



HAL
open science

Effets du traitement thermique sur la structure et la résistance mécanique en compression du corail "Porites Lutea" de Nouvelle-Calédonie

Jean-Christophe Fricain, Vincent Souillac, Louis Albingre, Yann Le Petitcorps

► **To cite this version:**

Jean-Christophe Fricain, Vincent Souillac, Louis Albingre, Yann Le Petitcorps. Effets du traitement thermique sur la structure et la résistance mécanique en compression du corail "Porites Lutea" de Nouvelle-Calédonie. Cahiers de l'ADF, 2002, 12-13, pp.18-23. <hal-00712843>

HAL Id: hal-00712843

<https://hal.science/hal-00712843v1>

Submitted on 18 Dec 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

EFFETS DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA STRUCTURE ET LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE EN COMPRESSION DU CORAIL “PORITES LUTEA” DE NOUVELLE-CALÉDONIE

EFFECT OF THERMAL TREATMENTS ON THE CORAL STRUCTURE AND BEHAVIOUR IN COMPRESSION

L'objectif du travail est l'évaluation de l'influence du traitement thermique sur la structure et la résistance mécanique en compression du corail *porites lutea* utilisé comme substitut osseux. Un bloc de corail de 100 x 200 x 100 mm³ a été analysé. Des cylindres de 6, 13 et 26 mm ont été prélevés et de la poudre a été fabriquée (broyeur à os refroidi à l'azote liquide) dans les chutes. Les différents échantillons ont été soumis à plusieurs traitements thermiques (durée, température) puis caractérisés (aspect macroporique, masse, volume, étude cristallographique et résistance mécanique).

Les résultats obtenus ont montré que les traitements thermiques entraînaient une augmentation isotrope de volume des implants et une perte de masse proportionnelle au pourcentage de transformation aragonite/calcite. Cette transformation est fonction de la température et du temps d'exposition et dépend de la forme galénique du corail (plus lente sous forme pulvérulente que sous forme massive). D'autre part, l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a montré que la transformation était centripète. L'analyse des propriétés mécaniques du corail a permis de préciser que celles-ci variaient légèrement en fonction du site et du sens de prélèvement.

La résistance à la rupture en compression diminue fortement dès l'apparition d'un pourcentage de calcite équivalent à 10 % au niveau des échantillons. Celle-ci se stabilise rapidement à un niveau correspondant à 50 % des valeurs initiales obtenues avec l'aragonite. Les traitements thermiques modifient donc considérablement les propriétés mécaniques du corail qui ne pourra pas être utilisé sous forme de calcite dans des zones fortement sollicitées mécaniquement.

The aim of this study was to evaluate the influence of thermal treatment on porites lutea coral structure and resistance in compression. A piece of coral (100 x 200 x 100 mm³) was used. Cylinders of 6, 13 and 26 mm in diameter and coral powder were used. The samples were heated according to different thermal conditions (time and temperature) and then characterized (macroscopic aspect, gravimetry, volume, cristallography and mechanical strength). Results have shown that the heat treated coral has lost weight and increased in volume due to the aragonite to calcite phase transformation. This transformation varied with temperature and exposition time and depends on coral structure (powder or bloc). SEM has shown difference between aragonite and calcite crystals which exhibit a smoother morphology. Calcite mechanical properties were 50 % lower than aragonite. So, increasing volume and loss of mechanical properties have to be taken into account if calcite is used as a bone substitute.

- CORAL
- BONE SUBSTITUTE
- CALCIUM CARBONATE

JEAN-CHRISTOPHE FRICAIN
INSERM-U. 443
UFR Odontologie de l'Université
Victor-Segalen de Bordeaux 2

VINCENT SOUILLAC
INSERM-U. 443
Service d'Orthopédie
C.H.U. de Bordeaux

LOUIS ALBINGRE,
YANN LEPETICORPS
Institut Chimie et Matière
Condensée de Bordeaux

Remerciements à l'IFRO,
pour la subvention accordée
pour la réalisation de ce travail,
et à la Société INOTEB,
pour la fourniture du corail.

- CORAIL
- SUBSTITUT OSSEUX
- CARBONATE DE CALCIUM

INTRODUCTION

Si l'évolution des indices CAO (dent cariée ou absente ou obturée) montre une forte diminution de la prévalence de la carie dentaire dans les pays industrialisés, le vieillissement croissant de la population devrait s'accompagner d'une augmentation des maladies parodontales. Les parodontites, quelles que soient leurs formes cliniques, s'accompagnent d'une perte de l'os alvéolaire qu'il est actuellement difficile de régénérer. Pour traiter ces pertes de substance, l'odontologiste a recours le plus souvent à des substituts osseux de composition chimique variée (phosphate tricalcique, hydroxyapatite, bioverre et carbonate de calcium). D'autre part, le traitement des pertes de substance osseuse en chirurgie orthopédique pose le problème de l'utilisation des greffes (disponibilité et risques septiques), ce qui justifie l'usage des biomatériaux.

Le matériau idéal doit permettre la régénération du tissu osseux à son contact (ostéoconduction) et disparaître selon une cinétique adaptée à la réparation de l'os pour permettre *in fine* la reconstruction *ad integrum* du tissu détruit. Aucun des matériaux actuellement commercialisés ne peut prétendre satisfaire ces critères notamment concernant la cinétique de dégradation du substitut. En effet, les hydroxyapatites ne sont pas très bien dégradées, les phosphates tricalciques disparaissent très vite de même que le corail dont la cinétique de biodégradation est contrôlée par l'utilisation de coraux de porosité variée (Guillemin et al, 1989), ce qui peut nuire au processus d'ostéoconduction (Roudier et al, 1995). D'autre part, ce contrôle de la vitesse de dégradation par la variation de la macroporosité du corail est adaptée à l'Orthopédie qui utilise le matériau sous forme de bloc mais inadapté à l'Odontologie qui utilise des formes granulaires.

Il a été démontré que si l'on applique un traitement thermique contrôlé au corail, celui-ci s'accompagne d'une transformation progressive de la structure cristalline du matériau qui passe d'aragonite à calcite (Lepeticorps et al, 1999) ainsi que l'élimination de la phase organique résiduelle. L'aragonite et la calcite présentent des propriétés différentes, com-

plémentaires. L'aragonite donne sa résistance mécanique au corail et présente une solubilité importante qui se traduit *in vivo* par une vitesse de dégradation rapide lorsque l'on utilise un implant possédant une macroporosité favorable à l'ostéoconduction (Irigaray et al, 1995). Au contraire, la calcite possède des propriétés mécaniques réduites (Lepeticorps et al, 1999) mais une solubilité *in vivo* moins importante (Fricain et al, 1997). D'autre part, la transformation des cristaux d'aragonite en calcite s'accompagne d'une modification de leur morphologie (structure plus arrondie) qui pourrait rendre le matériau moins irritant et par conséquent diminuer la réponse inflammatoire des tissus qui s'oppose à l'intégration du substitut (Fricain et al, 1998). Cependant, si les caractéristiques de la calcite et de l'aragonite sont relativement bien codifiées, *in vivo*, peu de travaux ont été réalisés concernant l'étude de l'influence de la température sur la transformation de la structure cristalline du corail. Or, la connaissance de ces paramètres représente un des critères essentiels à la fabrication des implants en vue de définir des applications dans le cadre du traitement des pertes de substance osseuse.

L'objectif de ce travail est de définir l'influence des différents traitements thermiques, autour de la température de

transition de phase aragonite-calcite, sur la structure cristalline et la résistance en compression du corail *porites lutea* en vue de son utilisation comme substitut osseux.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. MATÉRIEL

Corail. Un bloc de corail *porites lutea* (100 x 200 x 100 mm³) issu du lagon de Nouvelle Calédonie a été fourni par la Société INOTEB (Saint Gonny - France). Ce corail présente une porosité ouverte de 49 ± 2 % avec un volume moyen des pores de 250 µm (variation de 150 à 400 µm). Il est utilisé pour fabriquer le corail commercialisé sous le nom de biocoral après traitement destiné à éliminer les impuretés associées à l'exosquelette. Le bloc utilisé pour cette étude est exempt de ce traitement. Au sein du bloc, sont prélevées des tranches de 2 cm d'épaisseur à l'aide d'une meule à verre. Un trépan diamanté est ensuite utilisé pour extraire des cylindres de 6, 13 et 26 mm orientés transversalement et verticalement (**schéma 1**). Les chutes ont été utilisées pour réduire le corail en poudre à l'aide d'un broyeur à os (spex freezer mill).

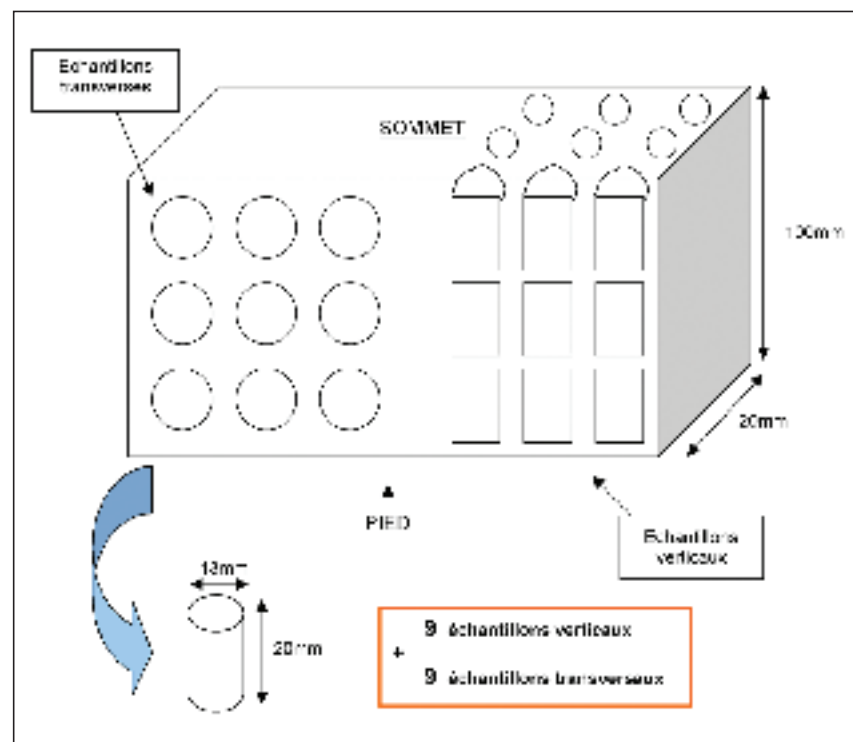


Schéma 1. Modalités de prélèvement des cylindres de corail avant traitements thermiques.

Nombre d'échantillons et dimensions (mm)	Durée du traitement thermique	Température
11 cylindres $\varnothing=13$; h=9	30', 1h, 2h, 4h, 8h, 15h, 24h, 50h, 100h, 200h, 250h	250°C
4 poudres	30', 1h, 4h, 24h	250°C
4 cylindres $\varnothing=13$; h=20	4h, 24h, 50h, 100h	200°C
8 cylindres $\varnothing=6$; h=20 $\varnothing=6$; h=10 $\varnothing=6$; h=5 $\varnothing=13$; h=30 $\varnothing=13$; h=14 $\varnothing=13$; h=7 $\varnothing=26$; h=30 $\varnothing=26$; h=15	4h	250°C
8 cylindres idem	10'	300°C
	20'	300°C
8 cylindres idem	15h	350°C

Tableau I. Répartition des échantillons en fonction des traitements thermiques.

Traitement thermique. La répartition des traitements thermiques, sous air, appliqués au corail est présentée dans le tableau I. Quatre températures ont été utilisées : 200, 250, 300 et 350°C et les durées du traitement thermique varient de 30 minutes à 250 heures.

2. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

Aspect macroscopique. Les variations macroscopiques et chromatiques du corail chauffé ont été appréciées qualitativement à la loupe binoculaire et à l'œil nu sur la totalité des implants traités.

Modifications de masse et de volume. La hauteur et le diamètre de 8 implants sont mesurés à l'aide d'un pied à coulisse (précision 0,02 mm) et le volume externe est calculé. La masse initiale des implants est appréciée après séchage à 70°C pendant 5 heures (poids sec constant). Puis après traitement thermique à 300°C pendant 20 minutes sur 8 cylindres de diamètre et hauteur définis dans le tableau I et sur 4 échantillons identiques ($\varnothing = 13$ mm ; h = 9 mm) mais exposés à 4 traitements thermiques différents (15 h à 350°C, 20 min à 300°C, 4 h à 250°C et 100 h à 200°C). Les

mesures sont effectuées à l'aide d'une balance Sartorius (précision 10^{-4} g).

Diffraction X. Les mesures de pourcentage des différentes phases cristallines présentées dans les échantillons avant et après traitement thermique sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre X Siemens (générateur K 810 alimentant un tube de cuivre foyer Fin raie K α goniomètre D 501, compteur linéaire Elylyse associé à un analyseur multicanal). L'analyse est réalisée sur les 4 cylindres identiques utilisés pour les variations de masse traitées à 4 températures et 4 temps différents et sur 4 échantillons sous formes massive et pulvérulente (masse identique).

Analyse au MEB. Les échantillons traités thermiquement sont séchés, métallisés à l'or, observés et photographiés au microscope électronique à balayage HITACHI S 2500.

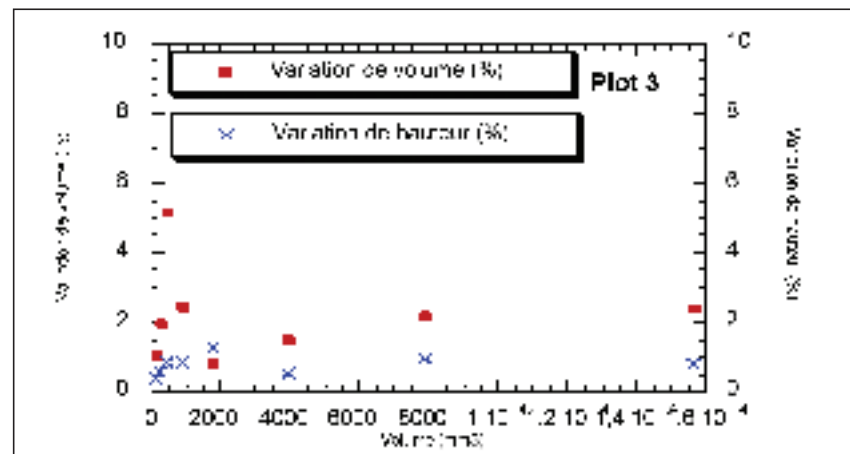
Résistance mécanique par essais de compression. L'étude de l'influence de l'orientation et de la zone des prélèvements sur le bloc a été réalisée sur 18 échantillons et présentée schéma 1. L'étude de l'influence des modifications cristallographiques sur l'évolution de la contrainte à la rupture en compression a été réalisée sur 11 échantillons. Le traitement thermique appliqué était 250°C pour des périodes variant de 30 min à 250 h (tableau I). Les essais mécaniques ont été réalisés en compression (machine INSTRON 1195) et ont permis de déterminer le module de Young (E) et la contrainte à la rupture (Mpa).

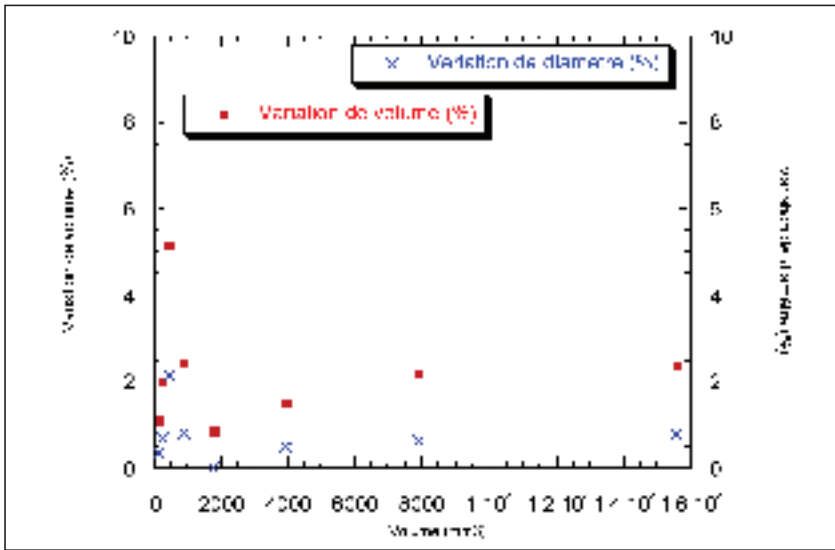
RÉSULTATS

Aspect macroscopique. Un changement de couleur variant du beige au gris clair a été observé en fonction de l'intensité et de la durée des traitements thermiques. Ce changement de couleur est uniforme de la périphérie vers le centre de l'échantillon.

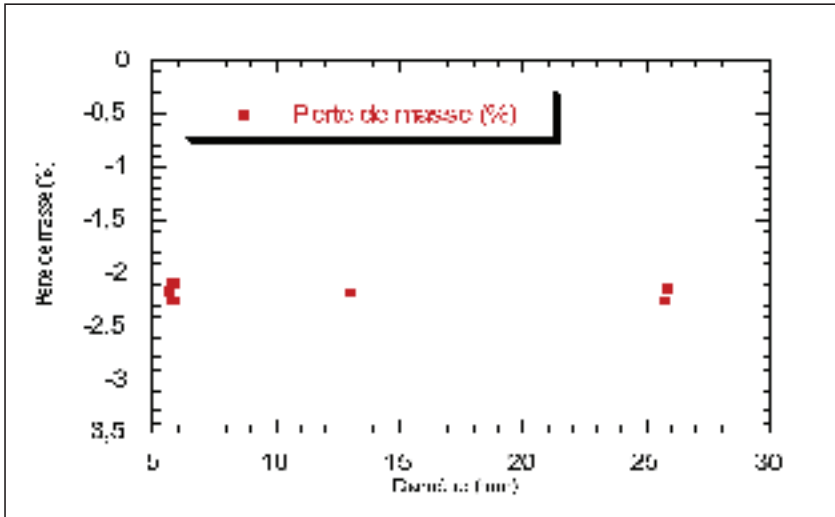
Modifications de masse et de volume. L'augmentation de volume de l'échantillon s'accompagne d'une augmentation de la hauteur (Fig. 1) et du diamètre de l'échantillon (Fig. 2).

1. Variations de volume et de hauteur sur les échantillons chauffés à 300°C pendant 20 min : influence du volume initial de l'échantillon.

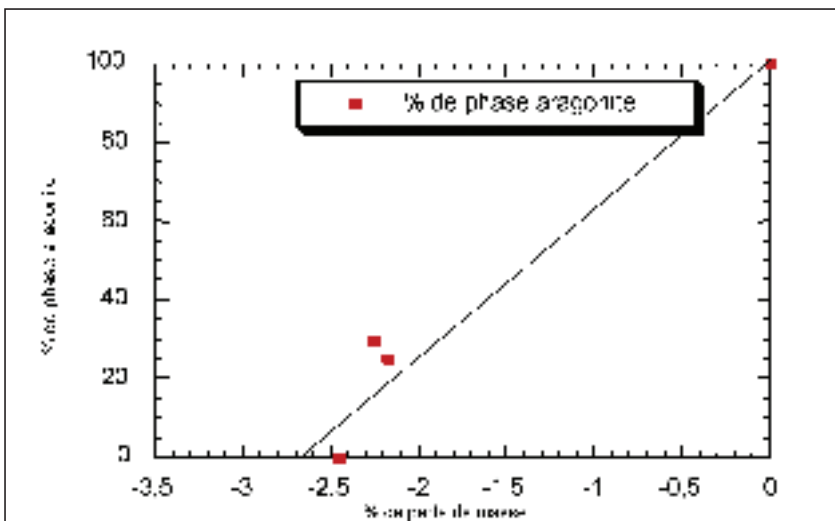




2. Variation du diamètre et du volume sur les échantillons chauffés à 300°C pendant 20 min : influence du volume initial de l'échantillon.



3. Evolution de la perte de masse en fonction du diamètre initial de l'échantillon après traitement de 20 min à 300°C.



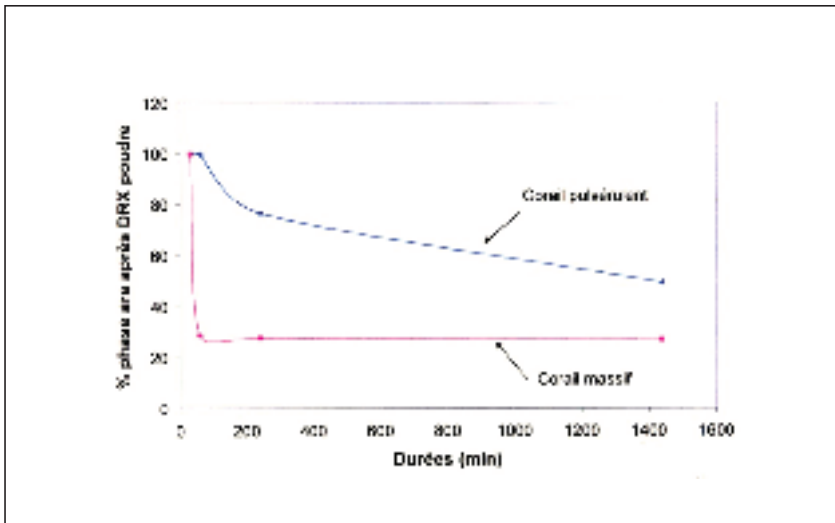
4. Perte de masse de 4 échantillons identiques soumis à 4 traitements thermiques différents : influence du pourcentage de transformation aragonite-calcite.

Variation de masse. Sur les échantillons chauffés à 300°C pendant 20 min, il existe une perte de masse relative constante qui ne varie pas avec le volume des échantillons (Fig. 3). L'étude de la perte de masse, sur les échantillons chauffés 15h à 350°C, 20 min à 300°C, 4h à 250°C et 100h à 200°C, montre que la perte de masse augmente avec l'augmentation de température (Fig. 4).

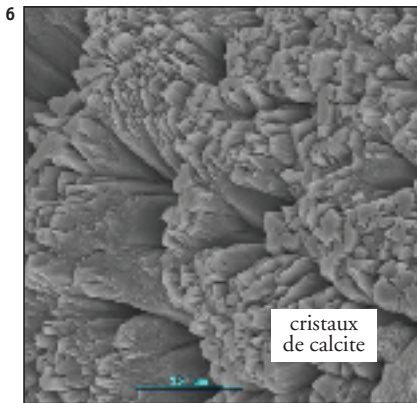
Diffraction X. La perte de masse mesurée précédemment s'accompagne d'une augmentation de pourcentage de calcite dans les échantillons (Fig. 4). Celle-ci est de 0 % pour l'échantillon traité 100h à 200°C, de 70 % pour l'échantillon traité 20 min à 300°C, 75 % pour l'échantillon traité 4 h à 250°C et 100 % pour l'échantillon traité 15h à 350°C. La figure 5 montre que le corail sous forme pulvérulente subit une transformation aragonite/calcite plus lente que sous forme massive. D'autre part, dans le corail sous forme massive, la transformation est nulle pendant les trente premières minutes du traitement thermique puis maximale et stable après 1 heure.

Analyse au MEB. L'observation au MEB des échantillons chauffés 30 min à 250°C montre la présence, en bordure d'un pore, de cristaux d'aspect pavimenteux évocateur de calcite (Fig. 5). Ailleurs, les cristaux allongés en aiguille sont caractéristiques de l'aragonite (Fig. 6 et 7).

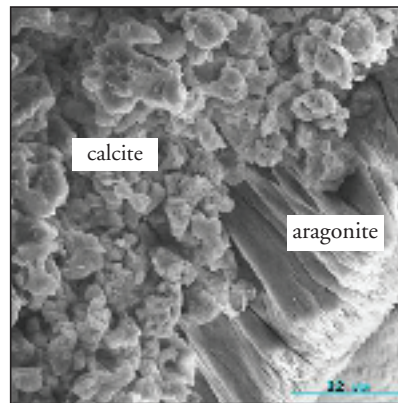
Sur les échantillons chauffés 15h à 250°C, on distingue les cristaux d'aragonite et de calcite qui semblent groupés par zone (Fig. 8). Sur les échantillons chauffés 15 h à 350°C, les cristaux de calcite paraissent occuper toute la surface de l'échantillon (Fig. 9 et 10).



5. Evolution du pourcentage de calcite au cours du temps sur le corail pulvérulent et massif.

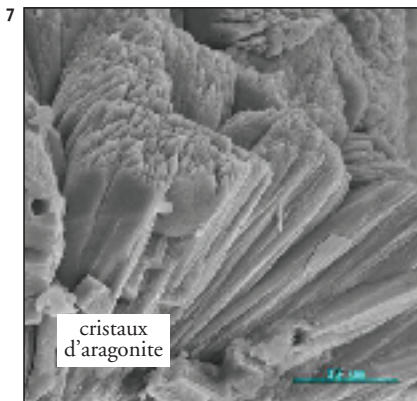


cristaux de calcite



calcite

aragonite



cristaux d'aragonite

6/7. Echantillons de corail traité pendant 30 min à 250°C. En bordure d'un pore de cristaux d'aspect ressemblant à la calcite (Fig. 5). A la surface de la cloison entre deux pores : cristaux d'aragonite (Fig. 6).

Essais de compression. Les valeurs des contraintes à la rupture (Mpa) et des modules de Young (E) augmentent légèrement du sommet vers la base. Ce phénomène semble plus sensible dans le sens de prélèvement transversal. Cependant, l'ensemble des valeurs est relativement proche quels que soient le sens et la zone de prélèvement (**tableau II**).

8. Echantillons de corail traité 15 h à 250°C : cristaux d'aragonite effilés et de calcite pavimenteuse.

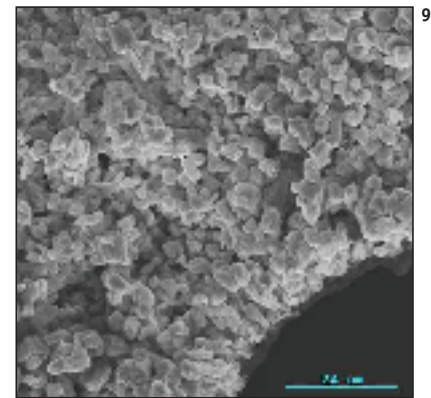
La figure 10 indique que l'apparition de calcite dans l'échantillon s'accompagne d'une diminution de la résistance à la contrainte en compression aux alentours de 4,5-5 Mpa. Cette résistance se stabilise ensuite quelle que soit la durée du traitement thermique.

DISCUSSION

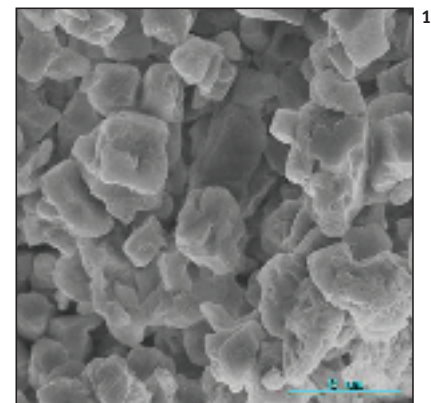
Le carbonate de calcium qui constitue la majeure partie de l'exosquelette du corail peut être cristallisé sous trois formes : la vaterite et l'aragonite qui sont métastables et la calcite qui est la forme stable. Si la calcite représente la majeure partie de la coquille de certains mollusques marins (Newesely, 1987), elle est généralement absente du squelette des coraux à l'exception de zones localisées de certaines colonies telles que *porites lobata* (Wrainwright, 1963). Des études

précédentes ont montré que l'aragonite d'origine minérale et le corail possèdent deux températures de transition de phases différentes, respectivement 470 et 300°C. La différence serait due à l'hydratation du corail (Irigaray et col, 1993). Les résultats observés dans ce travail ont permis de montrer que la cinétique de transformation aragonite calcite dépendait de la température, du temps de son application mais également de la texture du corail. Ainsi, la transformation de phase s'effectue moins rapidement lorsqu'il s'agit de corail pulvérulent que de corail massif. Il semblerait que la continuité de la matière observée en cas de corail massif permette un mouvement coopératif des atomes et active la transition de phase aragonite/calcite.

D'autre part, il semble que *porites lutea* puisse être transformé en calcite en deçà de la valeur retenue par Irigaray puisqu'un traitement thermique de 2h à 250°C permet d'obtenir un mélange aragonite/calcite avec un ratio de 3/7. Il est possible que ces différences soient liées à la présence d'éléments traces en quantité et qualité variables selon les espèces et les récifs.



9



10

9/10. Echantillons de corail traités 15 h à 350°C : les cristaux de calcite occupent toute la surface du matériau.

		Transverse	Vertical
Sommet	Young (Gpa)	2,1	2,8
	Contrainte à la rupture	10,5	9,02
	Densité	1,35	1,34
Milieu	Young (Gpa)	3,44	2,9
	Contrainte à la rupture	10,6	10,5
	Densité	1,34	1,33
Base	Young (Gpa)	3,6	3,2
	Contrainte à la rupture	11,8	9,74
	Densité	1,36	1,36

Tableau II. Moyennes des valeurs du module de Young (E), de la contrainte à la rupture (Mpa) et de la densité des échantillons prélevés dans le bloc. Ils ont été classés selon leur place dans le bloc (base milieu ou sommet) et selon le mode de prélèvement (verticalement ou transversalement).

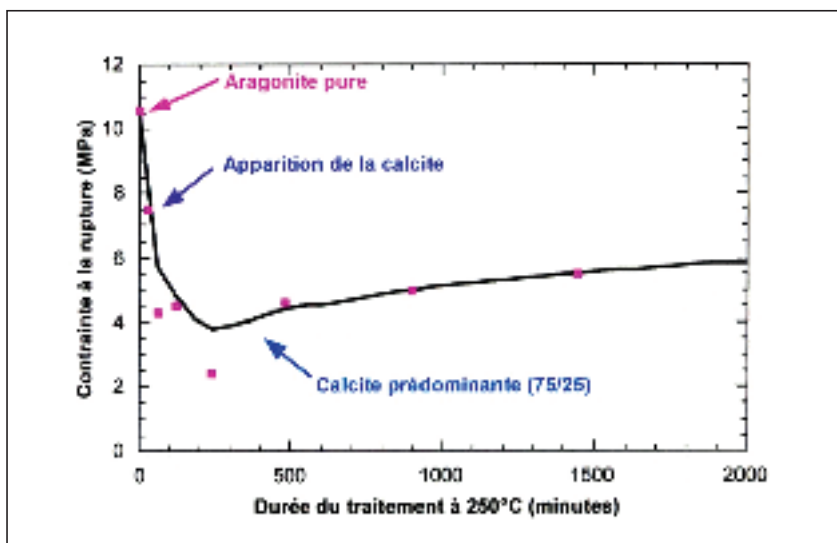
La transformation aragonite/calcite s'accompagne d'une augmentation de volume externe des cylindres isotropes. Ce phénomène correspond au passage d'un système orthorhombique (aragonite) à un système hexagonal. Théoriquement, la variation de volume, calculée à l'échelle de quelques mailles cristallographiques, est de 8 %.

Or, l'augmentation de volume externe n'est que de 2,2 %. Cette différence peut s'expliquer par le fait que notre matériau est poreux et que nos mesures ne tiennent compte que des variations de volume externe. Ce paramètre est cependant essentiel à prendre en compte si l'on veut fabriquer un implant de taille adapté au défaut.

Les essais mécaniques ont été réalisés avant traitement thermique en repérant

le sens du prélèvement sur le bloc et la position. En effet, le corail a un mode de croissance anisotrope qui pourrait jouer un rôle important sur la rigidité de l'édifice. Cependant, les résultats obtenus relativement homogènes contredisent cette hypothèse.

Avant traitement thermique, la contrainte à la rupture est deux fois supérieure à celle de l'os spongieux et à celle du corail *porites asteroides* de l'arc corallien antillais (Lepeticorps et al, 1999). Après traitement thermique, ces valeurs sont divisées par deux et se situent au niveau de l'os spongieux. Ce résultat contre indique donc l'utilisation de corail traité thermiquement dans les zones subissant des contraintes mécaniques. Il est également plus friable ce qui nécessite des précautions supplémentaires lors de son utilisation.



11. Evolution de la contrainte à la rupture (Mpa) selon la durée du traitement thermique.

CONCLUSION

Le traitement thermique du corail *porites lutea*, au-delà de 250°C pendant plus de 30 min, s'accompagne de la transformation d'aragonite métastable en calcite stable. La réalisation de substitut osseux en carbonate de calcium cristallisé sous forme de calcite à partir du corail doit tenir compte de deux paramètres essentiels : l'augmentation de volume isotrope de 2 % et de la perte des propriétés mécaniques en compression qui sont divisées par deux.

B I B L I O G R A P H I E

- GUILLEMIN G., MEUNIER A., DALLANT F., CHRISTEL P., POULIQUEN JL., SEDEL L. Comparison of coral resorption and bone apposition with two natural corals of different porosities. *J Biomed Mater Res*, 1989, 23 : 765-779.
- ROUDIER M., BOUCHON C., ROUVILLAIN JL., AMEDEC J., BAREILLE R., ROUAIS F., FRICAIN JC., DUPUY B., JEANDOT R., BASSE-CATHALINAT B. The resorption of bone-implanted corals varies with porosity but also with the host reaction. *J Biomed Mat Res*, 1995, 29: 909-915.
- LEPETICORPS Y., ALBINGRE L., PIMOUGUET D., HEINTZ JM., ROUDIER M. Thermal and mechanical behaviour of coral materials. 15th European Conference on Biomaterials, Arcachon, Septembre 1999.
- IRIGARAY JL., OUDADESSE H., SAUVAGE T., EL FADL H. Comparison of the ossification kinetics after implantation of radioactivated coral and a natural coral. *J Mater Sc : Mater Med*, 1995, 6: 230-234.
- FRICAIN JC., BAQUEY C., DUPUY B. Comparison of resorption and bone conduction of two CaCO₃ substitutes. *Bioceramics*, 1997, 10: 383-386.
- FRICAIN JC., BAREILLE R., ULYSSE F., DUPUY B., AMEDEC J. Evaluation of growth and phenotype expression of human bone marrow osteoprogenitor cells culture on coral crystallised in the aragonite or calcite form. *J Biomed Mater Res*, 1998, 42: 96-102.
- NEWSELY H. Crystal chemical and micromorphologic evaluation of the ancient bone discoveries. *Gegenbours Morphol*, 1987, 133 : 539-547.
- WRAINWRIGHT SH. Skeletal organisation in the coral *Pocillopora damicornis*. *Quant J Micr Sci*, 1963, 104: 169-183.
- IRIGARAY JL., OUDADESSE H., EL FADL H., SAUVAGE T., THOMAS G., VERNAY AM. Effet de la température sur la structure cristalline d'un biocoral. *J Therm Analysis*, 1993, 39: 3-14.