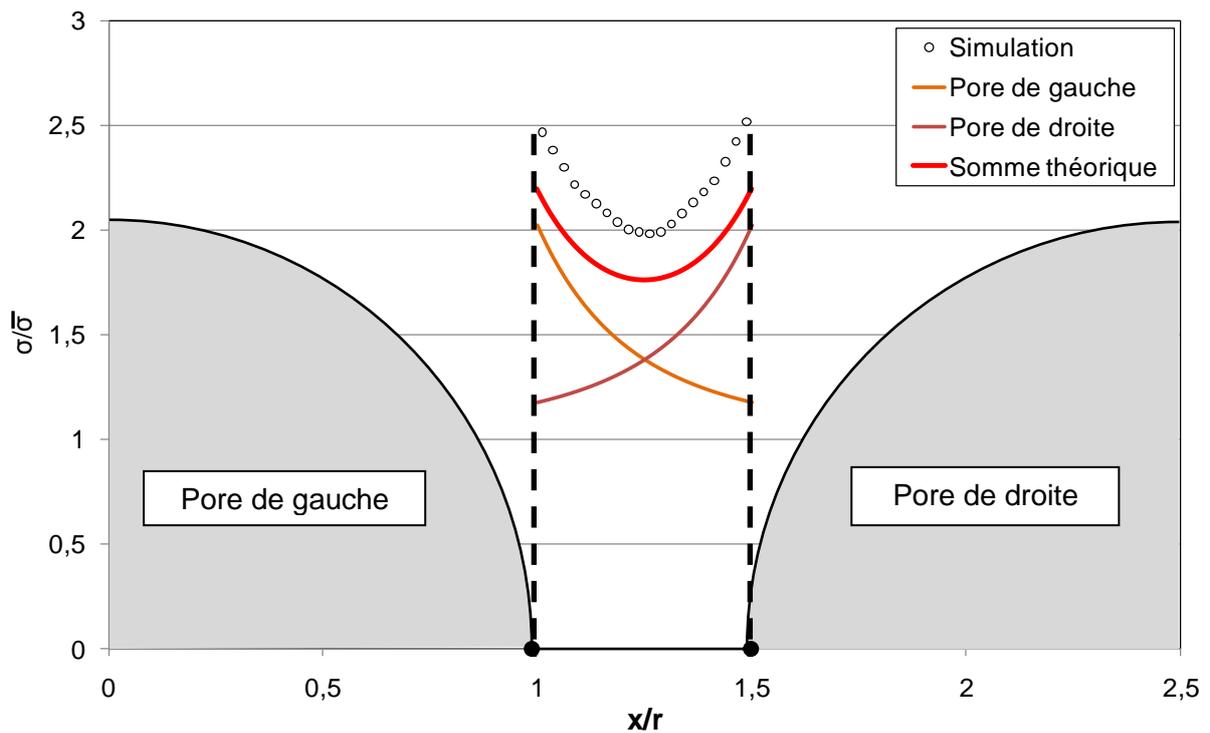


Figure 89 : Variation du rapport entre la contrainte locale et la contrainte globale en fonction de la distance relative au rayon entre deux pores espacés de deux rayons et demi (huit sphères de même rayon $r = 0,200$ pour une porosité de l'ordre de 27%).

Les valeurs de $\sigma/\bar{\sigma}$ calculées à partir de la simulation diminuent à mesure que l'on s'éloigne des pores pour atteindre une valeur minimale de l'ordre de 2 à égale distance des pores. Cependant les valeurs calculées sont toujours supérieures à celles du modèle

analytique ; le logiciel attribue donc une interaction encore plus forte entre les deux champs de contraintes qui se superposent que le simple cumul de ces champs.

Compte tenu de ces observations, on s'attend à ce que la valeur de $1/K_t$ chute dès lors que les pores seront suffisamment proches les uns des autres pour que les champs de contraintes qu'ils génèrent interagissent. Or dans un matériau contenant des pores sphériques de même taille répartis sur un réseau cubique simple, l'augmentation de la taille des pores s'accompagne d'un raccourcissement de la distance entre pores sur le réseau. Afin de visualiser ces effets, les valeurs théoriques de $1/K_t$ sont dans un premier temps calculées à partir du modèle analytique pour plusieurs valeurs d'écartement relatif entre les pores (défini comme le rapport L/r entre la distance entre les centres des pores voisins sur le réseau, L , et leur rayon, r) de manière à simuler la variation de la porosité. Ces valeurs sont ensuite tracées sur la Figure 90.

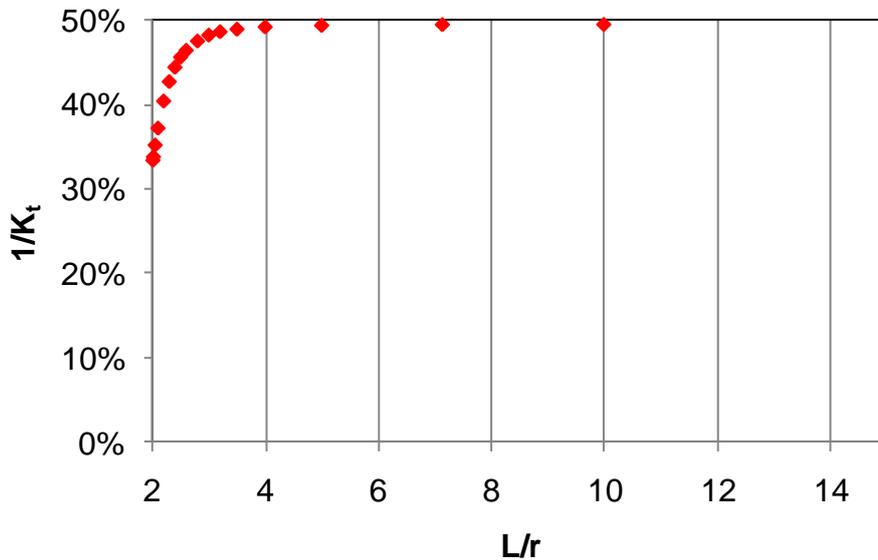


Figure 90 : Variation de la quantité $1/K_t$ en fonction de l'écartement relatif des pores sphériques dans le matériau.

L'allure de la courbe confirme que le facteur de concentration de contrainte reste voisin de 2 tant que les pores sont éloignés les uns des autres. Le changement de comportement se produit aux alentours de $L/r = 4$ qui est ainsi la limite théorique de l'écartement relatif en dessous de laquelle l'interaction entre les champs de contraintes générés par les macropores ne peut plus être négligée.

L'équivalent numérique de la courbe analytique précédente, à savoir la variation de la valeur de $1/K_t$ simulée en fonction de l'écartement relatif des pores sphériques positionnés sur un réseau cubique simple, est représentée sur la Figure 91.

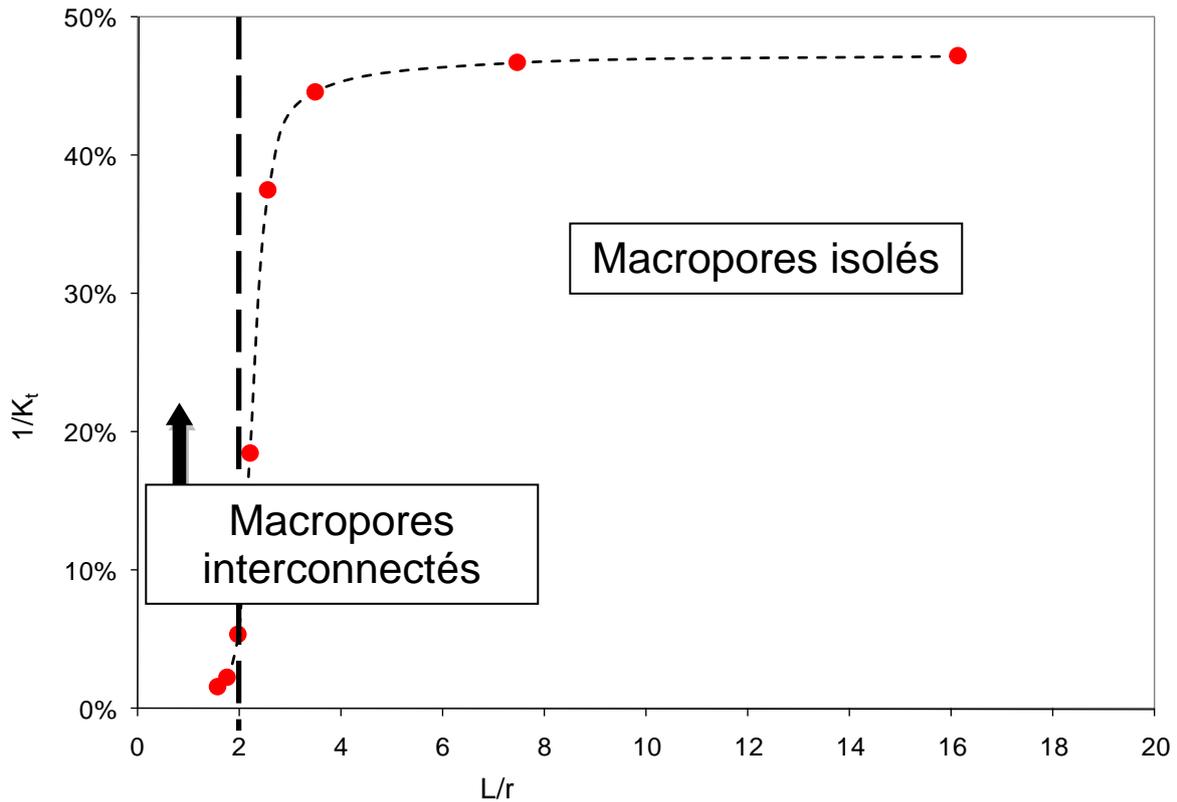


Figure 91 : Variation de la quantité $1/K_t$ théorique pour les matériaux contenant des pores sphériques répartis sur un réseau cubique simple en fonction de l'espacement relatif des pores par rapport à leur rayon.

Cette nouvelle représentation permet de mieux se rendre compte que la concentration de contrainte à la surface des pores reste là encore de l'ordre de $K_t = 2$, quelle que soit la distance entre les pores sphériques, tant que cette dernière reste supérieure à environ quatre fois le rayon des pores. La valeur limite de K_t indique que le modèle analytique sous-estime les interactions entre les champs de contrainte par rapport à celles prises en compte par le logiciel de simulation.

Pour un écartement relatif des pores supérieur ou égal à la limite $L/r = 4$, on peut considérer que les pores sont isolés les uns des autres et que les champs de contraintes qu'ils génèrent n'interagissent que de manière négligeable. Or, cette limite correspond à une faible valeur de macroporosité, de l'ordre de 10% seulement. La quasi totalité de nos échantillons présentera donc des interactions entre les champs de contraintes générés par ses macropores.

4.4.2 Influence du rapprochement des pores

Lors de la campagne de mesure de la résistance des BCP macroporeux en compression (cf. paragraphe 3.5), il a été observé que la distribution des macropores dans le matériau était hétérogène. Certains macropores sont donc plus rapprochés dans nos échantillons que dans un matériau tel que notre référence qui contient des pores répartis de manière homogène sur un réseau régulier. Les variations de l'inverse du facteur de contrainte ($1/K_t$) en fonction de l'espacement relatif des pores (L/r) sont tracées sur la Figure 92 pour des matériaux simulés contenant huit pores sphériques de même diamètre. La première série (cercles vides) correspond à des matériaux contenant des pores de rayon relatif 0,145 soit une macroporosité de 10,22% alors que la seconde (points noirs) décrit les résultats de simulation pour un matériau avec des pores de rayon relatif 0,2 soit une macroporosité de 26,8%.

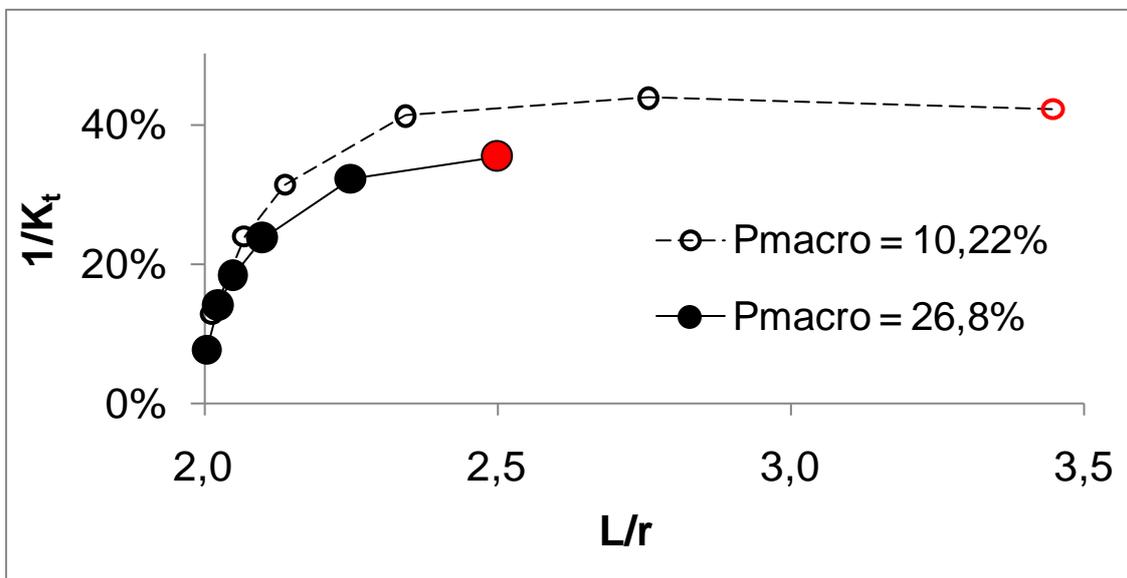


Figure 92 : Variation de la concentration de contrainte en fonction de la distance relative entre les pores par rapport à leur rayon, pour une porosité constante. En rouge la référence correspondant aux pores placés sur le réseau cubique simple.

Contrairement au module d'Young qui varie très peu avec le rapport L/r , la concentration de contrainte par les pores augmente fortement lors de leur rapprochement. Le rapprochement des pores les uns des autres entraîne un recouvrement de plus en plus important des champs de contraintes générés par deux pores voisins ce qui, augmente progressivement la contrainte maximale atteinte à la surface des pores (voir paragraphe précédent). Ce phénomène est susceptible d'expliquer la diminution plus rapide avec la macroporosité de la contrainte de rupture d'un matériau dont les macropores sont mal dispersés. Ceci serait également cohérent avec la forte augmentation de la valeur du paramètre m utilisé pour la description par le

modèle analytique de la résistance mécanique en compression du matériau par rapport à celle des modèles de ténacité et de module d'Young. En effet, l'augmentation du facteur de concentration de contrainte K_t lors du rapprochement des pores diminue la contrainte globale qu'il est nécessaire d'appliquer à l'échantillon pour amorcer sa fissuration. Or, plus le matériau est macroporeux plus les pores qu'il contient sont proches les uns des autres et donc plus K_t augmente.

4.4.3 Influence de la distribution en taille des pores

Les valeurs de $1/K_t$ calculées pour des matériaux contenant huit pores sphériques de tailles diverses et placés différemment sur les positions d'un réseau cubique simple sont représentées sur la Figure 93. À titre de comparaison, la valeur de $1/K_t$ pour un matériau de référence homogène présentant une macroporosité voisine (point violet) est également représentée.

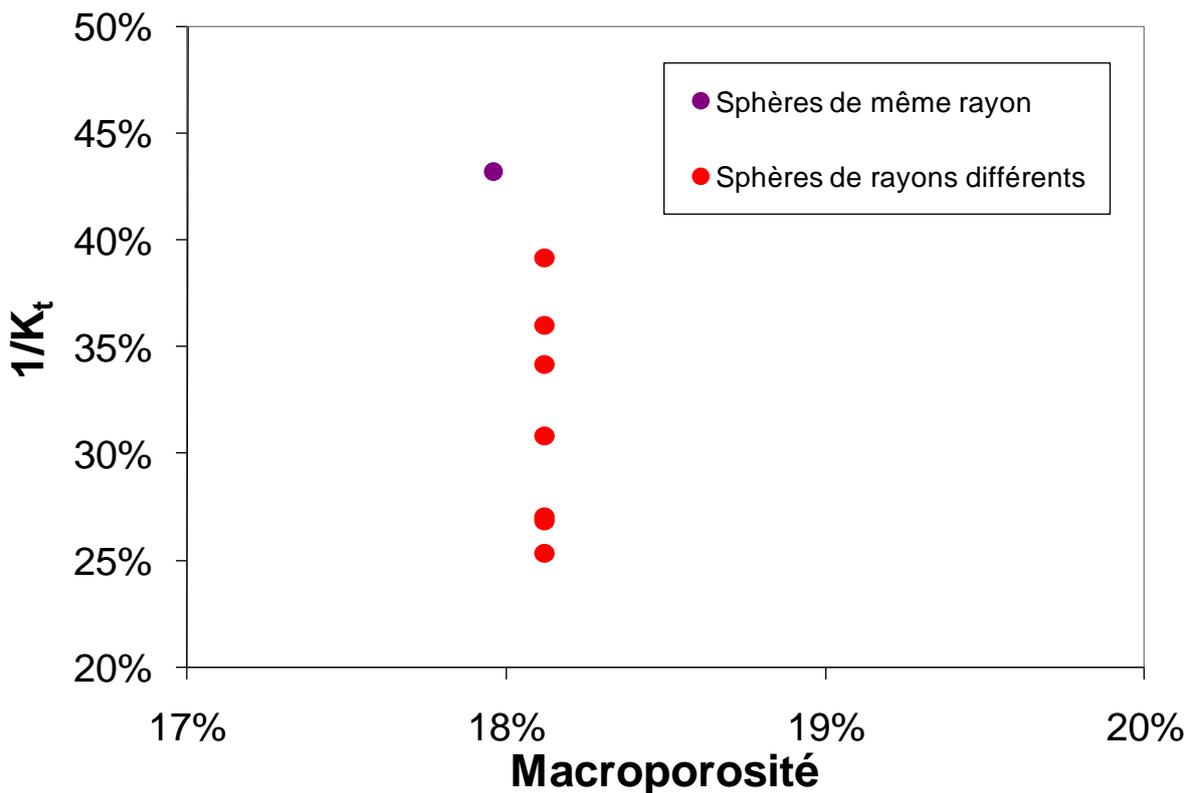


Figure 93 : Valeurs de $1/K_t$ calculées pour des matériaux contenant huit pores sphériques de tailles différentes répartis de diverses manières sur les positions d'un réseau cubique simple.

Les valeurs de $1/K_t$ sont systématiquement inférieures à celle du matériau de référence pour lequel $1/K_t$ vaut 43% : de 39% pour les cubes élémentaires contenant les pores les mieux répartis dans le volume (les plus gros pores assez éloignés les uns des autres) à 25% pour les cubes contenant les quatre plus gros pores dans le même plan horizontal. Une distribution de la taille des pores, et en particulier un rassemblement de pores de grande taille sur un même plan perpendiculaire à la direction d'application de la contrainte globale, sont donc très pénalisants pour la résistance du matériau. Cette forte influence de la distribution en taille des pores, comparativement au cas du module d'Young qui en dépendait peu, pourrait expliquer partiellement l'écart de facteur m entre les modèles analytiques de module d'Young et de résistance en compression utilisés pour décrire les résultats expérimentaux.

4.4.4 Influence de la forme des pores

Les concentrations de contrainte dans divers matériaux contenant des pores de différentes formes et placés sur les positions d'un réseau cubique simple sont calculées et représentées sur la Figure 94 en fonction de la porosité.

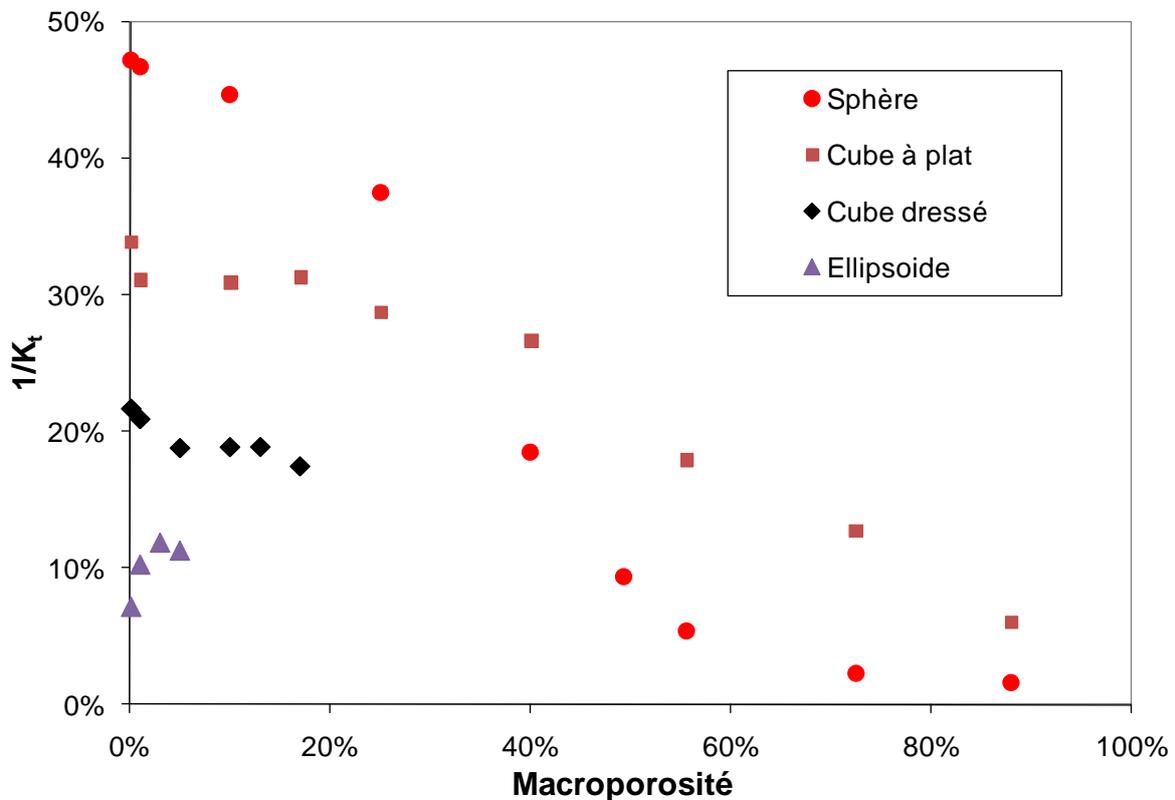


Figure 94 : Variations de la quantité $1/K_t$ en fonction de la porosité pour des matériaux contenant des pores de différentes formes.

Des pores cubiques présentent des arêtes beaucoup plus vives que des pores sphériques. Leur introduction dans le matériau, en position dressée, concentre donc beaucoup plus les contraintes locales au niveau de ces arêtes que ne le fait la surface des pores sphériques. Le cas des pores cubiques à plat est un peu particulier, car la variation calculée coupe celle des pores sphériques vers 30% de porosité. La forme des courbes étant différente pour les diverses morphologies, une tendance commune basée uniquement sur l'influence de la porosité ne peut pas être dégagée. Ainsi, comme pour le module d'Young, il est intéressant de comparer les variations calculées avec l'approche de Rice de la surface portante minimale. La Figure 95 présente la variation de $1/K_t$ en fonction de la surface portante, pour des matériaux contenant des pores de différentes formes. Sur ce type de représentation, l'ordre des courbes issues de la simulation est conservé sur toute la gamme de MSA, indiquant que, pour une surface portante minimale donnée, les pores ellipsoïdaux sont toujours plus pénalisants que les pores cubiques, eux-mêmes plus pénalisants que les pores sphériques. Les concentrations de contraintes sur la périphérie d'un pore ellipsoïdal sont en effet plus importantes que sur la périphérie d'un pore sphérique car la courbure dans le plan vertical est plus forte si l'ellipsoïde est orienté avec ses plus grands rayons dans le plan perpendiculaire à la contrainte comme c'est ici le cas.

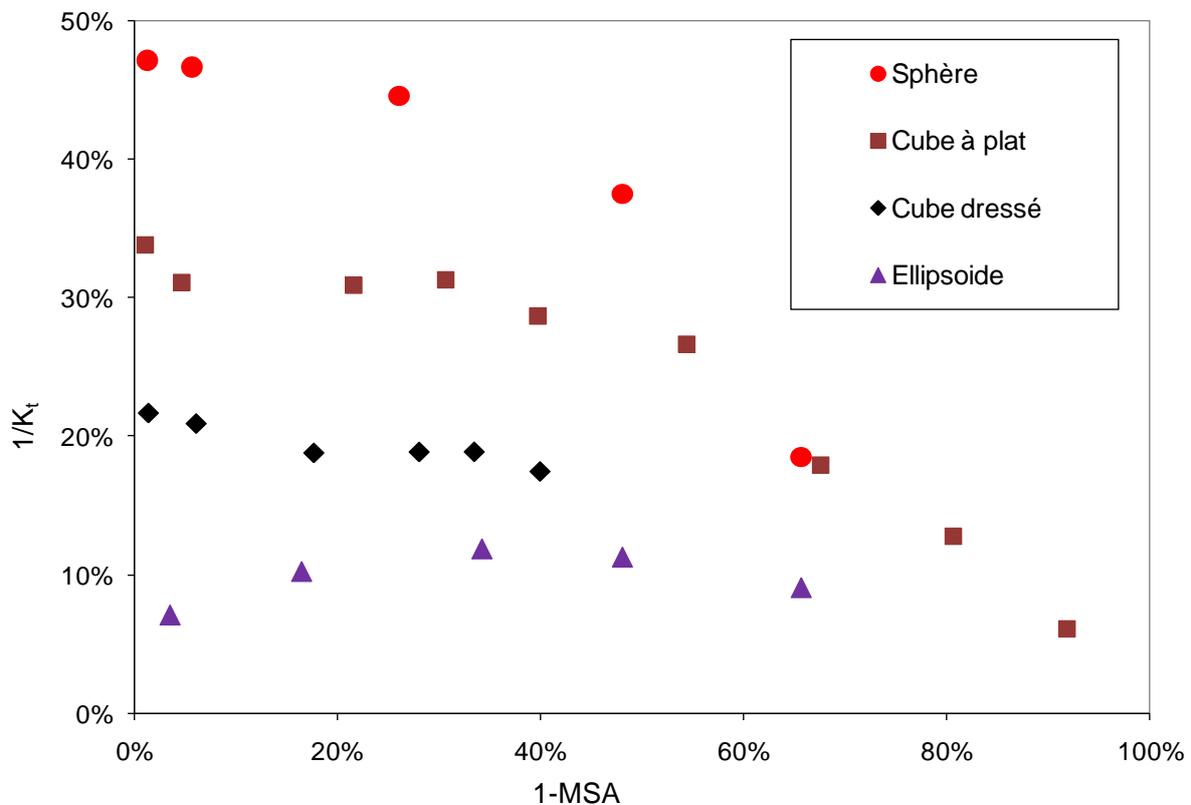


Figure 95 : Variation de la quantité $1/K_t$ en fonction de la surface portante minimale de l'éprouvette pour des matériaux contenant des pores de différentes formes.

4.4.5 Discussions et conclusions

Une approche simplement basée sur la concentration des contraintes par les pores ne permet pas de décrire complètement le comportement à la rupture des BCP macroporeux. En effet, les variations calculées de $1/K_t$ (initialement supposé correspondre à une contrainte de rupture relative) en fonction de la macroporosité ne permettent pas de décrire la forme de l'évolution mesurée de la contrainte de rupture. Une description à partir des théories de la mécanique de la rupture (telle que dans la Partie 3) semble donc plus appropriée. Cependant, même si l'approche des concentrations de contraintes seule ne permet pas de décrire quantitativement l'évolution de la contrainte de rupture avec la macroporosité, la morphologie de la porosité, au sens large (forme, répartition spatiale et distribution en taille des pores), a une influence sur les contraintes locales maximales et est par conséquent susceptible d'affecter de manière plus ou moins forte la résistance du matériau. En particulier, ces contraintes locales peuvent commander l'amorçage de l'endommagement et la propagation sous-critique de microfissures (Cannillo et al., 2004; Merkert et al., 1998; Pernot et al., 1999), modifiant ainsi la nature et la taille des défauts pendant le chargement. Par la suite, une fois ces défauts formés, la contrainte globale maximale admissible serait gouvernée par les lois de la mécanique de la rupture décrites dans la Partie 3. Cette vision permet de mettre en synergie les deux approches, d'une part celle des concentrations de contraintes locales qui dictent l'amorçage de la fissuration, d'autre part la mécanique de la rupture qui contrôle la ruine finale du matériau. Ce couplage constituerait ainsi un moyen permettant d'expliquer le comportement à la rupture de nos BCP. En ce sens, l'étude de l'influence de la géométrie sur la concentration de contrainte permet donc de hiérarchiser les structures macroporeuses selon ce critère et d'en tenir compte pour proposer des architectures optimisées pour les applications comme substituts osseux. Pour de telles applications, il faut surtout chercher à augmenter la résistance mécanique du BCP macroporeux et par conséquent diminuer au maximum la concentration locale des contraintes. Or les particules de naphthalène ayant des arêtes assez vives, les macropores qui en résultent concentrent fortement les contraintes ; le naphthalène ne semble donc pas être le porogène optimal. Des pores de formes sphériques ou tubulaires, présentant des surfaces extérieures sans angles, sont donc probablement parmi les moins néfastes qui soient. Il vaudrait mieux alors remplacer le naphthalène par des particules d'un autre porogène sans arêtes vives, par exemple des billes de PMMA ou d'urée qui sont réellement des sphères lisses qui minimiseraient les concentrations de contraintes supplémentaires sur les pores.

D'une manière plus générale, pour optimiser la résistance mécanique des implants osseux, il faut concevoir les structures macroporeuses les plus ordonnées et les moins tortueuses possibles afin de maximiser la surface portante, éviter la formation d'amas de macropores et ainsi limiter la décroissance des propriétés mécaniques avec la macroporosité. Dans la partie suivante (Partie 5), nous allons utiliser ces conclusions pour proposer des structures macroporeuses optimisées pour des applications en tant que substituts osseux.

Partie 5 : Structures macroporeuses optimisées

Dans cette partie exploratoire, nous allons utiliser les conclusions du paragraphe précédent pour proposer des architectures optimisées d'implants phosphocalciques macroporeux. Le comportement mécanique de ces structures, à savoir le module d'Young et la concentration de contrainte par les pores, sera évalué par simulation et comparé à celui des matériaux de la Partie 3 d'une part, et des structures simulées de la Partie 4, d'autre part. Seront considérés comme optimisés, soit des matériaux dont les propriétés mécaniques simulées seront plus élevées, pour une même macroporosité, que celles de nos matériaux actuels, soit des matériaux qui présenteront des propriétés mécaniques équivalentes mais dont la structure pourrait permettre une amélioration de la conduction de la repousse osseuse.

Certains de ces matériaux optimisés seront ensuite fabriqués et testés mécaniquement pour s'assurer que leur comportement mécanique correspond à celui prédit par la simulation numérique.

5.1 Simulations numériques

La stratégie utilisée dans ce paragraphe consiste à imaginer des structures macroporeuses qu'il est possible de générer en laboratoire dans un premier temps et qui pourraient par la suite être fabriquées à une échelle industrielle. Certaines sont inspirées de la structure d'implants déjà commercialisés (BCP percés de trous cylindriques), d'autres de BCP fabriqués lors de précédentes études visant à améliorer les propriétés de conduction de la repousse osseuse (matériaux comportant des macropores reliés par des réseaux de mésopores), et d'autres enfin de procédés céramiques classiques pouvant être utilisés pour d'autres applications (matériaux poreux contenant des pores générées par la dégradation de fibres). Ces nouvelles structures sont ensuite représentées de la manière la plus fidèle possible par des modèles de simulation numérique afin de vérifier si elles présentent bien un comportement mécanique meilleur ou au moins équivalent à celui de nos matériaux déjà simulés et testés. Pour cela, nous utilisons de nouveau un principe d'homogénéisation pour simplifier la représentation des matériaux lors de la simulation. Nous faisons une fois de plus l'hypothèse que les structures poreuses que nous introduisons dans le matériau sont de dimensions suffisamment grandes devant les autres pores et les défauts naturels présents dans le matériau pour que l'on peut considérer ce matériau comme une matrice céramique

homogène dont les propriétés intrinsèques sont les propriétés moyennes du matériau sans introduction de la nouvelle structure poreuse.

Les structures simulées sont présentées dans l'ordre de la plus simple à fabriquer à la plus complexe.

5.1.1 Échantillons percés

Une manière très simple d'introduire des pores tubulaires dans un échantillon solide consiste à le percer de part en part avec un foret. Ces tubes pourraient alors constituer des chemins privilégiés pour conduire les cellules jusqu'au cœur d'un implant. La porosité du matériau peut être augmentée soit en augmentant le diamètre du foret soit en augmentant le nombre de trous percés par unité de surface. Ceci revient au même du point de vue de la simulation numérique dans le cas d'un matériau purement élastique mais pourrait avoir un impact différent sur les matériaux réels. Quoiqu'il en soit, nous avons choisi de n'introduire que des trous de 1,6 mm de diamètre dans des éprouvettes de $15 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ et d'augmenter la porosité du matériau en rajoutant des trous supplémentaires. Ces trous sont de diamètre supérieur à ceux des plus gros macropores (500 à 600 μm de diamètre) mais peut-être pas suffisamment pour pouvoir considérer les trous percés comme beaucoup plus grands que ces macropores.

5.1.1.1 Tubes percés horizontaux

Dans un premier temps les tubes sont percés horizontalement dans les éprouvettes, c'est-à-dire que la direction des tubes est perpendiculaire à la direction d'application de la contrainte de compression. Des éprouvettes contenant deux, quatre ou six pores tubulaires horizontaux répartis sur deux colonnes verticales et régulièrement espacés les uns des autres sont simulées, ainsi qu'une éprouvette contenant onze pores répartis sur trois colonnes. Ces éprouvettes sont présentés sur la Figure 96.

Les procédures de maillage et de simulation micromécanique définies et utilisées lors de la Partie 4 sont de nouveau appliquées à ces éprouvettes à l'exception des conditions limites périodiques. En effet, ce n'est plus un cube élémentaire du matériau qui est ici représenté mais une éprouvette d'essai mécanique complète. Cette éprouvette est soumise à un déplacement vertical de tous les points de sa face supérieure de $Dz = 1,5 \times 10^{-9} \text{ m}$ et un déplacement vertical nul (appui plan) de tous les points de sa face inférieure. Les faces latérales sont laissées libres.

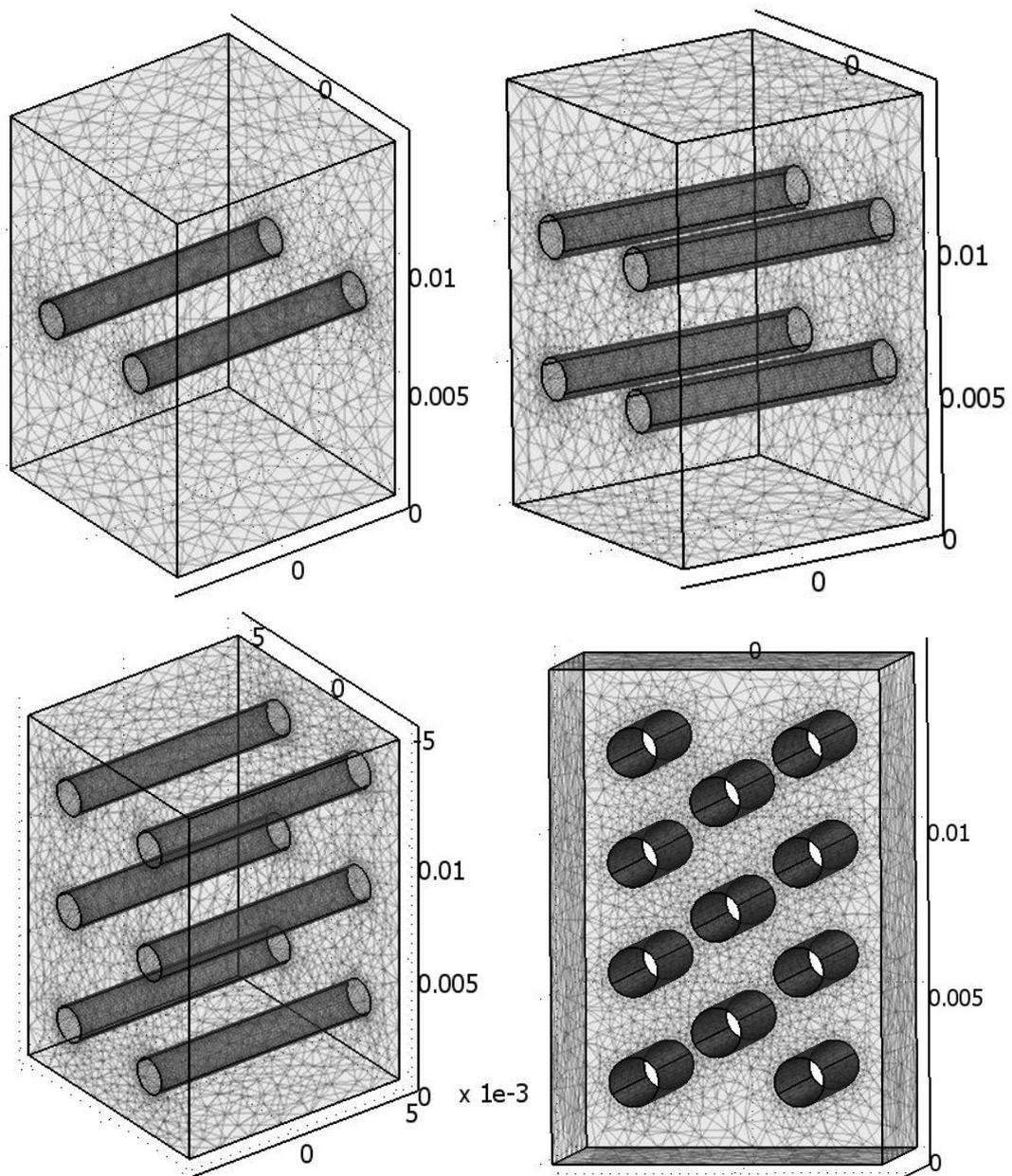


Figure 96 : Maillage d'échantillons percés de trous horizontaux.

Les variations du module d'Young relatif et de l'inverse du facteur de concentration de contrainte $1/K_t$, par rapport à celles d'une éprouvette de mêmes dimensions ne contenant pas de trous, sont calculées et présentées respectivement sur les Figure 97 et Figure 98.

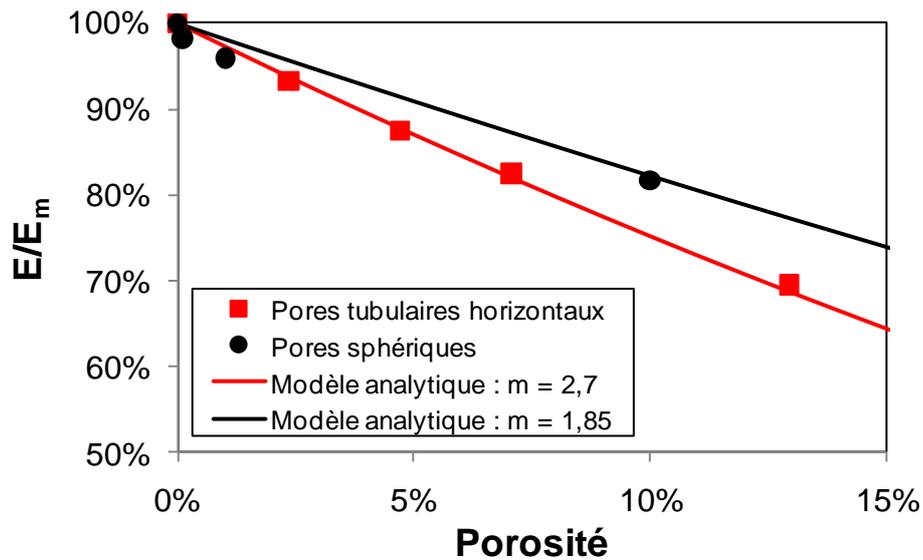


Figure 97 : Variation du module d'Young relatif en fonction de la macroporosité introduite par les pores tubulaires percés horizontalement.

Les variations obtenues pour le matériau de référence contenant des pores sphériques de même taille disposés sur un réseau cubique simple, ainsi que les modèles analytiques qui permettent les meilleures descriptions des simulations, sont ajoutés sur les graphiques à titre de comparatif visuel. Sur la plage de porosité de 0 à 15%, le modèle analytique permet une bonne description des valeurs de module d'Young relatif du matériau contenant des pores tubulaires horizontaux en fonction de la porosité introduite pour une valeur de $m = 2,7$. La décroissance du module d'Young en fonction de la porosité est plus rapide pour des pores tubulaires horizontaux que pour des pores sphériques (m plus grand que pour décrire la référence du paragraphe 4.3.1). Les pores tubulaires horizontaux sont donc plus défavorables que des pores sphériques bien dispersés.

On observe que la concentration de contrainte dans le matériau est toujours plus importante pour les matériaux contenant des tubes horizontaux que pour un matériau contenant des pores sphériques sur les plages de porosité testées (Figure 98). De plus, cette concentration de contrainte est identique pour les trois premières éprouvettes, qui ont des pores espacés de la même manière dans le plan perpendiculaire à l'application de la charge, car elles ont le même nombre de colonnes de pores et simplement un nombre de lignes de pores différent (cf. Figure 96).

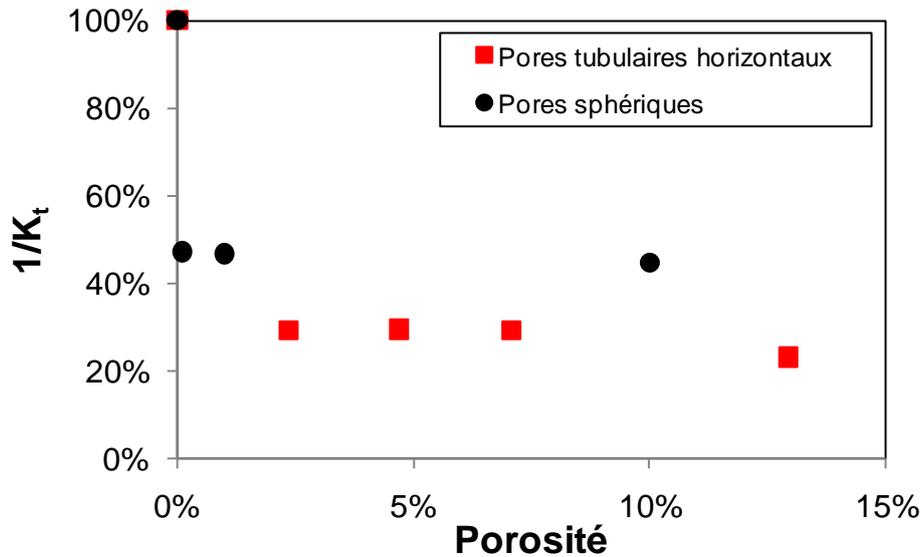


Figure 98 : Variation de $1/K_t$ en fonction de la macroporosité introduite par les trous percés horizontalement.

La quatrième éprouvette, qui contient, elle, trois colonnes de pores, présente une concentration de contrainte encore plus importante que les précédentes. D'après ces résultats, les pores tubulaires horizontaux concentrent plus les contraintes que des pores sphériques répartis de manière homogène à porosité équivalente. Ceci peut être expliqué par les valeurs des K_t théoriques (dans un milieu infini, $K_t = 3$ pour un pore tubulaire horizontal et $K_t = 2$ pour un pore sphérique) que l'on retrouve pour les faibles porosités à travers la chute de $1/K_t$ entre une porosité nulle et une porosité faible mais non nulle de $2/3$ dans le cas des pores tubulaires contre $1/2$ seulement dans le cas des pores sphériques.

5.1.1.2 Tubes percés verticalement

Dans un deuxième temps les pores tubulaires sont percés verticalement dans les éprouvettes, c'est-à-dire que les tubes sont alignés avec la direction d'application du chargement. En théorie, de tels pores ne génèrent pas de gradient de contrainte dans la section solide, et la décroissance du module d'Young en fonction de la porosité dans le cas de trous verticaux est donné par la loi analytique exacte $E/E_m = (1-p)$ autrement dit, $m = 1$ dans le modèle de Wagh. Nous allons tout d'abord vérifier que l'on retrouve cette solution par simulation numérique.

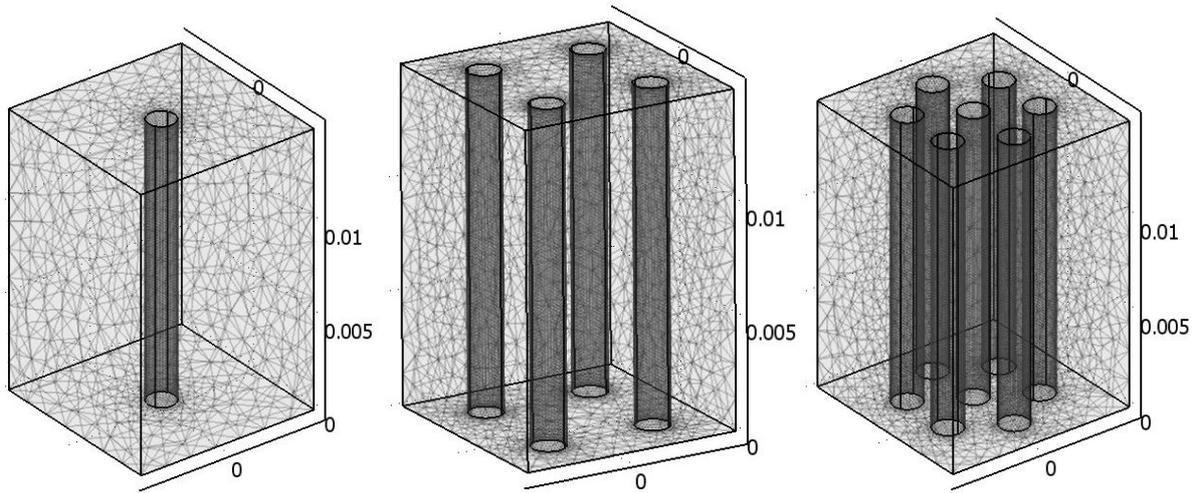


Figure 99 : Maillage d'échantillons percés de trous verticaux.

Des éprouvettes contenant un, quatre et sept pores tubulaires verticaux régulièrement espacés les uns des autres sont soumises au chargement et présentées sur la Figure 99. Les variations du module d'Young relatif et de l'inverse du facteur de concentration de contrainte $1/K_t$ sont calculées et présentées respectivement sur les Figure 100 et Figure 101. Les variations obtenues pour le matériau de référence contenant des pores sphériques de même taille disposés sur un réseau cubique simple sont ajoutées sur les graphiques à titre de comparatif visuel. Dans tous ces cas, aucun gradient de contrainte n'est observé dans l'éprouvette. Seule la valeur de la contrainte de Tresca, en tous points identique, diminue progressivement avec l'ajout de pores supplémentaires de manière directement proportionnelle à la réduction de surface portante que chaque tube ajouté provoque comme prévu par la théorie.

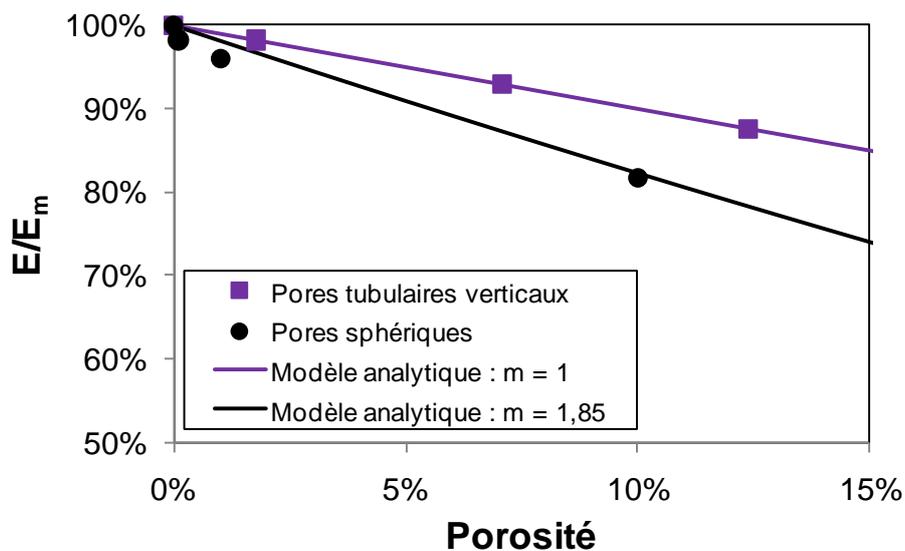


Figure 100 : Variation du module d'Young relatif en fonction de la macroporosité introduite par les tubes percés verticalement.

Pour une valeur de $m = 1$, soit une décroissance en $(1-p)$, le modèle analytique permet une excellente description des valeurs de module d'Young relatif du matériau contenant des pores tubulaires verticaux en fonction de la porosité introduite. La décroissance du module d'Young en fonction de la porosité est moins rapide pour des pores tubulaires verticaux que pour des pores sphériques. Les pores verticaux sont, comme le prévoit la théorie, les moins défavorables car ils ne génèrent pas de gradients de contraintes dans le plan perpendiculaire à l'application de la charge.

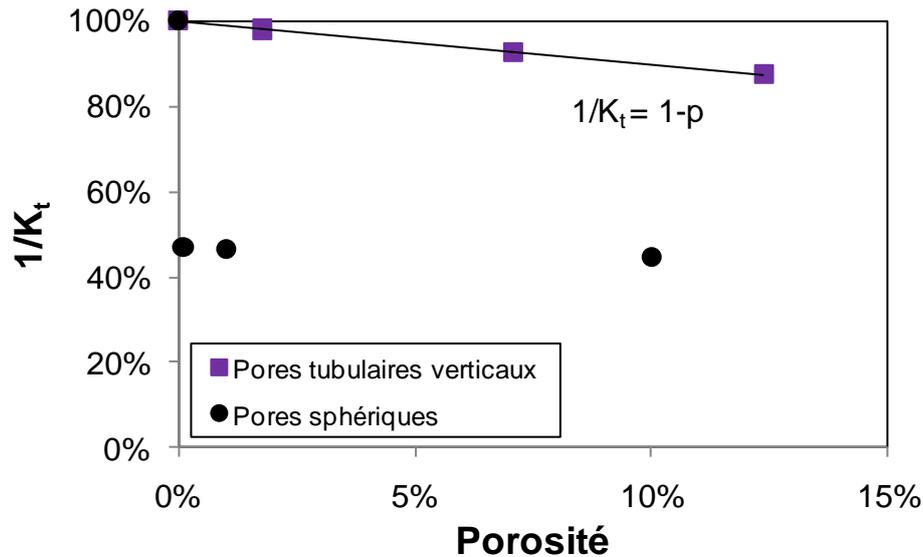


Figure 101 : Variation de $1/K_t$ en fonction de la macroporosité introduite par les trous percés verticalement.

Les trous percés verticalement dans des implants sont donc la meilleure manière d'augmenter leur porosité sans concentrer les contraintes. Ils présentent par conséquent, en théorie, l'effet le moins néfaste sur les propriétés mécaniques.

5.1.1.3 Réseau tridimensionnel de tubes percés

Enfin, afin de simuler les effets cumulés des deux types de trous précédents, des pores tubulaires sont placés dans une éprouvette selon les directions perpendiculaires à toutes les faces. L'éprouvette contenant neuf pores tubulaires débouchant sur chaque face, selon les trois directions de l'espace, régulièrement espacés les uns des autres et interconnectés, est représentée sur la Figure 102. Étant donnée la lourdeur d'un tel calcul, une seule éprouvette a été simulée.

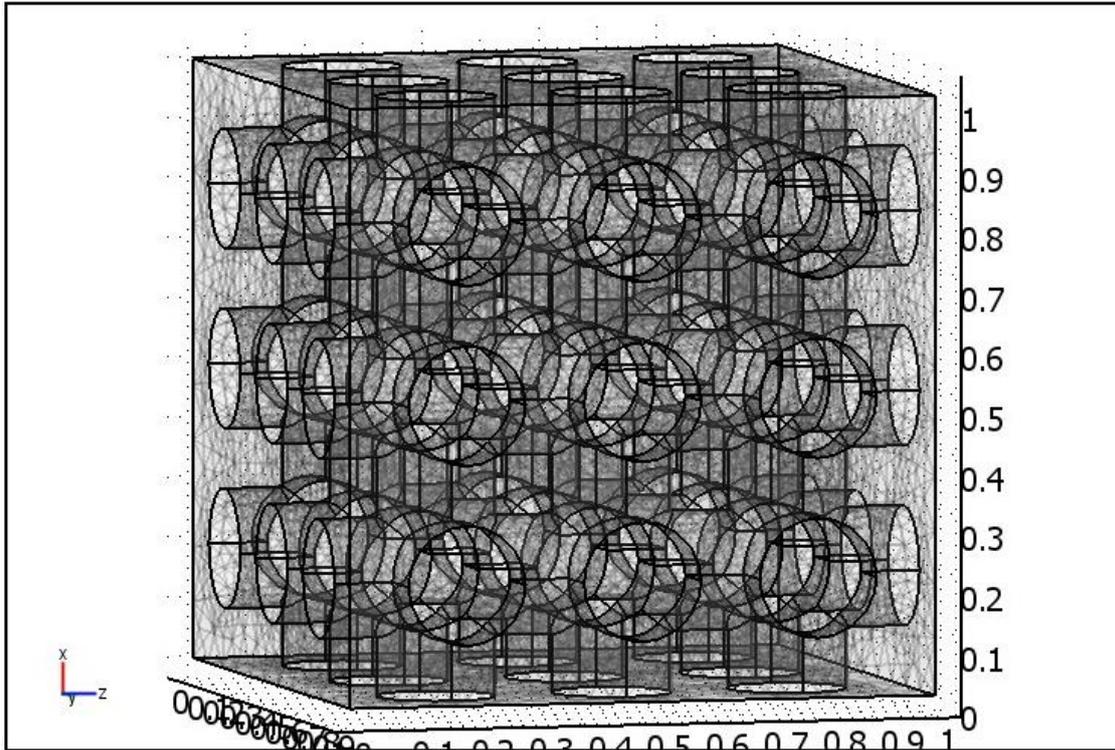


Figure 102 : Maillage des échantillons percés de tubes horizontaux et verticaux interconnectés.

La déformation élastique du matériau est simulée ; son module d'Young est reporté sur la Figure 103 et comparé au cas des trous horizontaux. Les meilleures descriptions analytiques des résultats sont ajoutées sur la Figure 103.

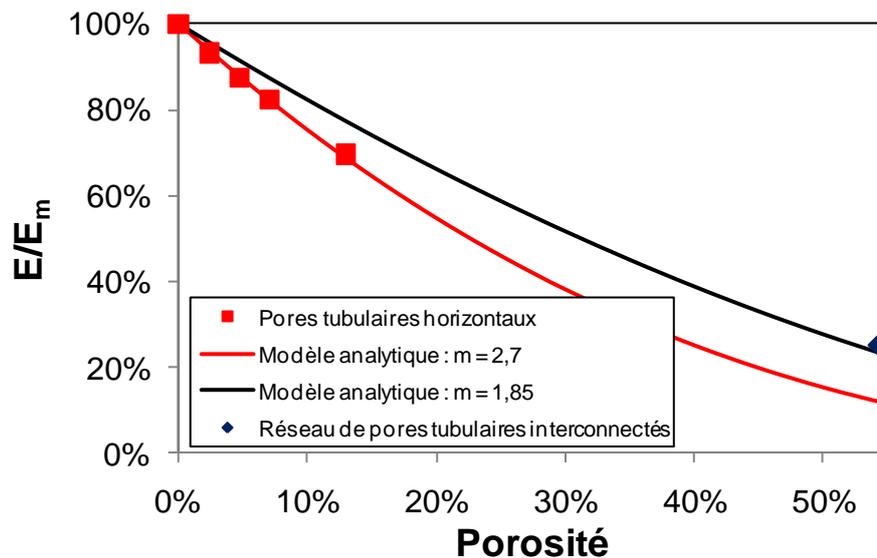


Figure 103 : Variation du module d'Young relatif en fonction de la macroporosité introduite par les tubes percés verticalement.

Le modèle analytique avec une valeur de $m = 1,85$ passe quasiment par le point correspondant au module d'Young simulé du matériau contenant des pores interconnectés

dirigés selon les trois directions de l'espace. Une telle microstructure est donc plus pénalisante que des tubes verticaux mais moins que des tubes horizontaux et elle permet d'augmenter plus fortement la porosité tout en conservant un espacement plus important entre les tubes que pour les cubes contenant des tubes dans une seule direction.

La concentration de la contrainte sur ces pores est représentée sur la Figure 104 par la valeur de $1/K_t$ mesurée. Elle est accompagnée des variations des valeurs de $1/K_t$ des pores tubulaires horizontaux et des pores sphériques.

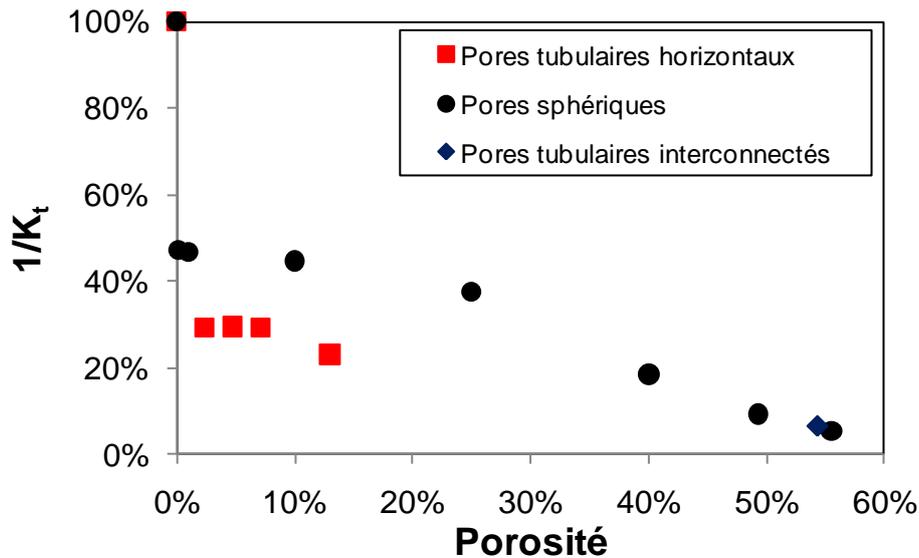


Figure 104 : Variation de $1/K_t$ en fonction de la macroporosité introduite par les pores tubulaires interconnectés.

La concentration de contrainte sur les pores est assez importante pour une structure contenant une telle porosité, mais elle semble cependant moindre que pour les pores tubulaires horizontaux et plutôt de l'ordre de celle des pores sphériques répartis sur un réseau cubique simple. Le facteur de concentration de contrainte théorique sur un pore sphérique étant de $K_t = 2$ contre $K_t = 3$ pour un tube horizontal, on devrait trouver, entre une porosité nulle et les faibles porosités, une chute de l'ordre de $2/3$ provoquée par ce K_t de 3. En revanche, la décroissance de la quantité $1/K_t$ avec la porosité est essentiellement due aux interactions entre les tubes horizontaux. Ainsi, pour les tubes horizontaux seuls, l'interaction commence à se faire sentir pour des rapprochements relatifs L/r de l'ordre de quatre et correspond à une porosité d'environ 10%. En revanche, pour les tubes interconnectés, on ne retrouve un tel rapport L/r de quatre que pour une porosité de l'ordre de 30% ; la décroissance attendue de $1/K_t$ est donc plus douce que dans le cas des seuls pores tubulaires horizontaux parallèles. Elle rejoint d'ailleurs, pour les fortes porosités (point simulé), la tendance caractéristique des pores sphériques, moins pénalisants que les tubes horizontaux.

Ces hypothèses demandent toutefois à être confirmées par des simulations sur toute la gamme de porosité.

5.1.2 Réseau de mésopores entre des macropores

Un autre type de structure a déjà été réalisé au laboratoire lors d'études précédentes en créant un réseau d'interconnexion entre les macropores. Cette structure peut être par exemple obtenue en remplaçant une partie des particules de naphthalène par des cristaux de sucre (saccharose). Le sucre, pendant le traitement thermique d'élimination du porogène, fond et son volume augmente sensiblement. Le sucre fondu se force alors un passage vers l'extérieur du bloc de BCP en forant des canaux tortueux dans toutes les directions. Le matériau contenant déjà un grand nombre de macropores laissés par les particules de naphthalène qui se sont sublimées à plus basse température, les canaux lient la plupart des macropores entre eux pour former un réseau de macropores interconnectés par des canaux de plus petit diamètre.

Afin de représenter de manière simple ce type de microstructure, nous avons connecté les pores sphériques de même taille de la référence de la Partie 4 avec des canaux reliant de proche en proche les pores selon les trois directions de l'espace. Le rapport entre le diamètre du pore sphérique et le diamètre des canaux cylindriques est choisi pour correspondre à la réalité (de l'ordre de 5). Des conditions limites périodiques sont de nouveau appliquées. Une représentation d'un cube élémentaire de cette microstructure est donnée sur la Figure 105.

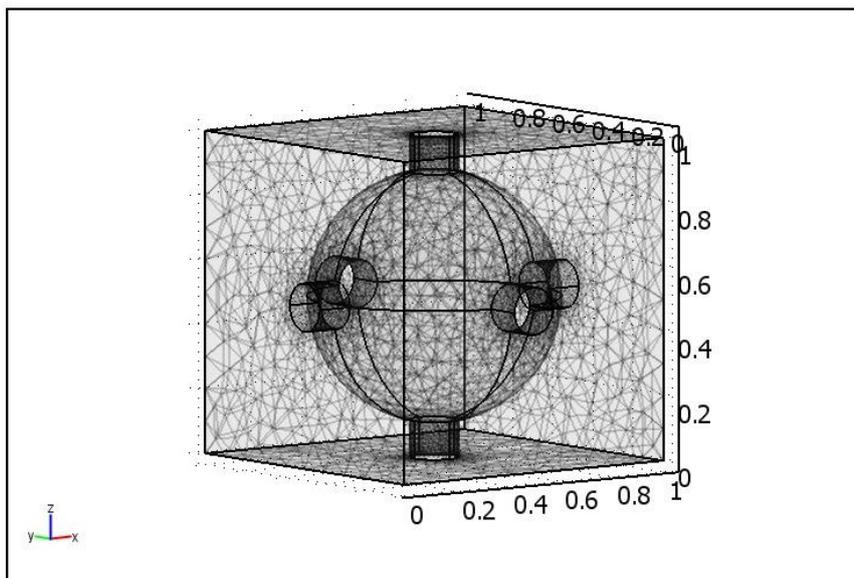


Figure 105 : Maillage des échantillons contenant des pores sphériques reliés par un réseau de canaux tubulaires.

Les variations du module d'Young relatif et de l'inverse du facteur de concentration de contrainte $1/K_t$ sont calculées et présentées respectivement sur les Figure 106 et Figure 107. Les variations obtenues pour le matériau contenant des pores tubulaires horizontaux et des pores sphériques sont ajoutées sur les graphiques à titre de comparatif visuel ainsi que les modèles analytiques qui permettent les meilleures descriptions des simulations.

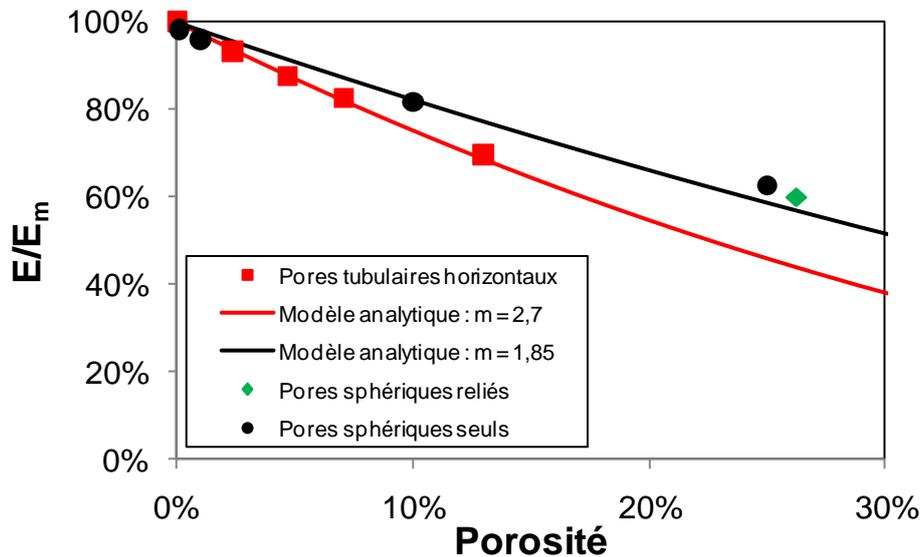


Figure 106 : Variation du module d'Young relatif en fonction de la macroporosité pour différentes formes de pores.

L'introduction des tubes reliant les pores les uns aux autres ne semble pas beaucoup influencer le module d'Young du matériau. Son comportement élastique semble donc dans ce cas principalement affecté par les macropores sphériques (rayon relatif de 0,391) qui sont de diamètre (donc de volume) beaucoup plus grand que les tubes (rayon relatif de 0,075).

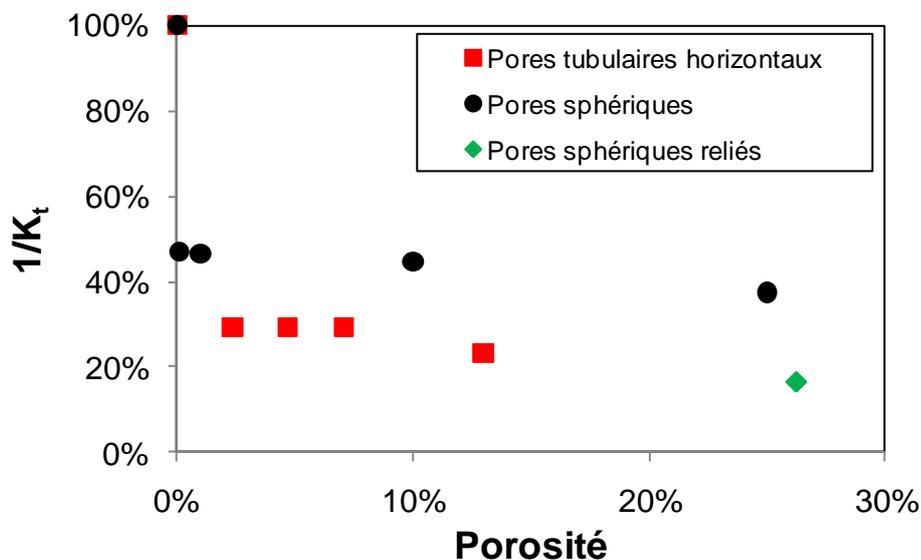


Figure 107 : Variation de $1/K_t$ en fonction de la macroporosité pour différentes formes de pores.

Comme dans le cas des pores tubulaires interconnectés, on s'attend à retrouver une chute initiale de $1/K_t$ de l'ordre de $2/3$ due à la concentration de contrainte par les petits canaux horizontaux ($K_t = 3$). En revanche, pour les plus fortes porosités, la décroissance de la quantité $1/K_t$ avec la porosité est également due aux interactions entre les gros pores sphériques, d'où un comportement (point simulé) intermédiaire entre les pores sphériques et les pores tubulaires horizontaux. Ces hypothèses demandent également à être confirmées par des simulations sur toute la gamme de porosité.

5.1.3 Réseau de pores tubulaires enchevêtrés

Un dernier type de structure, contenant des pores tubulaires enchevêtrés, pourrait être fabriqué en mélangeant des fibres longues dégradables avec la poudre de CDA avant pressage. En supposant qu'il serait possible de bien disperser les fibres dans le matériau, on obtiendrait des pores tubulaires de diamètre quasi constant traversant le matériau sur d'assez longues distances (par rapport au diamètre) sans pour autant s'interconnecter. Ce type de microstructure a été représenté par des cubes élémentaires de matériau contenant trois pores tubulaires coudés reliant entre elles les faces du cube deux à deux. Grâce à l'utilisation des conditions limites périodiques, ce cube élémentaire est représentatif d'un réseau de pores tubulaires continus qui n'entrent jamais en contact les uns avec les autres. Des représentations de cubes élémentaires de ce type de microstructure sont données sur la Figure 108. La variation de la porosité est obtenue en modifiant progressivement le diamètre des tubes.

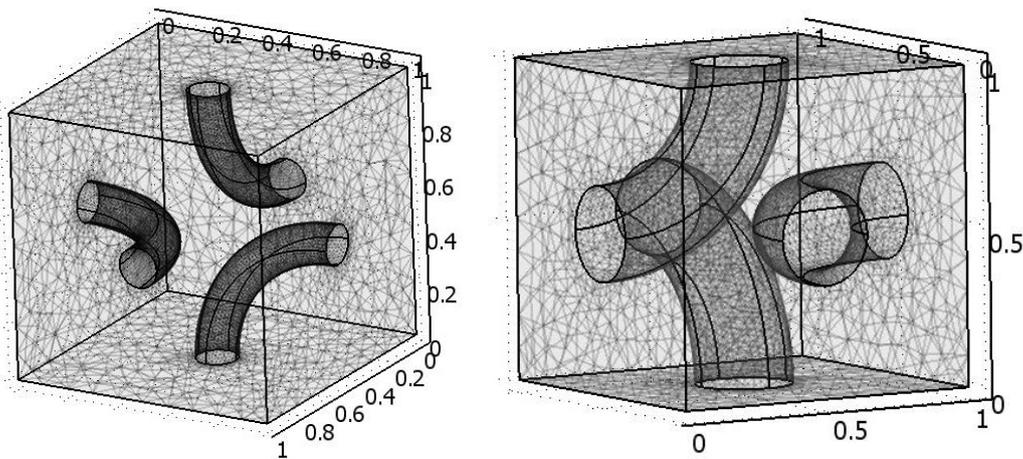


Figure 108 : Maillage des échantillons présentant des pores tubulaires tortueux continus.

Les variations du module d'Young relatif et de l'inverse du facteur de concentration de contrainte $1/K_t$ sont calculées et présentées respectivement sur les Figure 109 et Figure 110. Les variations obtenues pour le matériau de référence contenant des pores sphériques de même taille disposés sur un réseau cubique simple sont ajoutées sur les graphiques à titre de comparatif visuel, ainsi que les modèles analytiques qui permettent les meilleures descriptions des simulations.

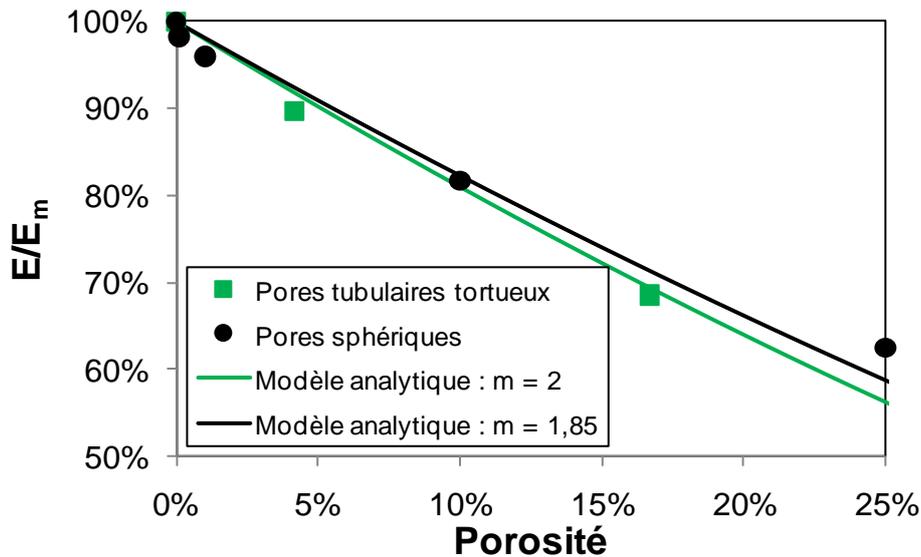


Figure 109 : Variation du module d'Young relatif en fonction de la macroporosité introduite par les pores tubulaires tortueux continus.

Sur la plage de porosité de 0 à 25%, le modèle analytique permet une bonne description des valeurs de module d'Young relatif du matériau contenant des pores tubulaires enchevêtrés en fonction de la porosité pour une valeur de $m = 2$. La décroissance du module d'Young en fonction de la porosité est légèrement plus rapide pour des pores tubulaires tortueux que pour des pores sphériques (m plus grand que pour décrire la référence). Les pores tubulaires tortueux sont donc plus défavorables que des pores sphériques bien dispersés.

On observe que la concentration de contrainte dans le matériau est toujours plus importante pour les matériaux contenant des tubes tortueux que pour un matériau contenant des pores sphériques sur les plages de porosité testées. En effet, le K_t d'un pore tubulaire tortueux doit être approximativement le même que celui d'un pore tubulaire horizontal soit environ 3, d'où une chute d'un facteur 3 de la valeur de $1/K_t$ dès l'introduction des pores, ce qui est forcément plus sévère qu'un $K_t = 2$ pour les sphères qui provoque une chute d'un facteur 2 de la valeur de $1/K_t$.

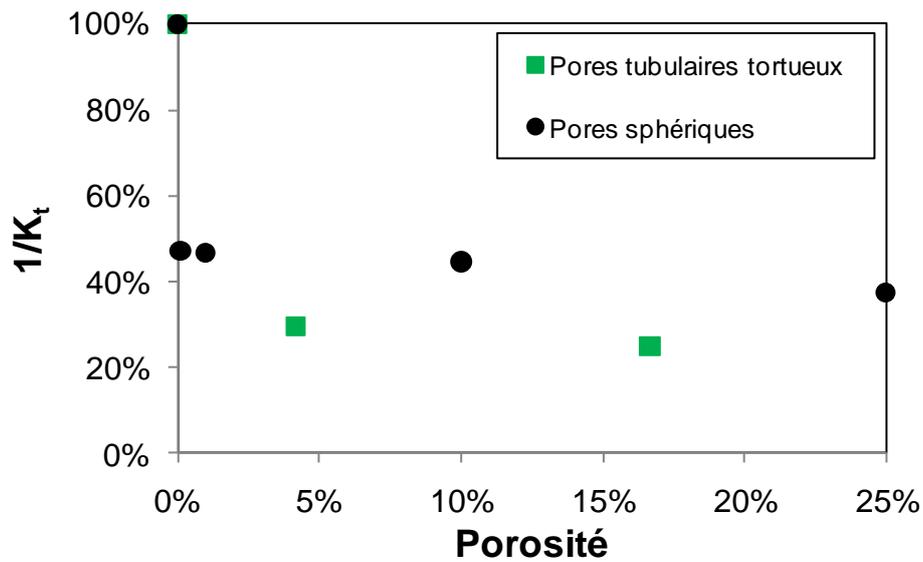


Figure 110 : Variation de $1/K_t$ en fonction de la macroporosité induite par les pores tubulaires enchevêtrés.

D'après ces résultats, les pores tubulaires tortueux répartis de cette manière dans l'éprouvette concentrent plus les contraintes que des pores sphériques homogènement répartis à porosité équivalente et le matériau devrait alors se fissurer pour des contraintes plus basses. Cette structure poreuse n'est pas optimisée du point de vue mécanique puisque les contraintes y sont plus concentrées sur les pores, mais le matériau pourrait permettre une meilleure ostéoconduction même pour des porosités plus faibles qu'en présence de pores sphériques isolés.

5.1.4 Conclusions partielles

Comme prévu du point de vue théorique, la plus forte concentration de contrainte est obtenue sur les pores tubulaires horizontaux ($K_t = 3$) et la plus faible sur les pores tubulaires verticaux (qui ne concentrent pas la contrainte par d'autres effets que la réduction de la surface portante). Les structures contenant principalement des pores sphériques ou mixant les pores horizontaux et verticaux présentent des comportements de déformation intermédiaires entre ces deux limites.

5.2 Fabrication et essais mécaniques

5.2.1 Fabrication d'éprouvettes percées

Afin de vérifier que les conclusions du paragraphe précédent sur l'optimisation des structures macroporeuses par simulation sont applicables à la réalité de nos matériaux, nous avons fabriqué des éprouvettes d'essais de compression, percées de trous traversants à l'aide d'un foret en carbure de 1,5 mm de diamètre. Ces trous sont percés dans des éprouvettes contenant déjà une structure poreuse bimodale : une microporosité résultant d'un frittage à 900°C ($p_{\text{micro}} \# 40\%$) et des macropores formés par sublimation de particules de naphthalène ($p_{\text{macro}} \# 20\%$). Cette structure de référence a été choisie pour avoir une porosité totale initiale de l'ordre de 50% (ce qui permet d'après la littérature d'avoir de bonnes propriétés biologiques de reconstruction osseuse) et des propriétés mécaniques suffisantes ($\sigma_r \# 18 \text{ MPa}$) pour parvenir à les mesurer dans de bonnes conditions. Les perçages correspondent aux mêmes distributions de trous que pour les éprouvettes simulées au paragraphe 5.1.1. Des photos de ces différentes éprouvettes sont présentées sur la Figure 111 pour celles percées de trous horizontaux et sur la Figure 112 pour celles percées verticalement.

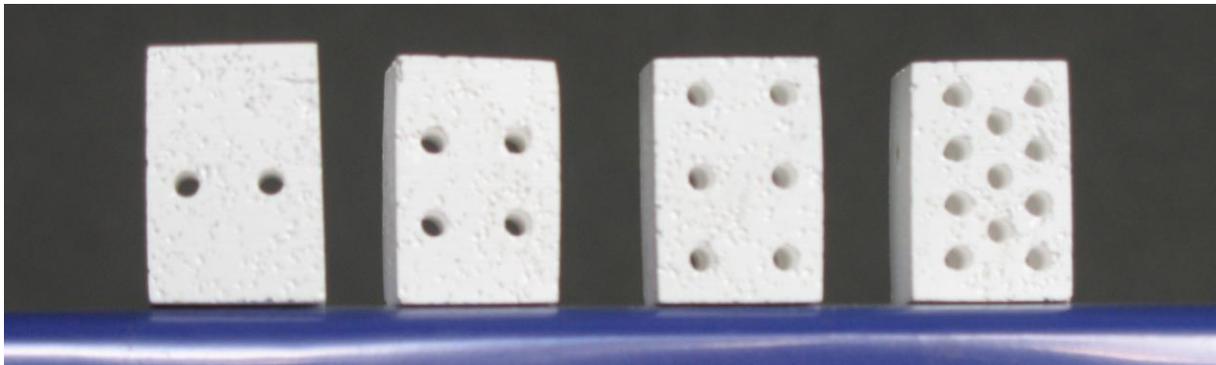


Figure 111 : Photographie des éprouvettes percées de trous horizontaux (vue de face).

Les éprouvettes contenant deux pores, quatre pores ou six pores tubulaires horizontaux présentent deux colonnes de pores et donc une même surface portante minimale alors que les éprouvettes contenant onze pores en présentent trois.

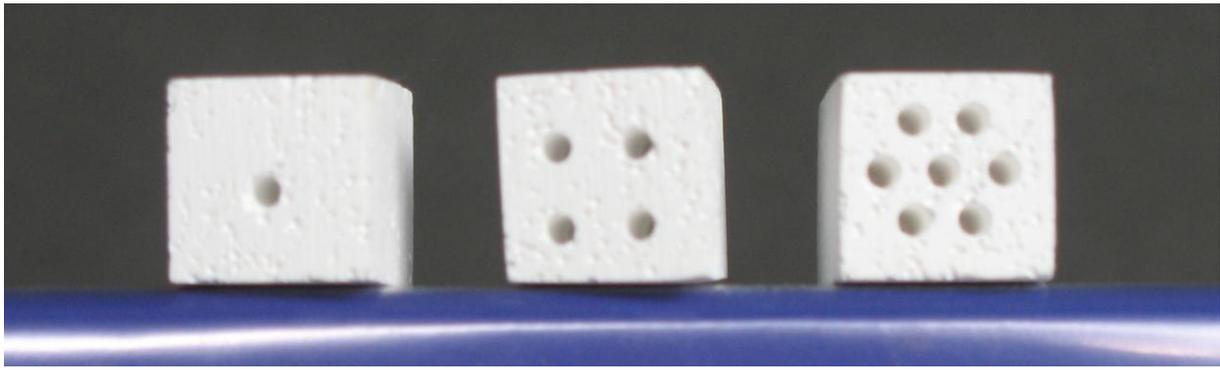


Figure 112 : Photographie des éprouvettes percées de trous verticaux (vue de dessus).

Les éprouvettes contenant un pore, quatre pores ou sept pores tubulaires verticaux sont percées de manière à ce que ces pores soient espacés de la manière la plus homogène possible.

5.2.2 Résultats des essais de compression

Les résultats des essais de compression réalisés sur une ou deux éprouvettes de chacune des configurations précédemment décrites sont tracés sur la Figure 113 en fonction de la porosité supplémentaire introduite dans l'éprouvette par les pores tubulaires. Les points bleus correspondent à la moyenne des mesures réalisées sur les éprouvettes contenant un, quatre ou sept tubes verticaux alors que les points rouges correspondent aux mesures effectuées sur des éprouvettes contenant deux, quatre, six ou onze tubes horizontaux.

La contrainte de référence est la moyenne de quatre mesures réalisées sur des éprouvettes ne contenant pas de tubes percés et vaut 10,1 MPa pour une porosité totale moyenne $p_{\text{totale}} = 54,5\%$. Si l'on considère que cette porosité totale comprend une microporosité $p_{\text{micro}} = 40\%$ comme pour les éprouvettes de la Partie 3 frittées à 900°C et une macroporosité $p_{\text{macro}} = 25\%$ (non vérifiées), la contrainte théorique de rupture du matériau serait de l'ordre de 12 MPa ce qui est proche des 10,1 MPa mesurés.

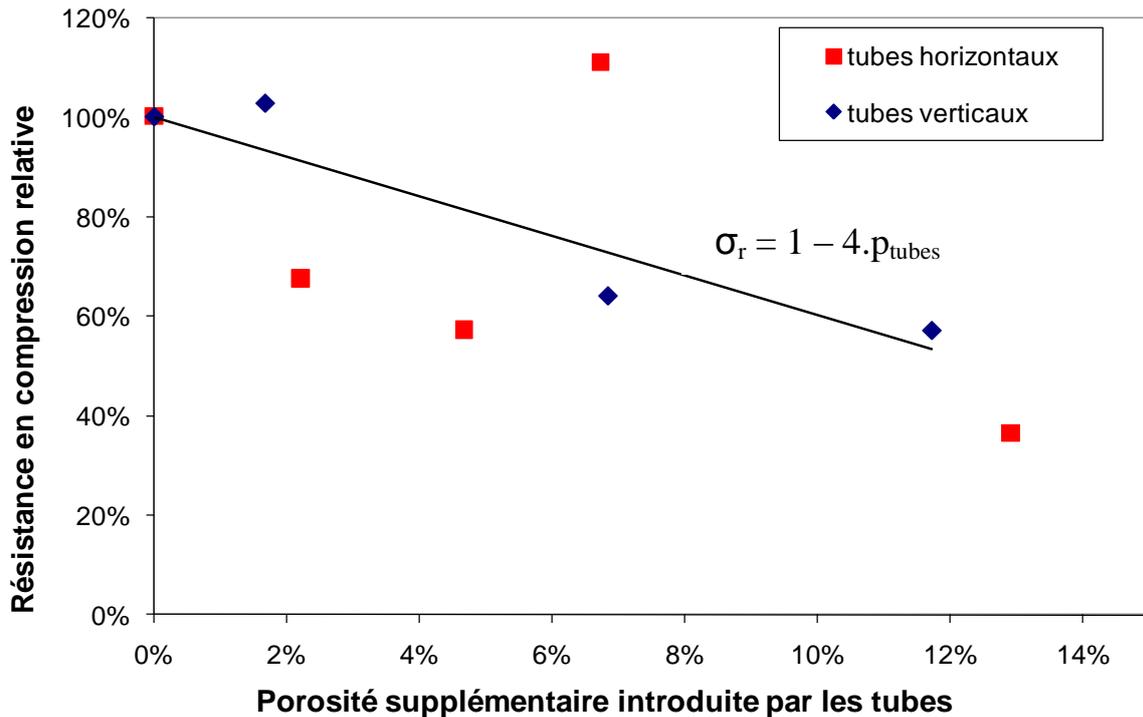


Figure 113 : Variation de la contrainte de rupture en compression d'un BCP en fonction de la porosité supplémentaire introduite par le perçage de tubes.

L'introduction de tubes horizontaux dans le matériau provoque globalement une diminution de la résistance en compression du matériau mais les tendances observées ne sont pas suffisamment claires pour en tirer des conclusions (présence ou non d'un saut de porosité lors de l'introduction des tubes dans le matériau qui indiquerait une modification de la nature ou de la taille du défaut critique ; résistance supérieure du matériau contenant 6 pores tubulaires horizontaux réellement aberrante ou juste due à la variabilité des mesures). Il faudrait augmenter le nombre d'éprouvettes testées pour espérer obtenir des résultats plus exploitables.

L'introduction de tubes verticaux dans le matériau ne provoquant pas de saut de contrainte de rupture, le défaut critique contenu dans le matériau ne semble donc pas modifié par le perçage du matériau dans le sens de l'application du chargement. Il n'y a pas de tendance claire quant à la forme mathématique permettant de bien décrire les décroissances de la résistance en compression du matériau en fonction de la porosité introduite par le perçage. Il est en revanche évident que celle-ci diminue plus rapidement avec la porosité que la valeur $1/K_t$ simulée dans le paragraphe précédent et prévue par la théorie en $(1-p)$ pour les pores tubulaires verticaux. De nouveau, il ne semble pas possible d'expliquer la variation de la contrainte de rupture du matériau à l'aide d'une théorie uniquement basée sur la concentration de la contrainte sur les pores.

La décroissance plus rapide de la valeur de $1/K_t$ lorsque la porosité augmente pourrait néanmoins venir d'une forme d'interaction entre les tubes verticaux et les macropores déjà présents dans la structure. En effet, les tubes verticaux ont beau ne pas générer de gradient de contrainte dans la section solide, ils limitent par contre la surface portante et aussi la taille des ligaments à fracturer pour rejoindre une surface libre. Les amas de macropores présents dans le matériau avant son perçage sont, pour une macroporosité de 25%, de l'ordre du millimètre de diamètre apparent, calculé à partir des modélisations du paragraphe 3.5.4. En conséquence, dès l'introduction de quelques tubes dans le matériau, cette « taille de ligaments » devient de l'ordre de grandeur de la taille du défaut critique. Ainsi, si l'on cherche à écrire la relation entre contrainte de rupture et ténacité, $K_{IC} = \sigma_r Y \sqrt{a_c}$, dans l'espace entre deux pores verticaux (ligament à fracturer), on se retrouve dans une configuration schématisée sur la Figure 114 a.

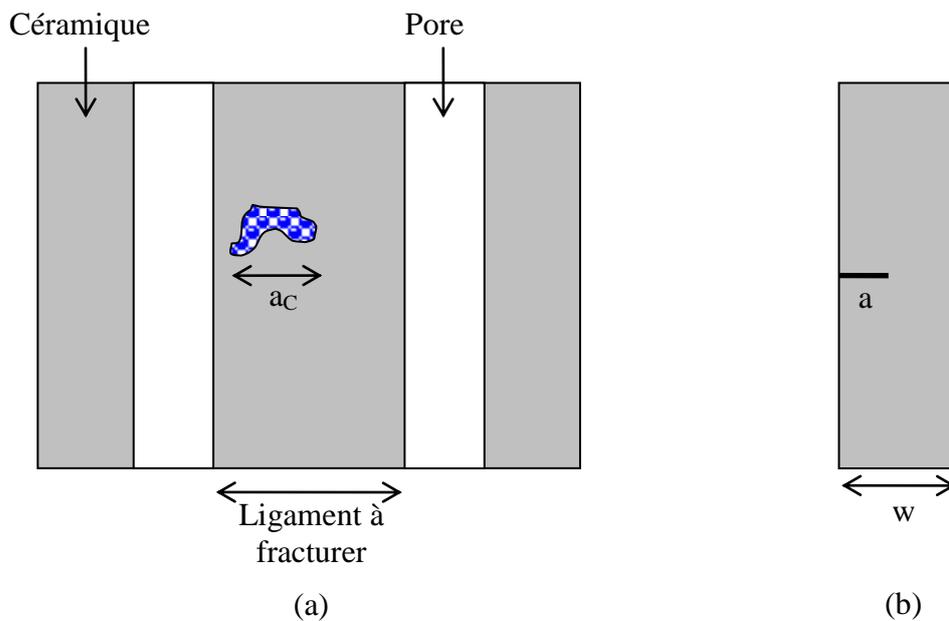


Figure 114 : Schémas (a) d'un amas de macropores dans une éprouvette percée de pores tubulaires verticaux, (b) d'une éprouvette de ténacité de type « SENT ». Les deux objets sont sollicités verticalement.

Dans le ligament de céramique situé entre les deux trous verticaux, on peut faire l'analogie entre le défaut critique, de taille a_c du même ordre de grandeur que le ligament à fracturer, et l'entaille d'une éprouvette de type « SENT » (Single Edge Notched Tension en anglais, cf. Figure 114 b), de taille a pour une largeur d'éprouvette w . Dans ce dernier cas, le facteur géométrique est une fonction croissante du rapport a/w , et dont la croissance devient

très forte dès que a devient non négligeable devant w . Par analogie, donc, lorsque notre défaut a_c devient non négligeable devant la taille du ligament à fracturer, le facteur géométrique associé Y croîtrait fortement et conduirait à une décroissance rapide de la contrainte de rupture lorsque la porosité augmente (c'est-à-dire lorsque l'espacement entre les trous diminue).

Ainsi le plus important, du point de vue applicatif, reste de s'assurer que la structure macroporeuse choisie soit toujours la plus homogène possible et que les pores qui la constituent restent suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas interagir, que ce soit par recouvrement des champs de contrainte ou par un trop grand raccourcissement des ligaments à fracturer. Or, cette précaution s'oppose à la nécessité d'avoir une importante macroporosité pour permettre la repousse osseuse, nécessitant de se contenter du meilleur compromis porosité/propriétés mécaniques ou de développer de nouveaux matériaux susceptibles de lever cette limite technologique. Cependant, quels que soient les matériaux choisis les comportements et les conclusions tirés pour les céramiques resteront probablement aussi valables pour ces nouveaux matériaux et une attention particulière devra être apportée à leur architecture.

Synthèse et perspectives

Les phosphates de calcium, en particulier les BCP (mélanges biphasés d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique β), sont couramment utilisés pour fabriquer des implants de substitution osseuse. Ils sont particulièrement intéressants car leur composition chimique, proche de celle de la partie minérale de l'os, leur permet d'être dégradés par l'organisme et remplacés par un os naturel lors du processus de remodelage du squelette. Pour permettre une conduction de la repousse osseuse jusqu'au cœur de l'implant, celui-ci doit présenter une architecture poreuse particulière composée d'une importante macroporosité (plus de 30%) et d'une microporosité interconnectée, résultant du frittage incomplet de la céramique. Sous ces conditions les BCP poreux remplissent idéalement les fonctionnalités biologiques de l'os remplacé. Cependant, plus la porosité introduite dans le matériau est grande et plus ses propriétés mécaniques diminuent. Or, une des fonctionnalités que doivent assurer ces implants le temps d'être dégradés et remplacés par le nouvel os est celle de support mécanique. Pour pouvoir comparer les performances des substituts et proposer des améliorations de leur structure, il est donc important de bien comprendre l'influence de la porosité et de sa morphologie sur leur comportement mécanique.

Une campagne de mesure de plusieurs propriétés mécaniques sur des BCP, fabriqués selon le même protocole de synthèse et dont la microstructure varie sur de très larges gammes de macroporosité et de microporosité, est apparue comme manquante dans la littérature. Afin de répondre à ce besoin et de pouvoir éprouver la validité de modèles analytiques et de leurs hypothèses de construction, un grand nombre d'éprouvettes d'essais mécaniques a été taillé dans des plaques de BCP contenant des couples de macroporosité et de microporosité différents, balayant toute la gamme fabricable et testable. Ces éprouvettes ont été testées sur une machine universelle d'essais mécaniques pour obtenir une représentation de la variation du module d'Young, de la ténacité et de la résistance en compression du matériau en fonction de ces deux porosités distinctes.

Des modèles analytiques originaux dérivant de ceux de Tancret *et al.* (Tancret et al., 2006) ont ensuite été proposés pour décrire les mesures du module d'Young, de la ténacité et de la résistance en compression du matériau en tenant compte du fait que les propriétés mécaniques du matériau au tout début de son frittage sont faibles mais non nulles.

Ces modèles présentent la même forme mathématique (Eq. 64) pour les trois propriétés mécaniques :

$$X = \left\{ X_0 \cdot [N_C \cdot (1 - p_{\text{micro}}) - (N_C - 1) \cdot (1 - p_{\text{micro}})^{2/3}] + X_{\text{min}} \right\} \cdot (1 - p_{\text{macro}})^m \quad (64)$$

où X désigne E , K_{IC} , σ_r ou H suivant la propriété mécanique mesurée, $X_0 + X_{\text{min}}$, la propriété mécanique de référence du matériau parfaitement dense, X_{min} , celle du matériau au tout début de son frittage, N_C , le nombre de coordination et m un paramètre dépendant de la morphologie des macropores. Ces modèles sont construits les uns à partir des autres en faisant quatre hypothèses que nous avons cherché à confirmer :

- En raison de la différence de morphologie et de taille (deux ordres de grandeurs) entre la macroporosité et la microporosité, les influences de ces deux caractéristiques du matériau sont supposées indépendantes l'une de l'autre. Un principe d'homogénéisation est alors utilisé afin de décrire le matériau comme une matrice microporeuse contenant des macropores isolés. Les influences de la microporosité sur les propriétés de la matrice céramique d'une part, et de la macroporosité sur celles du matériau macroporeux d'autre part, sont décrites séparément à l'aide de modèles analytiques dont les conditions aux limites respectent la réalité physique. Une simple combinaison des deux modèles est alors proposée pour décrire le comportement global du matériau. La description des résultats par les modèles analytiques étant bonne quelles que soient les porosités, cette hypothèse de construction a été validée.

- Wagh *et al.* ont proposé l'hypothèse que la déformation nécessaire à la fissuration d'un matériau fragile est constante quelle que soit sa porosité (Wagh et al., 1993) et que l'énergie qu'il a stockée lors de son chargement est entièrement consommée pour créer de nouvelles surfaces libres lors de la fracture (amorçage et propagation de fissure). Cette hypothèse permet d'écrire un modèle de ténacité avec la même forme mathématique que le modèle de module d'Young, décrivant le comportement élastique du matériau en fonction de sa porosité. Cette hypothèse est exploitée pour écrire un modèle de ténacité en fonction de la microporosité et de la macroporosité. Tancret *et al.* avaient de plus suggéré, que si les mécanismes de fracture étaient les mêmes quelle que soit la porosité, cela pouvait constituer une condition suffisante (mais non nécessaire) pour considérer que la déformation à la rupture est constante. Nous avons observé des changements dans les mécanismes de fracture de nos BCP en fonction de leur microporosité ; cependant les variations de la ténacité en fonction de la microporosité présentent des décroissances monotones de la même forme que pour le modèle de module d'Young. Étant donné par ailleurs que des mécanismes de rupture mixtes sont observés sur les surfaces de fracture, nous avançons l'hypothèse que les énergies

nécessaires à la fissuration de nos BCP dans les modes intergranulaire et transgranulaire sont voisines. Par conséquent, bien que l'hypothèse de passage d'un modèle de module d'Young à un modèle de ténacité ne puisse pas être formellement validée, nous ne la rejetons pas non plus et nous la supposons valide. Des travaux supplémentaires pourraient être menés afin d'expliquer les raisons des changements de mécanismes de rupture en fonction de la microporosité. En particulier, il serait intéressant de déterminer si ces mécanismes sont préférentiellement liés à une des deux phases (HA et β -TCP) ou à des interfaces particulières entre les grains d'HA et de β -TCP. Pour y parvenir, il faudrait auparavant être capable de déterminer sur les surfaces de rupture de quelle phase relève chaque grain et éventuellement de relier chaque phase à un type de rupture préférentiel. La sensibilité de notre analyse par EDS n'a pas été suffisante pour pouvoir séparer les grains de BCP en deux classes distinctes mais l'expérience pourrait être répétée sur un dispositif présentant une meilleure résolution (microsonde de Castaing). Par ailleurs, les changements de mécanismes de fracture et leur mixité sur nos surfaces de rupture pourraient aussi être le résultat des hétérogénéités du frittage de la céramique à cause de variations locales de morphologie, de composition chimique ou de compaction, ce qui demanderait aussi d'autres recherches plus approfondies.

- La troisième hypothèse de construction consistait à considérer que, quelle que soit la porosité, le défaut critique aboutissant à la ruine du matériau par rupture fragile est, dans tous les cas, un macropore de taille et de forme identique (pour rappel, les macropores sont générés par sublimation de particules de naphthalène tamisées et sont plusieurs centaines ou milliers dans chaque échantillon de compression ; le macropore le plus pénalisant dans chaque éprouvette peut donc être supposé quasiment de même taille et de même forme). Dans ce cas, on peut considérer la contrainte de rupture du matériau comme proportionnelle à sa ténacité. Par ailleurs, le décalage de la rupture des éprouvettes de flexion contenant un unique macropore, ainsi que le saut de contrainte de rupture entre les matériaux contenant quelques macropores et ceux n'en contenant aucun, confirment que les défauts critiques sont liés à la présence des macropores. Cette hypothèse ne permet cependant pas d'expliquer la décroissance plus rapide de la résistance mécanique par rapport à celle de la ténacité et du module d'Young ; elle est donc rejetée. À partir de l'observation des éprouvettes il est montré que les particules de naphthalène sont difficiles à disperser de manière homogène et ont tendance à générer des zones de matériaux affaiblies par le rassemblement de plusieurs macropores proches les uns des autres. Ces zones d'amas ont statistiquement plus de chances d'apparaître et d'être de plus grande taille à mesure que la microporosité du BCP augmente. Une hypothèse supplémentaire est alors proposée pour expliquer la différence entre les

modèles de résistance en compression par rapport à ceux de ténacité et de module d'Young : les défauts critiques dans les éprouvettes de compression ne seraient pas toujours des macropores uniques mais seraient dans la majorité des cas des « amas » de macropores dont la taille augmente à mesure que la macroporosité introduite croît. Afin de confirmer cette hypothèse, des travaux supplémentaires pourraient être réalisés ; par exemple, de la même manière que des macropores uniques ont été introduits volontairement dans des barreaux de flexion afin de vérifier que la fracture traversait toujours ces macropores, on pourrait envisager d'introduire des « amas » de macropores dans des éprouvettes et de répéter l'expérience. En se basant sur les travaux d'autres auteurs, nous avons de plus envisagé que la proximité des macropores dans les « amas » pourrait suffisamment affaiblir la résistance mécanique locale du matériau pour qu'une microfissuration sous-critique se produise pendant le chargement. Celle-ci serait alors susceptible de joindre les macropores entre eux, aboutissant à la formation de défauts de plus grande taille dans le matériau. La taille et la criticité de ces défauts augmenterait alors avec la macroporosité et provoquerait la décroissance plus rapide de la résistance mécanique du matériau avec l'augmentation de la macroporosité. L'observation directe de ces défauts est impossible à partir des éprouvettes de compression car elles sont détruites lors des tests. Mais, compte-tenu que des petits craquements sont audibles lors du chargement des éprouvettes avant d'atteindre la contrainte de rupture, nous pensons qu'ils pourraient être un signal émis lors de la microfissuration sous-critique du matériau (Merkert et al., 1998) et qu'il serait possible de stopper l'essai de compression dès leur détection par émission acoustique. Les éprouvettes pourraient alors être imprégnées de résine et découpées afin d'essayer de repérer et de mesurer l'étendue de ces microfissures joignant les macropores. Une autre perspective intéressante consisterait à vérifier si une telle croissance sous-critique de microfissures interviendrait pour un chargement en traction ou en flexion. En effet, bien que de tels effets aient déjà été mis en évidence dans d'autres matériaux (Merkert et al., 1998; Pernot et al., 1999), la croissance stable de fissures est plutôt une caractéristique des chargements en compression (Sammis et al., 1986). Si une différence de comportement existait entre traction et compression, cela pourrait conduire à des évolutions différentes de la taille du défaut critique avec la macroporosité, et, par conséquent, à des paramètres m différents (probablement compris entre 2,5 et 5, puisque la compression est la configuration qui favorise la croissance stable des défauts, cette dernière ayant été proposée comme responsable de l'augmentation de m).

- Enfin, Tancret *et al.* ont aussi suggéré que l'indentation est principalement gouvernée par les mécanismes de fracture. La variation de la dureté du matériau en fonction de sa porosité pourrait alors être décrite avec un modèle de même forme mathématique que les précédents. La mesure de la dureté des BCP n'a cependant pas pu être réalisée dans de bonnes conditions avec un poinçon conique comme indenteur (impossibilité d'obtenir des empreintes de taille suffisamment grande pour être significatives devant la microstructure). Il serait intéressant de définir un protocole expérimental permettant de telles mesures, d'une part pour tester le modèle de dépendance vis-à-vis des deux types de porosité, d'autre part, d'un point de vue plus fondamental, pour approfondir la connaissance des mécanismes de déformation et d'endommagement des matériaux poreux sous indentation (microfissuration, compaction...).

D'un point de vue applicatif, si l'on suppose que la repousse osseuse est du même ordre pour une porosité totale identique (ce qui est très approximatif car la coexistence des deux types de porosités est indispensable), il serait intéressant de pouvoir identifier les couples macroporosité-microporosité qui conduiront pour chaque porosité totale à un optimum de propriétés mécaniques. Pour ce faire, les modèles décrivant les propriétés mécaniques en fonction de la macroporosité et de la microporosité peuvent être représentés de différentes manières. Par exemple, des courbes d'isopropriété mécanique et d'isoporosité totale peuvent être tracées en fonction de la macroporosité et de la microporosité sur un même graphique. Deux exemples de ce type de représentation sont proposés sur la Figure 115 : la première correspond à notre modèle de module d'Young en fonction des porosités micro et macro ($N_C = 4,8$ et $m = 2,5$, en haut sur la Figure 115) et la seconde au modèle de résistance mécanique en compression ($N_C = 4,8$ et $m = 5$, en bas sur la Figure 115).

Ce type de représentation permet de visualiser rapidement si c'est la macroporosité ou la microporosité qui est la plus pénalisante pour différentes porosités totales cibles. Dans le cas du module d'Young (faible valeur de m), la propriété décroît plus rapidement avec la microporosité qu'avec la macroporosité, sauf pour les faibles porosités totales (en-deçà de 9,4%). Pour obtenir un BCP poreux pour la substitution osseuse avec une forte porosité totale et un module d'Young maximal, il vaudrait donc mieux conserver lors du frittage une microporosité minimale (la plus proche possible des 9,4% limites) simplement suffisante pour permettre la percolation des fluides biologiques dans tout le matériau et générer la quantité de macropores nécessaires pour atteindre la porosité totale cible. Au contraire, pour obtenir un matériau avec une résistance en compression maximale, il vaudra mieux fritter le matériau à basse température pour avoir une microporosité de l'ordre de 37% et générer seulement ensuite des macropores en quantité juste suffisante pour atteindre la porosité totale cible.

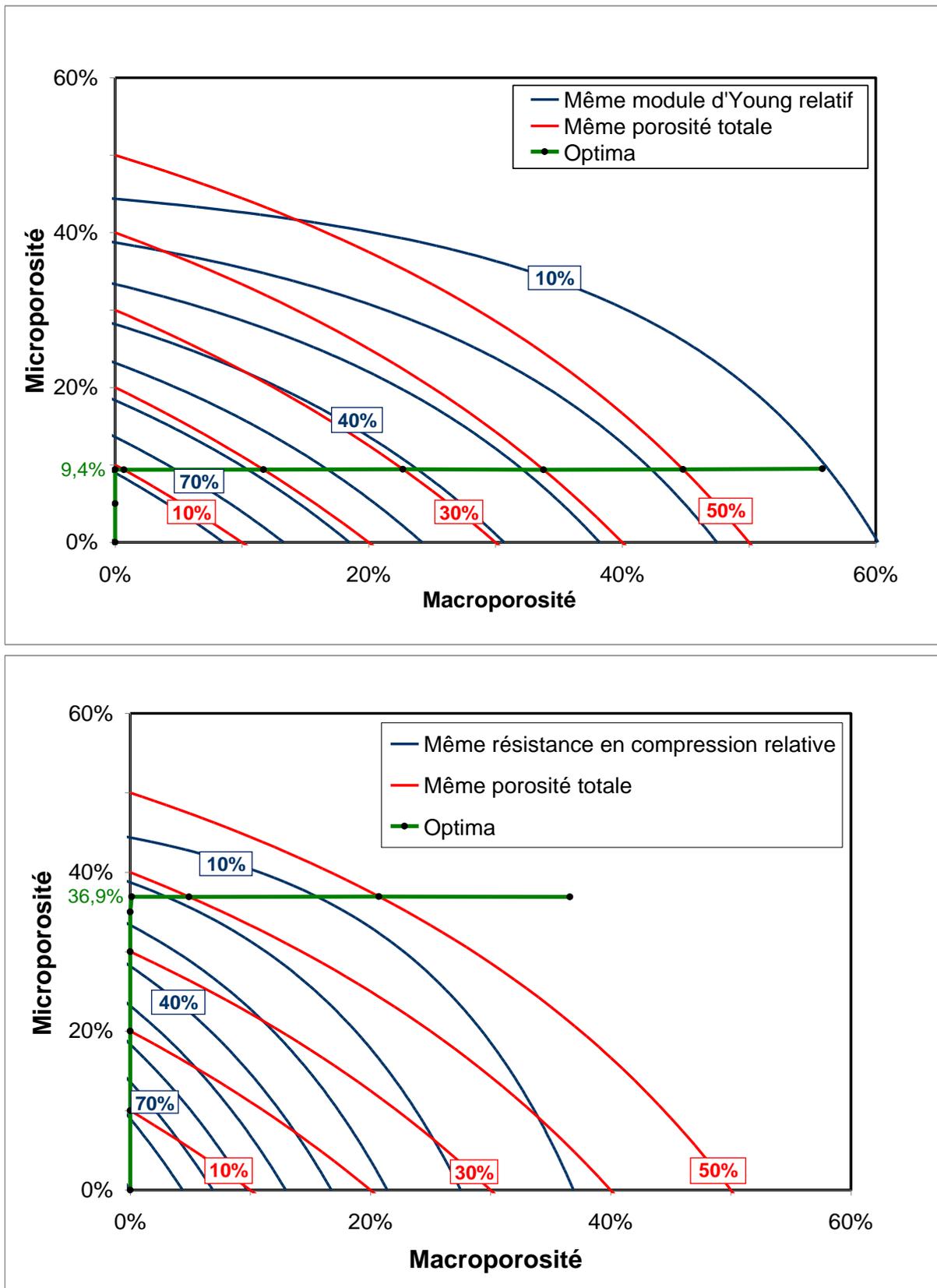


Figure 115 : Représentation sous forme de courbes d'isopropri t s mécaniques (en bleu) et d'isoporosité totale (en rouge) des modèles analytiques de module d'Young relatif (en haut) et de résistance en compression relative (en bas).

Parmi les paramètres du modèle analytique, le paramètre m , qui contrôle la vitesse de décroissance des propriétés en fonction de la macroporosité et qui est une traduction mathématique de la « tortuosité » et du « désordre » de la structure macroporeuse, est le seul dont la valeur ne puisse être déterminée par mesure directe. Il regroupe la contribution de plusieurs caractéristiques morphologiques du matériau, dont l'une pourrait être la formation « d'amas ». Cette formation d'amas n'aurait une influence importante que sur la résistance mécanique du matériau (mais pas sûr ses propriétés « intrinsèques » telles que le module d'Young ou la ténacité) qui doublerait la valeur de m de 2,5 à 5 dans le cas de nos BCP. D'une manière générale, quelle que soit la propriété mécanique concernée (élasticité ou rupture), la contribution respective des variations de ces différentes caractéristiques sur la valeur du paramètre m n'avait pas encore été étudiée systématiquement. Pour ce faire, une méthode de simulation numérique micromécanique par éléments finis a été utilisée pour calculer la réponse élastique de matériaux présentant des architectures macroporeuses diverses. La variation du module d'Young en fonction de la macroporosité présente, pour toutes les structures simulées, une forme peu différente de celle prévue par le modèle analytique précédemment validé. L'outil numérique a ensuite été utilisé pour déterminer et hiérarchiser plus précisément l'influence des différents types de désordre de la structure (forme, taille, distribution en taille et dispersion des pores) sur la déformation globale des microstructures simulées. La contribution de chacune de ces modifications sur la valeur du paramètre m du modèle a été déterminée dans le cas de pores sphériques et il a été montré que le simple cumul des contributions de la dispersion aléatoire des pores (augmentation de m de quelques pourcents) et de la distribution en taille (augmentation de m de l'ordre de 10%) permet d'obtenir une bonne description des résultats des simulations sur un matériau contenant ces deux formes de désordre. À partir de cette observation, nous avons fait l'hypothèse que toutes les sources de « désordre », du point de vue de la morphologie de la macroporosité, contribuaient à l'augmentation du paramètre m et que ces contributions pouvaient simplement être additionnées pour obtenir la valeur du paramètre m pour la description du comportement élastique d'un matériau contenant plusieurs sources de « désordre ». Nous avons ensuite modifié la forme des pores pour les remplacer par des pores de forme plus « pénalisante », c'est-à-dire concentrant plus les contraintes sur leur périphérie dans le plan perpendiculaire à la direction d'application de la contrainte ou réduisant plus rapidement la surface portante minimale en fonction de la porosité. Nous avons simulé des matériaux contenant des pores cubiques orientés de la même manière que le cube élémentaire ou dressés sur une pointe et des pores en forme d'ellipsoïdes (avec un petit rayon, dans la

direction d'application de la contrainte, valant un cinquième des deux grands rayons dans le plan perpendiculaire). Les pores cubiques à plat concentrent plus les contraintes sur leurs arêtes vives que les pores sphériques mais réduisent moins rapidement la surface portante minimale en fonction de la porosité ; ces contributions se compensent dans ce cas et la valeur du paramètre m reste de l'ordre de $m = 1,6$. Les pores cubiques dressés concentrent aussi fortement la contrainte sur leurs arêtes et réduisent la surface portante en fonction de la porosité de manière équivalente aux sphères ; la valeur du paramètre m augmente alors d'environ 24% par rapport aux pores sphériques. Dans le cas des pores ellipsoïdaux disposés à plat, la surface portante minimale de l'éprouvette diminue rapidement et s'annule pour une porosité limite de l'ordre de 23%, la valeur du paramètre m augmente elle aussi fortement (augmentation de 425% par rapport aux pores sphériques de référence) mais cette valeur n'a pas vraiment de sens. En effet, le modèle ne peut pas être appliqué dans cette forme mathématique pour décrire le comportement élastique de matériaux dont la surface portante minimale s'annule pour une porosité limite très inférieure à 100%.

Les matériaux testés mécaniquement dans la Partie 3, fabriqués à partir de particules de naphthalène sublimées, contiennent des macropores de différentes tailles dispersés de manière hétérogène et dont la forme n'est pas tout à fait sphérique mais plutôt anguleuse. Ces matériaux qui présentent toutes les contributions que nous avons précédemment étudiées et chiffrées (forme plus pénalisante que des sphères qui augmente la valeur de m de 24% environ, pores de différentes tailles, ce qui augmente la valeur de m de l'ordre de 10% et dispersion des pores aléatoire et hétérogène dans le matériau qui augmente la valeur de m de quelques pourcents) sont approximés dans notre étude numérique par des matériaux comportant des pores cubiques dressés de différentes tailles dispersés aléatoirement et qui comportent les trois mêmes formes de « désordre ». La valeur du paramètre $m = 2,5$ permettant la meilleure description de la variation du module d'Young relatif pour cette structure poreuse est identique à celle mesurée sur les matériaux réels dans la Partie 3, ce qui nous a permis de valider la simulation numérique comme une bonne première approximation du comportement élastique du matériau en fonction de sa structure poreuse. Cette tendance nécessite d'être vérifiée en réalisant des simulations numériques sur des structures plus représentatives de nos matériaux réels, par exemple, en appliquant notre procédure de chargement numérique sur des structures obtenues par imagerie en trois dimensions de matériaux réels. Nous avons tenté de prendre des clichés 3D de nos matériaux à l'aide d'un tomographe à rayons X du laboratoire LIOAD mais la qualité des images n'est pas suffisante pour valider un protocole reproductible. La réalisation de ces simulations est envisageable à la

seule condition d'obtenir une meilleure définition sur les images 3D de la structure macroporeuse de nos BCP.

Quoiqu'il en soit, il a été montré dans la Partie 4 que le seul critère de la porosité n'était pas suffisant pour représenter le comportement du matériau. En particulier, la forme des pores a une grande influence sur la décroissance du module d'Young avec la porosité (cf. Figure 80). En revanche, il est apparu que le concept de Rice de surface portante minimale, ou MSA, conduisait globalement à une meilleure description des simulations (cf. Figure 83). L'accord est très bon pour un pore cubique à plat, puis les points s'éloignent de plus en plus du modèle pour, dans l'ordre, les pores sphériques, les pores cubiques dressés sur la pointe et les pores ellipsoïdaux à plat. Si l'on se place à MSA constante, la porosité diminue dans le même ordre en passant d'une structure à l'autre. Partant de cette constatation nous avons cherché à trouver une nouvelle description combinant les effets de la porosité et de la MSA. Pour cela nous avons combiné le modèle de Rice, $E/E_m = MSA$, et le modèle de Wagh et al, $E/E_m = (1-p)^m$, de la manière suivante :

$$\frac{E}{E_m} = MSA^d \cdot (1-p)^c \quad (86)$$

avec c et d des paramètres ajustables. Nous avons ensuite appliqué une procédure numérique de minimisation de l'erreur relative cumulée entre les valeurs du module d'Young relatif E/E_m calculées par cette équation et celles obtenues par la simulation pour les pores de différentes formes au centre d'un cube élémentaire. Le meilleur accord est obtenu pour des valeurs des paramètres voisines de $c = 2/3$ et $d = 1/2$. Le module d'Young relatif simulé est représenté sur la Figure 116 en fonction de la quantité $MSA^{1/2} \cdot (1-p)^{2/3}$.

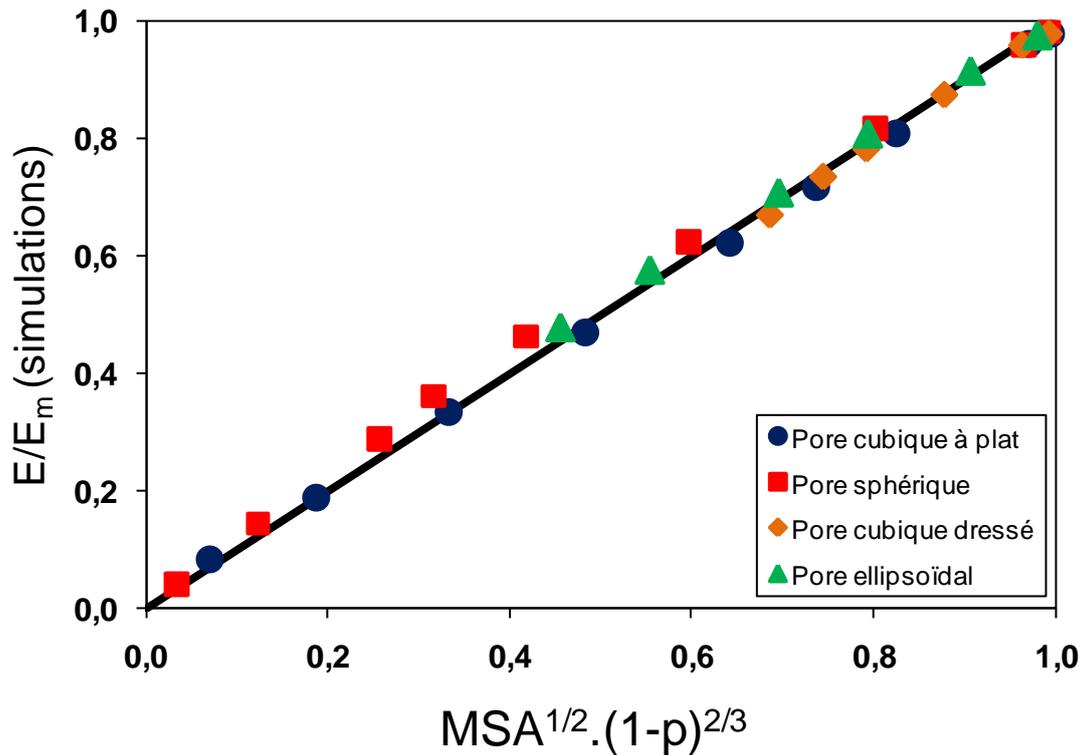


Figure 116 : Module d'Young relatif simulé en fonction de la quantité $MSA^{1/2} \cdot (1-p)^{2/3}$ pour les structures contenant des pores de différentes formes dans un cube élémentaire.

Cette approche permet de recaler l'ensemble de ces simulations sur une même courbe, alors que, prises séparément, ni la porosité seule ni la MSA seule ne le permettraient. Par curiosité, nous avons ajouté sur ce type de représentation toutes les valeurs de E/E_m obtenues par simulation dans le cas d'autres structures poreuses (Figure 117).

Les points supplémentaires s'alignent bien sur la droite. Cependant, ceux qui correspondent à des structures dont la porosité est répartie de manière non homogène selon la direction d'application de la contrainte s'éloignent un peu de la droite (par exemple pour les éprouvettes contenant des pores tubulaires horizontaux rassemblés dans un seul plan médian ou les cubes élémentaires contenant huit pores sphériques de différentes tailles mais dont tous les plus gros sont rassemblés dans un même plan). Bien que la nouvelle équation permette une bonne approximation du comportement d'élasticité simulé, il faudrait donc, idéalement, trouver une description qui tienne compte aussi de la répartition de la porosité selon la direction d'application de la contrainte.

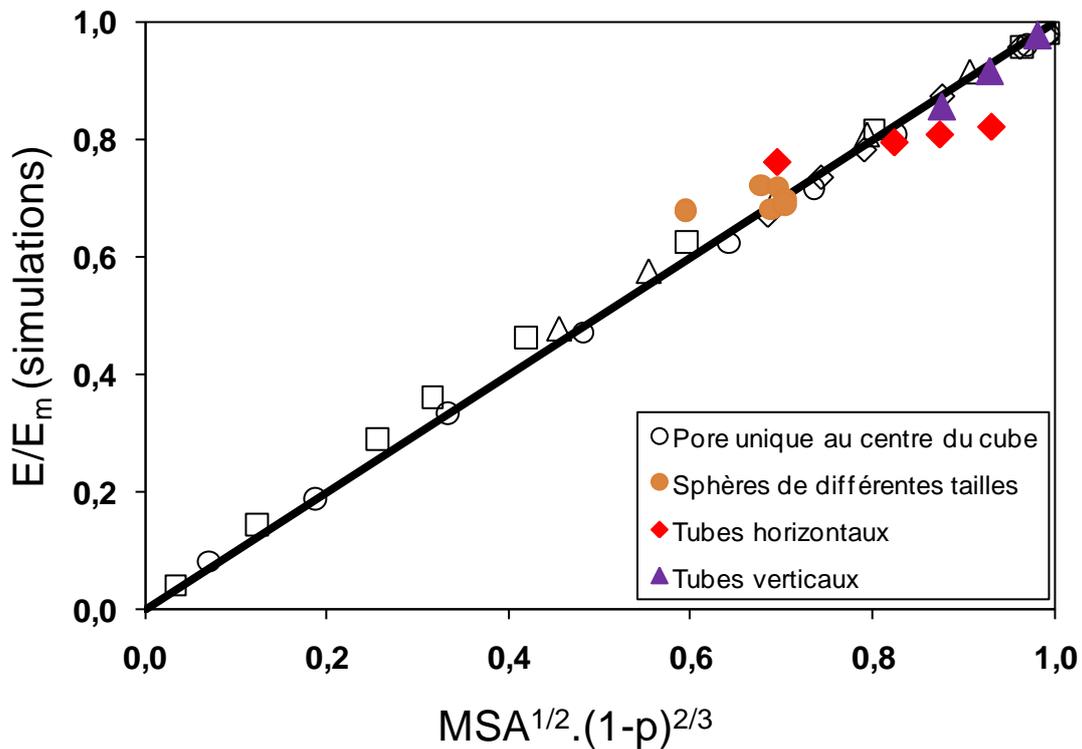


Figure 117 : Module d'Young relatif simulé en fonction de la quantité $MSA^{1/2} \cdot (1-p)^{2/3}$ pour toutes les structures possibles. Les symboles noirs correspondent à tous les points représentés sur la Figure 116.

La simulation numérique micromécanique est une méthode assez bien adaptée pour la description du comportement élastique d'un matériau comme nous venons de le montrer, par exemple pour notre BCP poreux. Nous nous sommes demandé quelles informations elle pourrait aussi nous fournir quant à son comportement à la rupture. La création de surface de fracture n'étant pas simulable avec l'outil numérique utilisé, nous n'avons à notre disposition que des cartographies en trois dimensions des déformations et des contraintes élastiques. Nous avons tout d'abord fait l'hypothèse qu'une approche simplement basée sur la concentration des contraintes par les pores pouvait être reliée à la contrainte de rupture globale du matériau. Nous supposons que dès que la contrainte locale maximale atteint la résistance mécanique intrinsèque de la matrice céramique, il y a amorçage d'une fissure en ce point. Toutefois, cette approche ne permet pas de décrire complètement le comportement à la rupture de ce type de matériau. En effet, les variations calculées de $1/K_t$ (initialement supposé correspondre à une contrainte de rupture relative) en fonction de la macroporosité ne permettent pas de décrire la forme de l'évolution mesurée de la contrainte de rupture. Une description à partir des théories de la mécanique de la rupture (telle que dans la Partie 3) semble donc plus appropriée.

Cependant, même si l'approche basée sur l'étude des concentrations de contraintes seule ne permet pas de décrire quantitativement l'évolution de la contrainte de rupture avec la macroporosité, la morphologie de la porosité, au sens large (forme, répartition spatiale et distribution en taille des pores), a une influence sur les contraintes locales maximales et est par conséquent susceptible d'affecter de manière plus ou moins forte la résistance du matériau. En particulier, ces contraintes locales pourraient commander l'amorçage de l'endommagement et la propagation sous-critique de microfissures, modifiant ainsi la nature et la taille des défauts pendant le chargement. Par la suite, une fois ces défauts formés, la contrainte globale maximale admissible serait gouvernée par les lois de la mécanique de la rupture décrites dans la Partie 3. Cette vision permettrait de mettre en synergie les deux approches, d'une part celle des concentrations de contraintes locales qui dictent l'amorçage de la fissuration, d'autre part la mécanique de la rupture qui contrôle la ruine finale du matériau. Ce couplage constituerait ainsi un moyen permettant d'expliquer le comportement à la rupture de nos BCP. En ce sens, l'étude de l'influence de la géométrie de la porosité sur la concentration de contrainte permet de hiérarchiser les structures macroporeuses selon ce critère et en tenir compte pour proposer des architectures optimisées pour les applications comme substituts osseux.

Les perspectives concernant cette partie de notre étude rejoignent celles proposées plus haut visant à déterminer l'évolution de la nature du défaut critique au cours du chargement des éprouvettes. S'il est confirmé que les défauts critiques dans nos BCP macroporeux sont des « amas » de macropores joints par une microfissuration sous-critique des parois de matrice les plus fines entre les pores, la simulation numérique présenterait de nouveau un fort intérêt pour aider à déterminer la contrainte d'amorçage de la fissuration. L'utilisation d'autres codes de calculs capables de simuler l'amorçage et la propagation de fissures dans le matériau (par exemple le code OOF (Cannillo et al., 2004)) pourrait alors permettre de mieux comprendre l'étape de formation sous-critique du défaut qui aboutirait finalement à la ruine du matériau.

Pour les applications de substitution osseuse, il faut souvent chercher à augmenter la résistance mécanique du BCP macroporeux, ce qui, d'après les hypothèses que nous venons de proposer, revient à diminuer au maximum la concentration locale des contraintes dans le matériau. Nous avons donc utilisé la simulation numérique pour comparer des structures poreuses. Le but final consiste à proposer des structures macroporeuses optimisées pour la substitution osseuse, c'est-à-dire des matériaux présentant de meilleures propriétés mécaniques à porosité totale constante ou des matériaux présentant des propriétés mécaniques

équivalentes mais dont la structure pourrait servir de guide à la repousse osseuse jusqu'au cœur des implants. Comme prévu par la théorie, les pores les moins pénalisants en simulation sont les pores tubulaires traversant le matériau dans la direction d'application de la contrainte et qui répartissent la contrainte de manière uniforme sur toute la section portante. En effet, l'introduction de pores tubulaires qui apporteraient des chemins de conduction de la repousse osseuse vers le cœur des implants pourrait aussi être une solution intéressante car l'introduction de tels pores en lieu et place des macropores sphériques semble peu diminuer les propriétés mécaniques du matériau par rapport à des pores sphériques (valeur de m utilisée pour décrire la décroissance du module d'Young avec la porosité de 2 contre 1,85 pour les pores sphériques répartis sur un réseau cubique simple sur la même gamme de porosité).

Afin d'améliorer le comportement mécanique des BCP poreux, il semble intéressant de travailler sur la dispersion des porogènes pour concevoir des structures macroporeuses les plus ordonnées possibles, maximiser la surface portante et éviter la formation d'amas de macropores. Les structures ordonnées les plus compactes seront donc les plus intéressantes dans ce but (pores sphériques sur un réseau cubique à faces centrées ou pores tubulaires verticaux répartis sur un réseau hexagonal par exemple). Si l'on voulait conserver des pores séparés d'au moins quatre fois leur rayon pour ne pas avoir d'interactions entre les champs de contraintes qu'ils génèrent, la porosité maximale atteignable pour des pores tubulaires horizontaux serait de l'ordre de 10% et celle atteignable pour des pores sphériques sur un réseau cubique à faces centrées inférieure à 3%. Ainsi, dès lors que l'on voudra réaliser des structures contenant au moins 10% de macroporosité, il sera impossible de s'affranchir de cet affinement des parois séparant les pores, aboutissant systématiquement à une interaction entre les champs de contrainte des pores et donc à une forte diminution de la résistance mécanique du matériau. Cette constatation indique que les BCP fortement macroporeux ne pourront jamais présenter une résistance mécanique importante et que par conséquent l'amélioration de leur fonctionnalité en tant que matériau de support est très limitée. Les acteurs du domaine des substituts osseux ont d'ailleurs déjà commencé à chercher des systèmes alternatifs à ces BCP poreux. Parmi les voies de développement de nouveaux matériaux de substitution osseuse, deux sont particulièrement explorées :

- L'une d'elles consiste à injecter des ciments phosphocalciques directement sur le site de déficit osseux à combler ce qui permet de s'affranchir de l'opération chirurgicale de mise en place de l'implant. Plusieurs formulations de ces ciments sont déjà disponibles sur le marché et donnent des résultats satisfaisants du point de vue de la repousse osseuse. Cependant, la porosité de ces ciments est généralement ouverte, mais son faible diamètre

freine la colonisation des implants par les cellules chargées de leur remodelage. L'introduction de macropores dans ces ciments est donc envisagée, ce qui entraînera inévitablement une diminution des propriétés mécaniques. Des perspectives existent donc au niveau de l'optimisation de la porosité de ces systèmes de façon à trouver le meilleur compromis entre leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés biologiques, de la même manière que pour les céramiques de BCP. Nos travaux et leur adaptation aux porosités particulières des ciments phosphocalciques pourraient être un bon point de départ pour démarrer cette optimisation (Zhang, 2009).

- Une autre alternative prometteuse consiste à renforcer la céramique poreuse par la création de composites, par exemple à l'aide de polymères organiques. Le comblement de la porosité par un autre matériau élimine en partie les effets de diminution de propriétés mécaniques du matériau implanté. Ce matériau peut aussi être choisi de manière à atténuer les faiblesses intrinsèques de la céramique comme par exemple améliorer la ténacité, la déformation à la rupture ou l'usinabilité du système composite. Cependant, cette alternative réintroduit le problème de la colonisation de l'implant par les cellules pour permettre sa dégradation et son remplacement par de l'os jusqu'au cœur. Une solution mixte paraît envisageable ; elle consisterait à combler les pores d'un implant phosphocalcique par un autre matériau (formation d'un composite aux propriétés mécaniques supérieures) mais qui soit capable de se dissoudre une fois implanté de manière à permettre la colonisation progressive de l'implant. Idéalement ce matériau devrait être capable de promouvoir le recrutement des cellules responsables de la résorption-substitution osseuse et présenter une cinétique de dissolution proche de celle du remodelage osseux afin de ne jamais laisser se former de gros pores risquant de faire chuter les propriétés mécaniques du matériau en cours de remplacement. L'étude de ces matériaux composites os/implants en cours de substitution serait alors un vaste champ d'étude à mener tant au niveau de la caractérisation que de la modélisation des microstructures et du comportement mécanique.

Bibliographie

- Albee, F. H. (1920) "Studies in bone growth: Triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis." *Annals of Surgery*, 71/1, p.32.
- Arato, P., Besenyei, E., Kele, A., et Weber, F. (1995) "Mechanical properties in the initial stage of sintering." *Journal of Materials Science*, 30/7, pp.1863-1871.
- Arató, P. (1996) "Comment on "dependence of ceramics fracture properties on porosity"." *Journal of Materials Science Letters*, 15/1, pp.32-33.
- Ashby, M. et Jones, D. (2008) *Matériaux 1. Propriétés, applications et conception*, Dunod.
- Bignon, A., Chouteau, J., Chevalier, J., Fantozzi, G., Carret, J. P., Chavassieux, P., et al. (2003) "Effect of micro-and macroporosity of bone substitutes on their mechanical properties and cellular response." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14/12, pp.1089-1097.
- Boccaccini, A. R. (1998) "Influence of Stress Concentrations on the Mechanical Property–porosity Correlation in Porous Materials." *Journal of Materials Science Letters*, 17/15, pp.1273-1275.
- Boccaccini, A. R. et Fan, Z. (1997) "A new approach for the Young's modulus-porosity correlation of ceramic materials." *Ceramics International*, 23/3, pp.239-245.
- Bouler, J. M., Trecant, M., Delecrin, J., Royer, J., Passuti, N., et Daculsi, G. (1996) "Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics: influence of five synthesis parameters on compressive strength." *Journal of biomedical materials research*, 32/4, pp.603-609.
- Bousslama, N., Ben Ayed, F., et Bouaziz, J. (2010) "Effect of fluorapatite additive on densification and mechanical properties of tricalcium phosphate." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 3/1, pp.2-13.
- Budiansky, B. (1965) "On the elastic moduli of some heterogeneous materials." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13/4, pp.223-227.
- Cannillo, V., Manfredini, T., Montorsi, M., et Boccaccini, A. R. (2004) "Use of numerical approaches to predict mechanical properties of brittle bodies containing controlled porosity." *Journal of Materials Science*, 39/13, pp.4335-4337.

-
- Cavagna, R., Daculsi, G., et Bouler, J. M. (1999) "Macroporous calcium phosphate ceramic: a prospective study of 106 cases in lumbar spinal fusion." *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants*, 9/4, pp.403-412.
- Chanda, A., Dasgupta, S., Bose, S., et Bandyopadhyay, A. (2008) "Microwave sintering of calcium phosphate ceramics." *Materials Science & Engineering C*, 29/4, pp.1144-1149.
- Christensen, R. M. (2000) "Mechanics of cellular and other low-density materials." *International Journal of Solids and Structures*, 37/1-2, pp.93-104.
- Christensen, R. M. et Lo, K. H. (1979) "Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 27/4, pp.315-330.
- Chu, T. G., Orton, D. G., Hollister, S. J., Feinberg, S. E., et Halloran, J. W. (2002) "Mechanical and in vivo performance of hydroxyapatite implants with controlled architectures." *Biomaterials*, 23/5, pp.1283-1293.
- Collin, I. (2006) *Contribution à l'optimisation de céramiques phosphocalciques macroporeuses pour le comblement osseux : - élaboration et caractérisation mécanique et architecturale ; - étude de la fonctionnalité in vivo*, Thèse de doctorat de l'Université de Nantes.
- Cordell, J. M., Vogl, M. L., et Wagoner Johnson, A. J. (2009) "The influence of micropore size on the mechanical properties of bulk hydroxyapatite and hydroxyapatite scaffolds." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2/5, pp.560-570.
- Daculsi, G., Laboux, O., Malard, O., et Weiss, P. (2003) "Current state of the art of biphasic calcium phosphate bioceramics." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14/3, pp.195-200.
- Daculsi, G., LeGeros, R., Heughebaert, M., et Barbieux, I. (1990) "Formation of carbonate-apatite crystals after implantation of calcium phosphate ceramics." *Calcified Tissue International*, 46/1, pp.20-27.
- Dantas, A., Greil, P., et Muller, F. A. (2008) "Effect of CO₃ Incorporation on the Mechanical Properties of Wet Chemically Synthesized-Tricalcium Phosphate (TCP) Ceramics." *Journal of the American Ceramic Society*, 91/3, pp.1030-1033.
-

-
- Daxner, T., Bitsche, R. D., et Bohm, H. J. (2007) "Micromechanical Models of Metallic Sponges with Hollow Struts" dans *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, 539-543, pp. 1857-1862.
- De Groot, K. (1988) "Effect of Porosity and Physicochemical Properties on the Stability, Resorption, and Strength of Calcium Phosphate Ceramics." *Annals of the New York Academy of Sciences*, 523 : Bioceramics: Material Characteristics Versus in Vivo Behavior, pp.227-233.
- Dlouhy, I., Holzmann, M., Man, J., et Valka, L. (1994) "The use of chevron notched specimen for fracture toughness determination." *Metallic Materials*, 32, pp.3-13.
- Dorozhkin, S. V. (2007) "Calcium orthophosphates." *Journal of Materials Science*, 42/4, pp.1061-1095.
- Dorozhkin, S. V. (2009) "Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials." *Journal of Materials Science*, 44/9, pp.2343-2387.
- Elliot, J. (1994) *Dans Structure and Chemistry the Apatites and Other Calcium Orthophosphates (Studies in Inorganic Chemistry 18)*, Amsterdam : Elsevier, pp 213-229.
- Eshelby, J. D. (1957) "The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 241/1226, pp.376-396.
- Follet, H. (2002) *Caractérisation Biomécanique et Modélisation 3D par Imagerie X et IRM haute résolution de l'os spongieux humain : Evaluation du risque fracturaire*, Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon.
- Fowler, B. O., Moreno, E. C., et Brown, W. E. (1966) "Infra-red spectra of hydroxyapatite, octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate." *Archives of Oral Biology*, 11/5, p.477.
- Fratzl, P. et Weinkamer, R. (2007) "Nature's hierarchical materials." *Progress in Materials Science*, 52/8, pp.1263-1334.
- Gauthier, O., Bouler, J., Aguado, E., Pilet, P., et Daculsi, G. (1998) "Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics: influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth." *Biomaterials*, 19/1-3, pp.133-139.
-

-
- Gibson, L. J. et Ashby, M. F. (1999) *Cellular solids: structure and properties*, Cambridge Univ Press.
- Goodier, J. N. (1933) "Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws." *Transactions of the ASME: Journal of Applied Mechanics*, 55/7, pp.39-44.
- Gouin, F., Delecrin, J., Passuti, N., Touchais, S., Poirier, P., et Bainvel, J. V. (1995) "Comblements osseux par céramique phosphocalcique biphasée macroporeuse. A propos de 23 cas." *Revue de chirurgie orthopédique et réparatrice de l'appareil moteur*, 81/1, pp.59-65.
- Hashin, Z. et Shtrikman, S. (1962) "On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 10/4, pp.335-342.
- Hasselman, D. P. H. (1962) "On the Porosity Dependence of the Elastic Moduli of Polycrystalline Refractory Materials." *Journal of the American Ceramic Society*, 45/9, pp.452-453.
- Jernot, J. P., Coster, M., et Chermant, J. L. (1982) "Model to describe the elastic modulus of sintered materials." *Physica Status Solidi (a)*, 72/1, pp.325-332.
- Jinawath, S. et Sujaridworakun, P. (2002) "Fabrication of porous calcium phosphates." *Materials Science & Engineering C*, 22/1, pp.41-46.
- Jouannot-Chesney, P., Jernot, J. P., et Lantuéjoul, C. (2006) "Practical determination of the coordination number in granular media." *Image Analysis and Stereology*, 25, pp.55-61.
- Keller, T. S., Mao, Z., et Spengler, D. M. (1990) "Young's modulus, bending strength, and tissue physical properties of human compact bone." *Journal of Orthopaedic Research*, 8/4, pp.592-603.
- Keum, Y. T. et Oh, J. W. (2005) "Finite element simulation of a ceramic drying process considering pore shape and porosity." *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 13/2, pp.225-237.
- Kraal, T., Mullender, M., de Bruine, J., Reinhard, R., de Gast, A., Kuik, D., et al. (2008) "Resorbability of rigid beta-tricalcium phosphate wedges in open-wedge high tibial osteotomy: A retrospective radiological study." *The Knee*, 15/3, pp.201-205.
- Krstic, V. D. (2006) "Effect of microstructure on fracture of brittle materials: Unified approach." *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 45/3, pp.212-226.
-

-
- Lajtai, E. Z. (1974) "Brittle fracture in compression." *International Journal of Fracture*, 10/4, pp.525-536.
- Le Huec, J. C., Schaeverbeke, T., Clement, D., Faber, J., et Le Rebeller, A. (1995) "Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress." *Biomaterials*, 16/2, pp.113-118.
- LeGeros, R. Z., Lin, S., Rohanizadeh, R., Mijares, D., et LeGeros, J. P. (2003) "Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14/3, pp.201-209.
- Lopes, M. A., Monteiro, F. J., et Santos, J. D. (1999) "Glass-reinforced hydroxyapatite composites: fracture toughness and hardness dependence on microstructural characteristics." *Biomaterials*, 20/21, pp.2085-2090.
- Lu, W. W., Zhao, F., Luk, K. D. K., Yin, Y. J., Cheung, K. M. C., Cheng, G. X., et al. (2003) "Controllable porosity hydroxyapatite ceramics as spine cage: fabrication and properties evaluation." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14/12, pp.1039-1046.
- Madi, K., Forest, S., Boussuge, M., Gailliègue, S., Lataste, E., Buffière, J., et al. (2007) "Finite element simulations of the deformation of fused-cast refractories based on X-ray computed tomography." *Computational Materials Science*, 39/1, pp.224-229.
- Merkert, P., Hoffman, M., et Rodel, J. (1998) "Detection of Prefracture Microcracking in Al₂O₃ by Acoustic Emission." *Journal of the European Ceramic Society*, 18/12, pp.1645-1654.
- Milosevski, M., Bossert, J., Milosevski, D., et Gruevska, N. (1999) "Preparation and properties of dense and porous calcium phosphate." *Ceramics International*, 25/8, pp.693-696.
- Mondal, D., Ramakrishnan, N., Suresh, K., et Das, S. (2007) "On the moduli of closed-cell aluminum foam." *Scripta Materialia*, 57/10, pp.929-932.
- Munro, R. G. (2001) "Effective Medium Theory of the Porosity Dependence of Bulk Moduli." *Journal of the American Ceramic Society*, 84/5, pp.1190-1192.
- Munz, D. et Fett, T. (1999) *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection*, Springer Verlag.
-

-
- Pattanayak, D. K., Dash, R., Prasad, R. C., Rao, B. T., et Rama Mohan, T. R. (2007) "Synthesis and sintered properties evaluation of calcium phosphate ceramics." *Materials Science & Engineering C*, 27/4, pp.684-690.
- Payraudeau, N. (2006) *Fabrication et caractérisation mécanique de biocéramiques poreuses*, Rapport de Master de l'Université de Rennes I.
- Pernot, F., Etienne, P., Boschet, F., et Datas, L. (1999) "Weibull parameters and the tensile strength of porous phosphate glass-ceramics." *Journal of the American Ceramic Society*, 82/3, pp.641-648.
- Phani, K. K. et Niyogi, S. K. (1987) "Young's modulus of porous brittle solids." *Journal of Materials Science*, 22/1, pp.257-263.
- Quiquerez, M., Peroglio, M., Gremillard, L., Chevalier, J., Chazeau, L., Gauthier, C., et al. (2008) "Improvement of the Mechanical Properties of Calcium Phosphate Bone Substitutes by Polycaprolactone Infiltration." *Key Engineering Materials*, 361/1, p.403.
- Ramakrishnan, N. et Arunachalam, V. S. (1990) "Effective elastic moduli of porous solids." *Journal of Materials Science*, 25/9, pp.3930-3937.
- Ramakrishnan, N. et Arunachalam, V. S. (1993) "Effective Elastic Moduli of Porous Ceramic Materials." *Journal of The American Ceramic Society*, 76/11, pp.2745-2752.
- Ransford, A. O., Morley, T., Edgar, M. A., Webb, P., Passuti, N., Chopin, D., et al. (1998) "Synthetic porous ceramic compared with autograft in scoliosis surgery: a prospective, randomised study of 341 patients." *Journal of bone and joint surgery*, 80-B/1, pp.13-18.
- Raynaud, S., Champion, E., Lafon, J. P., et Bernache-Assollant, D. (2002) "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics." *Biomaterials*, 23/4, pp.1081-1089.
- Rey, C. (1990) "Calcium phosphate biomaterials and bone mineral. Differences in composition, structures and properties." *Biomaterials*, 11, pp.13-5.
- Rice, R. W. (1993) "Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations." *Journal of Materials Science*, 28/8, pp.2187-2190.
-

-
- Rice, R. W. (1996) "Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area." *Journal of Materials Science*, 31/1, pp.102-118.
- Roberts, A. P. et Garboczi, E. J. (2000) "Elastic Properties of Model Porous Ceramics." *Journal of the American Ceramic Society*, 83/12, pp.3041-3048.
- Roberts, A. P. et Garboczi, E. J. (2002) "Elastic properties of model random three-dimensional open-cell solids." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50/1, pp.33-55.
- Rohanizadeh, R., Trecant-Viana, M., et Daculsi, G. (1999) "Ultrastructural study of apatite precipitation in implanted calcium phosphate ceramic: influence of the implantation site." *Calcified tissue international*, 64/5, pp.430-436.
- Ruseska, G., Fidanceska, E., et Bossert, J. (2006) "Mechanical and Thermal-Expansion Characteristics of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$." *Science of Sintering*, 38/3, pp.245-254.
- Saimoto, A., Imai, Y., Hashida, T., et Nisitani, H. (2003) "Simulation of the Compressive Fracture of Brittle and Disordered Solids." *Key Engineering Materials*, 243-244, pp.285-290.
- Sammis, C. G. et Ashby, M. F. (1986) "Failure of brittle porous solids under compressive stress states." *Acta Metallurgica*, 34/3, pp.511-26.
- Sillen, A. et LeGeros, R. (1991) "Solubility profiles of synthetic apatites and of modern and fossil bones." *Journal of Archaeological Science*, 18/3, pp.385-397.
- Silva, V. V., Lameiras, F. S., et Domingues, R. Z. (2001) "Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite(ZH) composite ceramics for biomedical applications." *Composites Science and technology*, 61/2, pp.301-310.
- Stevens, M. M. (2008) "Biomaterials for bone tissue engineering." *Materials Today*, 11/5, pp.18-25.
- Suchanek, W. et Yoshimura, M. (1998) "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants." *Journal of Materials Research*, 13/1, pp.94-117.
- Suchanek, W., Yashima, M., Kakihana, M., et Yoshimura, M. (1996) "Processing and mechanical properties of hydroxyapatite reinforced with hydroxyapatite whiskers." *Biomaterials*, 17/17, pp.1715-1723.
-

-
- Tancred, D. C., McCormack, B. A. O., et Carr, A. J. (1998) "A quantitative study of the sintering and mechanical properties of hydroxyapatite/phosphate glass composites." *Biomaterials*, 19/19, pp.1735-1743.
- Tancret, F., Bouler, J., Chamousset, J., et Minois, L. (2006) "Modelling the mechanical properties of microporous and macroporous biphasic calcium phosphate bioceramics." *Journal of the European Ceramic Society*, 26/16, pp.3647-3656.
- Tancret, F. et Osterstock, F. (2003) "Modelling the toughness of porous sintered glass beads with various fracture mechanisms." *Philosophical Magazine*, 83, pp.137-150.
- Tessier-Doyen, N. (2003) *Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges.
- Thangamani, N., Chinnakali, K., et Gnanam, F. D. (2002) "The effect of powder processing on densification, microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite." *Ceramics International*, 28/4, pp.355-362.
- Veljovic, D., Jokic, B., Petrovic, R., Palcevskis, E., Dindune, A., Mihailescu, I., et al. (2009) "Processing of dense nanostructured HAP ceramics by sintering and hot pressing." *Ceramics International*, 35/4, pp.1407-1413.
- Wagh, A. S., Poeppel, R. B., et Singh, J. P. (1991) "Open pore description of mechanical properties of ceramics." *Journal of Materials Science*, 26/14, pp.3862-3868.
- Wagh, A. S., Singh, J. P., et Poeppel, R. B. (1993) "Dependence of ceramic fracture properties on porosity." *Journal of Materials Science*, 28/13, pp.3589-3593.
- Wereszczak, A. A., Lin, H. T., et Gilde, G. A. (2006) "The effect of grain growth on hardness in hot-pressed silicon carbides." *Journal of Materials Science*, 41/15, pp.4996-5000.
- Xue, L. H., Li, Q., Guo, Q. Y., Liu, R., et Zhang, Y. L. (2005) "Synthesis and characterization of PLZST prepared by coprecipitation." *Journal of Materials Science*, 40/9, pp.2697-2699.
- Yamada, S., Heymann, D., Bouler, J., et Daculsi, G. (1997) "Osteoclastic resorption of calcium phosphate ceramics with different hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ratios." *Biomaterials*, 18/15, pp.1037-1041.
- Zhang, J. (2009) *Fabrication and mechanical properties of α -TCP cements for bone substitution*, Communication aux JA2009 de la SF2M à Rennes.
-

Production Scientifique

Les travaux présentés dans cette thèse ont aussi fait l'objet de diverses communications listées ci-dessous.

Article dans des revues disposant d'un comité de lecture

F. Pecqueux, F. Tancret, N. Payraudeau, J-M. Bouler (2010) : "Influence of microporosity and macroporosity on the mechanical properties of biphasic calcium phosphate bioceramics: modelling and experiment", *Journal of the European Ceramic Society*, 30/4, pp.819-829.

Communications dans des congrès

Octobre 2009 : Présentation orale au congrès international : 22th International Symposium of Ceramics in Medicine à Daegu (Corée du Sud) : F. Pecqueux, F. Tancret, J-M. Bouler : Young's modulus of macroporous bioceramics: measurement and numerical simulation.

Novembre 2008 : Présentation orale au congrès international : Materials Science & Technology 2008 à Pittsburgh avec publication d'un article avec comité de lecture dans *Ceramic Transactions*, Volume 206 : Advances in Biomedical and Biomimetic Materials, pp. 27-37, Roger Narayan, ISBN : 978-0-470-40847-6 : F. Pecqueux, F. Tancret, N. Payraudeau, J-M. Bouler : Mechanical properties modeling of porous calcium phosphates ceramics.

Novembre 2008 : Présentation orale au congrès international : International Workshop on Advanced Ceramics 03 à Limoges : F. Pecqueux, F. Tancret, J-M. Bouler, N. Payraudeau : Characterization and mechanical properties modeling of porous BCP ceramics for bone substitution.

Novembre 2007 : Présentation orale au congrès international : 20th International Symposium of Ceramics in Medicine à Nantes avec publication des actes dans *Key Engineering Materials*, Volume 361, pp. 15-18, Guy Daculsi and Pierre Layrolles, ISBN : 978-0-87849-457-6 : F. Pecqueux, N. Payraudeau, F. Tancret, J-M. Bouler : Validation of an analytical model describing mechanical properties of porous BCP ceramics.

Juin 2009 : Présentation orale au congrès national : Journées Annuelles de la SF2M à Rennes : F. Pecqueux, F. Tancret, J-M. Bouler : Simulation et mesure du module d'Young d'une biocéramique macroporeuse.

Juin 2009 : Présentation orale au congrès national : Journées Scientifiques de l'Université de Nantes : F. Pecqueux, F. Tancret, J-M. Bouler, N. Payraudeau : Mesure et modélisation des propriétés mécaniques d'un BCP poreux.

Avril 2008 : Présentation poster aux Journées des Doctorants de l'Ecole Doctorale STIM à Nantes : F. Pecqueux : Elaboration, propriétés biologiques et mécaniques de biomatériaux macroporeux pour la substitution osseuse.

Mars 2007 et 2008 : Présentations posters au congrès nationaux : Journées Annuelles de la SF2M Ouest à Poitiers et Brest : F. Pecqueux, N. Payraudeau, F. Tancret, J-M. Bouler : Caractérisation et modélisation des propriétés mécaniques de biocéramiques poreuses.

ÉLABORATION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE BIOCÉRAMIQUES MACROPOREUSES POUR LA SUBSTITUTION OSSEUSE

Résumé en Français :

Les céramiques biphasées d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique, implantées comme substituts osseux sont remplacées par un os naturel au cours du processus biologique de remodelage du squelette. Ceci n'est possible que si la microstructure du matériau comporte une porosité bimodale interconnectée. Or, la porosité est le principal facteur diminuant leurs propriétés mécaniques. Ce travail est une étude complète de l'influence de la porosité sur les propriétés de déformation et de rupture du matériau, depuis l'élaboration jusqu'à la description du comportement mécanique. Des essais de compression et de flexion ont été réalisés sur des éprouvettes balayant toute la plage de porosité fabricable. Les résultats des essais ont été décrits à l'aide de modèles analytiques dont tous les paramètres ont un sens physique. Leur pertinence ainsi que la validité de leurs hypothèses de construction ont été étudiées. Ces modèles permettent la description du comportement mécanique du matériau sur tout le domaine de porosité. Une méthode de simulation numérique a été validée pour la description du comportement élastique du matériau puis utilisée pour étudier l'influence de la modification de la morphologie des pores. Les travaux suggèrent la nécessité d'une approche combinée de mécanique de la rupture et d'étude de la concentration des contraintes par les pores pour décrire de manière complète la rupture fragile du matériau à partir de défauts dont la formation serait due à la microfissuration sous-critique pendant le chargement. Les conclusions et les outils issus des résultats de la thèse ont été utilisés pour concevoir des structures poreuses optimisées pour la substitution osseuse.

Mots-clés : Synthèse, module d'Young, ténacité, résistance en compression, fracture, modélisation, simulation par la méthode des éléments finis, optimisation de la microstructure.

Elaboration and mechanical properties of macroporous bioceramics for bone substitution

Résumé en Anglais :

Biphasic ceramics made of hydroxyapatite and tricalcium phosphate, used as bone substitutes, are replaced by natural bone during the skeleton remodeling biological process. This is possible only if the microstructure of the material presents an interconnected bimodal porosity. However, porosity is the main factor that decreases their mechanical properties. This work is a complete study of the influence of porosity on the deformation and fracture properties of the materials, from their elaboration to the description of their mechanical behaviour. Compression and bending tests have been performed on specimens covering the whole attainable range of porosity. Test results have been described using analytical models for which all parameters have a physical meaning. Their validity and the hypothesis that led to their definition have been studied. These models allow the description of the mechanical behaviour of the material over the whole range of porosity. A numerical simulation method has been validated for the description of the elastic behaviour of the material, and then to study the influence of a modification of pore morphology. This work suggests the need for an approach combining fracture mechanics and stress concentration by pores, to describe in a complete manner the brittle fracture of the material from flaws which formation would be due to sub-critical microcracking during loading. The conclusions and tools originating from the results have been used to design optimised porous structures for bone substitution.

Keywords: Synthesis, Young's modulus, toughness, compressive strength, fracture, modelling, simulation by finite element method, microstructure optimisation.