



**HAL**  
open science

## Etude de la synthèse d'une biocéramique en apatite silicatée par réaction solide-solide

Ramona Borsa, Michèle Freche, Jean-Louis Lacout, Georgeta Cosmeleata,  
Sorin Ciuca

► **To cite this version:**

Ramona Borsa, Michèle Freche, Jean-Louis Lacout, Georgeta Cosmeleata, Sorin Ciuca. Etude de la synthèse d'une biocéramique en apatite silicatée par réaction solide-solide. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 2008, 33 (6), pp.469-477. 10.3166/acsm.33.469-477 . hal-03477468

**HAL Id: hal-03477468**

**<https://hal.science/hal-03477468>**

Submitted on 13 Dec 2021

**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.



## Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID : 2739

**To link to this article :**

URL : <http://dx.doi.org/10.3166/acsm.33.469-477>

**To cite this version :** Borsa , Ramona and Freche, Michèle and Lacout , Jean-Louis and Cosmeleata, Georgeta and Ciuca, Sorin ( 2008) [\*Etude de la synthèse d'une biocéramique en apatite silicatée par réaction solide-solide.\*](#) Annales de Chimie - Science des Matériaux, vol. 33 (n° 6). pp. 469-477. ISSN 0151-9107

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@inp-toulouse.fr)

# ETUDE DE LA SYNTHÈSE D'UNE BIOCERAMIQUE EN APATITE SILICATÉE PAR RÉACTION SOLIDE-SOLIDE

Ramona BORSA<sup>a</sup>, Michèle FRECHE<sup>a</sup>, Jean-Louis LACOUT<sup>a</sup>, Georgeta COSMELEATA<sup>b</sup>, Sorin CIUCA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CIRIMAT- Institut CARNOT; UMR CNRS 5085, ENSIACET, 118 Route de Narbonne 31077 Toulouse Cedex4, France

<sup>b</sup> Département de Science des Matériaux et Métallurgie Physique, Université Polytechnique de Bucarest, 313 Spl. Independentei, Bucarest, Romania

**Abstract - Silicated apatite bioceramic synthesis by solid state route.** Calcium phosphate hydroxyapatite compound (HA:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) is an isostructural model of the non stoichiometric phosphocalcium apatite which is present in the mineral phases of the bone. Recent studies showed that silicon clearly influences the process of bone mineralisation. This work deals with the synthesis of silicon containing apatite by a high temperature method. Different initial mixtures with increasing amounts of silicon were investigated. Several reaction temperatures were tested between 1100°C and 1400°C with a heating rate of 5°C/min and various plateau durations. The reaction products were characterised by X-Ray diffraction and Fourier-Transform Infrared spectroscopy. The stable compound at high temperature seems to be silicocarnotite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ ). Nevertheless, a silicon-containing apatite has been obtained by heating a mixture of tri-calcium phosphate, calcium carbonate and silicon dioxide at 1200°C-1300°C. The synthesised materials can be used in medicine as bone substitutes or for the coating of prosthesis and implants.

**Résumé - L'hydroxyapatite phosphocalcique HA:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est un composé modèle isostructural des apatites phosphocalciques non stœchiométriques présentes dans les phases minérales osseuses. Des études récentes ont montré que le silicium influe nettement sur le processus de biominéralisation osseuse. Ce travail porte sur l'étude de la synthèse d'une apatite silicatée par réaction solide-solide à haute température. Plusieurs mélanges initiaux avec différentes quantités de silicium ont été testés. Le cycle de calcination a été réalisé à différentes températures comprises entre 1100°C et 1400°C, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et plusieurs durées de calcination. Les produits de réaction ont été caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge (FTIR). A haute température (supérieure à 1300°C) le composé stable est la silicocarnotite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ ). Une apatite silicatée a pu être obtenue par chauffage d'un mélange de phosphate tricalcique, de carbonate de calcium et de silice à 1200°C-1300°C. Ce matériau peut être utilisé en orthopédie comme comblement osseux, recouvrement d'implants ou de prothèses osseuses.**

## 1. INTRODUCTION

Les céramiques à base de phosphates de calcium sont étudiées et utilisées depuis de nombreuses années pour leur bonne biocompatibilité et leur bioactivité [1-3]. Parmi les différents phosphates de calcium, l'hydroxyapatite a fait l'objet d'une attention particulière des chercheurs et des médecins. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HA :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) est un composé modèle isostructural des apatites phosphocalciques non stœchiométriques présentes dans les phases minérales osseuses. Elle est ainsi utilisée pour des applications médicales telles les comblements osseux, le remplissage des cavités osseuses ou les implants vertébraux et aussi pour le recouvrement des prothèses de hanche ou implants dentaires [4].

Dans l'os, l'hydroxyapatite présente différentes substitutions ioniques, par exemple le sodium, le manganèse, les carbonates ou les silicates [5, 6]. Le comportement in vivo de l'apatite synthétique et l'influence des différents éléments de substitution ont été étudiés par plusieurs auteurs [7, 8, 9]. L'effet de la présence du silicium dans le processus de bio-minéralisation osseuse a été mis en évidence dès les années 1970 par Carlisle [9]. Les avantages liés à la présence de cet élément sont aussi démontrés par la bioactivité reconnue des verres à base de silicium [10, 11]. Une étude menée par Thian sur la réponse des ostéoblastes à mis en évidence l'influence du silicium sur le processus de biominéralisation [12].

Depuis 2000, plusieurs méthodes de synthèse de phosphates de calcium silicatés ont été proposées, soit par voie de précipitation en milieu aqueux, en milieu hydrothermal ou non [13-17] soit par voie solide-solide [8, 18]. Des études antérieures réalisées par Boyer et Lacout avaient été menées afin d'obtenir une apatite silicatée par réaction solide-solide. Dans ce cas, la compensation de charge ionique est obtenue par l'introduction des ions de terres rares, tels le  $\text{La}^{3+}$  ou le  $\text{Nd}^{3+}$ . Le produit final possède une grande stabilité chimique et présente de nombreuses possibilités d'application [18].

Ce travail a pour but l'étude de la synthèse de l'hydroxyapatite silicatée (HA-Si) à haute température par réaction à l'état solide, sans apport d'éléments extérieurs pour effectuer la compensation de charge. Les groupements  $\text{SiO}_4^{4-}$  substituent les groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le réseau de l'hydroxyapatite et l'équilibre de charge électrique est obtenu par la formation de lacunes d'ions  $\text{OH}^-$  dans les tunnels. La formule chimique attendue est donc :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ . Différents mélanges initiaux qui conduisent à une même formule chimique finale sont possibles. Cependant leur réactivité et leur mise en œuvre peuvent être différentes. Ainsi, plusieurs mélanges et plusieurs taux de silicium ont été étudiés. L'objectif a été de déterminer le mélange optimal et de décrire l'influence de différents paramètres sur le processus de synthèse.

Les applications de ces composés silicatés peuvent être diverses. Bien entendu, dans le cas où on envisage leur utilisation dans des applications biologiques telles des comblements osseux ou des revêtements de prothèses et implants osseux, le matériau céramique en apatite silicatée doit induire un phénomène de biointégration.

## 2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

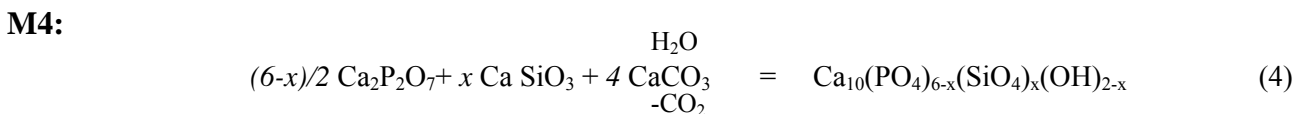
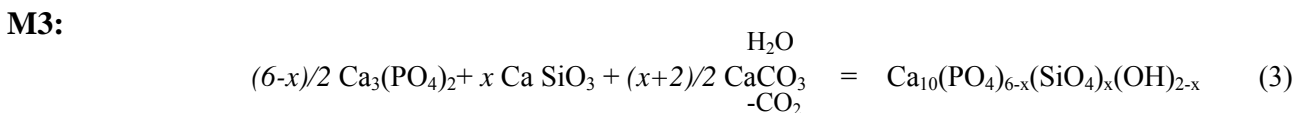
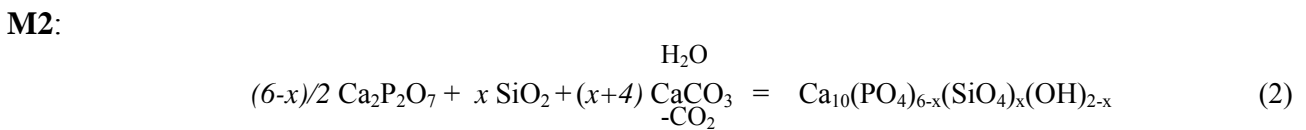
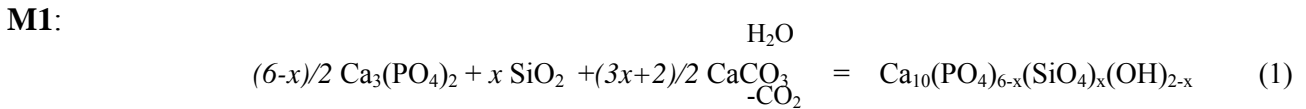
Les produits initiaux qui sont la source de calcium, phosphore et silicium peuvent être divers. Ces produits ont été choisis en tenant compte essentiellement de leur facilité d'obtention, soit par synthèse, soit directement dans le commerce, et de leur taux de pureté. Ce sont :

- Le phosphate tricalcique ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) et le pyrophosphate de calcium ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) pour l'apport de calcium et de phosphore ;
- Le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et le silicate de calcium ( $\text{CaSiO}_3$ ) pour le silicium ;

▪ Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) qui permet d'apporter le calcium nécessaire à la stœchiométrie de la réaction.

Le phosphate tricalcique a été préparé par calcination à  $900^\circ\text{C}$  du produit commercial afin d'obtenir la forme  $\beta$ -TCP. Le pyrophosphate de calcium est obtenu à partir du phosphate calcique di-hydraté ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) chauffé à  $700^\circ\text{C}$ . Le  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , le  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que le silicate de calcium  $\text{CaSiO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  ont été fournis par Prolabo®. Le  $\text{CaCO}_3$  utilisé est un carbonate de calcium précipité Scoralite®.

Les réactions chimiques attendues pour les quatre mélanges M1, M2, M3 et M4 sont :



Plusieurs compositions avec différents taux de silicium ont été testées, avec  $x$  compris entre 0 et 2, où  $x$  est le nombre de groupements ioniques  $\text{PO}_4^{3-}$  substitués par  $\text{SiO}_4^{4-}$  comme annoncé dans la formule générale. La compensation de charge électrique est réalisée par les lacunes dans les tunnels en remplacement des groupements  $\text{OH}^-$ , donc  $x$  peut atteindre la valeur maximale de 2.

Le mélange de matériaux a été effectué dans un mortier en agate. Les cycles de calcination ont été réalisés à plusieurs températures situées entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et une durée de calcination comprise entre 60 minutes et 12 heures.

Après refroidissement lent, les produits ont été analysés par diffraction des rayons X en utilisant un appareil INEL avec détecteur circulaire et anticathode de cobalt. Les diagrammes obtenus ont été comparés avec les fiches standard de la base de données JCPDS (Joint Committee and Powder Diffraction Standards).

Les analyses par spectrométrie infrarouge ont été réalisées avec un appareil Nicolet FTIR-ATR avec une résolution spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres ont été obtenus entre  $450$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  après 64 scans et exploités avec le logiciel OMNIC®.

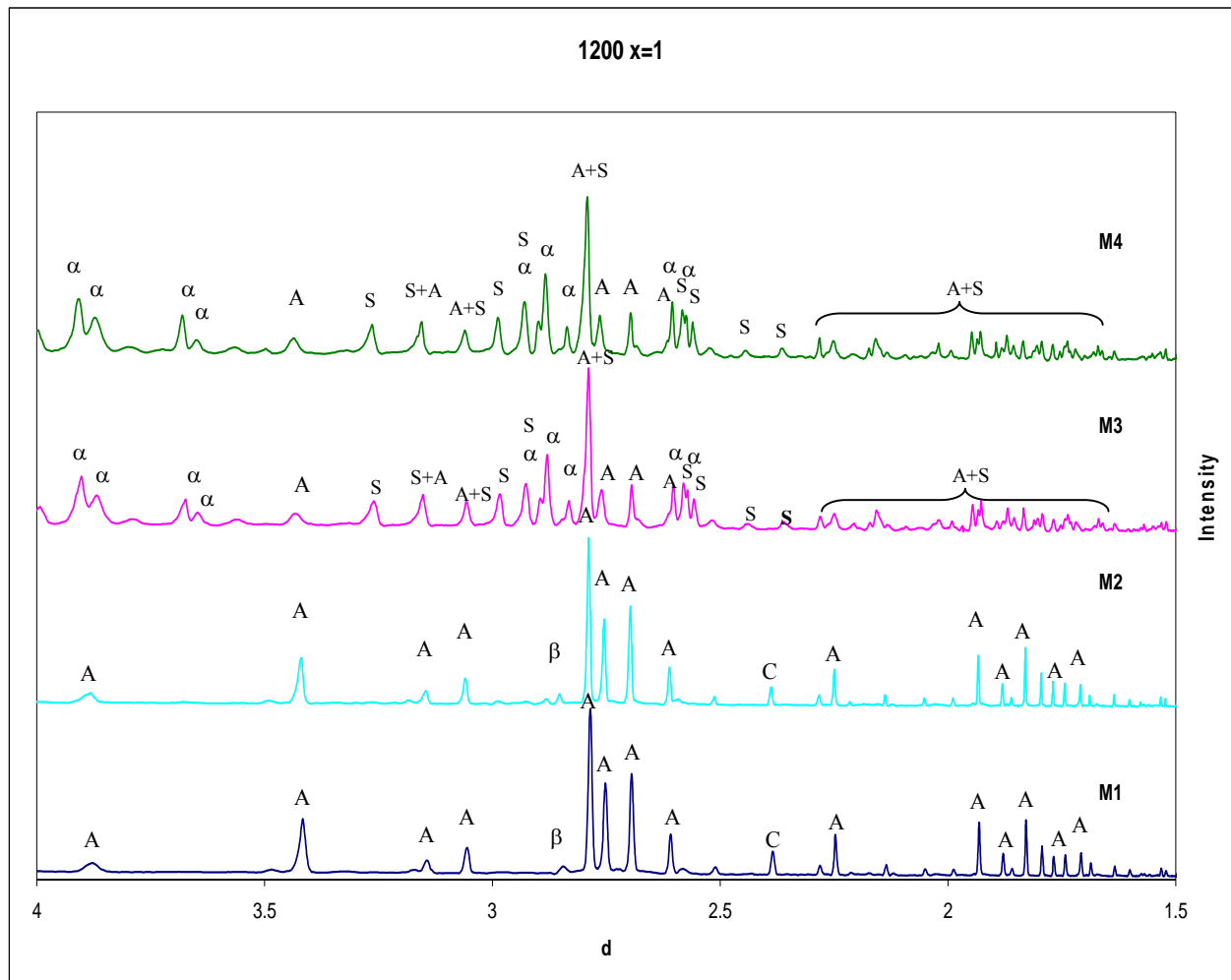
### 3. RESULTATS

La réaction à haute température est influencée par plusieurs paramètres :

- Les différentes compositions initiales : M1, M2, M3, M4 qui ont été précédemment décrites.
- La quantité de  $\text{SiO}_2$  introduit, de 0 à 12 % massique.

- La température de chauffage qui varie entre 1100°C et 1400°C;
- La durée de maintien en température qui varie entre 60 minutes et 12 heures;

Une première étude a été réalisée pour les mélanges dans lesquels  $x=1$ , chauffés à 1200°C pendant 3 heures. Cette température a été choisie en fonction de résultats préalables rapportés dans la littérature [8, 18]. Sur la *figure 1* sont présentés les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les quatre mélanges initiaux (M1, M2, M3, M4) traités.



**Figure 1.** Diagrammes de diffraction des rayons X pour les différents mélanges initiaux après chauffage à 1200°C pendant 3 heures: A-hydroxyapatite, S-silicocarnotite,  $\alpha$ -  $\alpha$  TCP;  $\beta$ - $\beta$  TCP; C-oxyde de calcium

On remarque que la nature des produits initiaux influe nettement sur les résultats des traitements. Dans le cas des mélanges M1 et M2, pour lesquels l'apport de silicium est fait avec la silice, les diagrammes de diffraction des rayons X correspondent à une phase pure quasi d'apatite. Seules apparaissent quelques raies de faible intensité qui correspondent aux traces de  $\beta$ -TCP et de CaO qui n'ont pas encore réagi. Lorsque le silicium est introduit à partir d'un silicate de calcium (M3, M4), les diagrammes de diffraction des rayons X montrent la présence de trois différents composants : hydroxyapatite, silicocarnotite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ ) et  $\alpha$ -TCP. On n'obtient une apatite quasi-pure qu'à partir des mélanges M1 et M2.

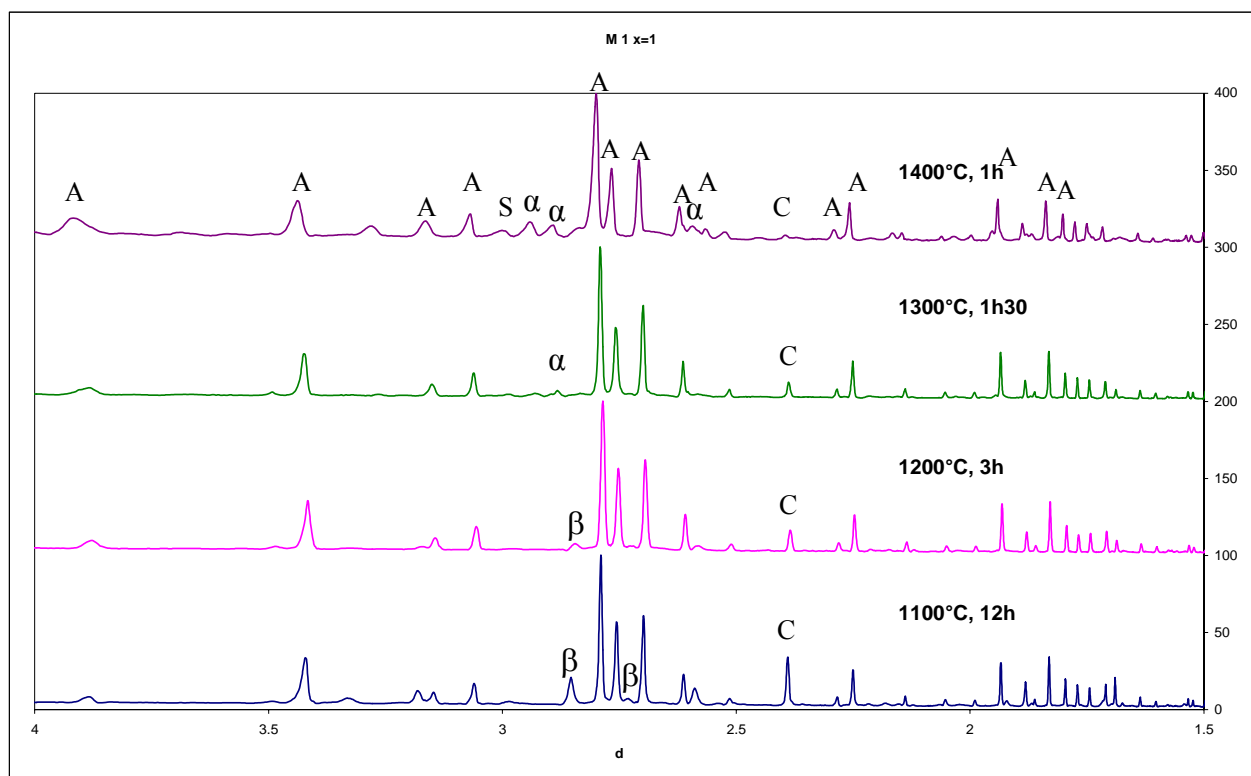
Afin d'optimiser les conditions de synthèse de cette apatite, le mélange M1 a été étudié plus précisément. Dans le *tableau 1* sont reportées les différentes compositions pondérales des mélanges initiaux selon la valeur de  $x$  choisie, comprise entre 0 et 2.

**Tableau I.** Pourcentage massique des matières premières avec des taux de silicium différents dans le mélange M1, avec rapport Ca/(P+Si) constant =1,667

x	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
0	90.29	-	9.71
0,5	80.61	2.84	16.55
1	71.43	5.53	23.04
2	54.39	10.52	35.09

Dans le cas du mélange sans silicium (x = 0), le diagramme de diffraction des rayons X après calcination à 1100°C, 12 heures est celui d'un mélange HA, TCP et CaO. Après traitement à une température de 1400°C pendant 1h le diagramme présente exclusivement les raies de diffraction de l'HA.

Le mélange de type M1, contenant différents taux de silicium, a été chauffé à différentes températures comprises entre 1100°C et 1400°C. Dans la figure 2 sont présentés les diagrammes de diffraction des rayons X du mélange M1 avec x=1. Pour toutes les températures le composant principal formé après chauffage est l'hydroxyapatite. A 1100°C la réaction est avancée, mais n'est pas complète, même après 12 heures de maintien à la température de réaction.



**Figure 2.** Diagrammes de diffraction des rayons X des mélanges M1 pour x=1 après chauffage à différentes températures : A-hydroxyapatite,  $\alpha$  -  $\alpha$ -TCP;  $\beta$  - $\beta$ -TCP; S-silicocarnotite ; C-oxyde de calcium

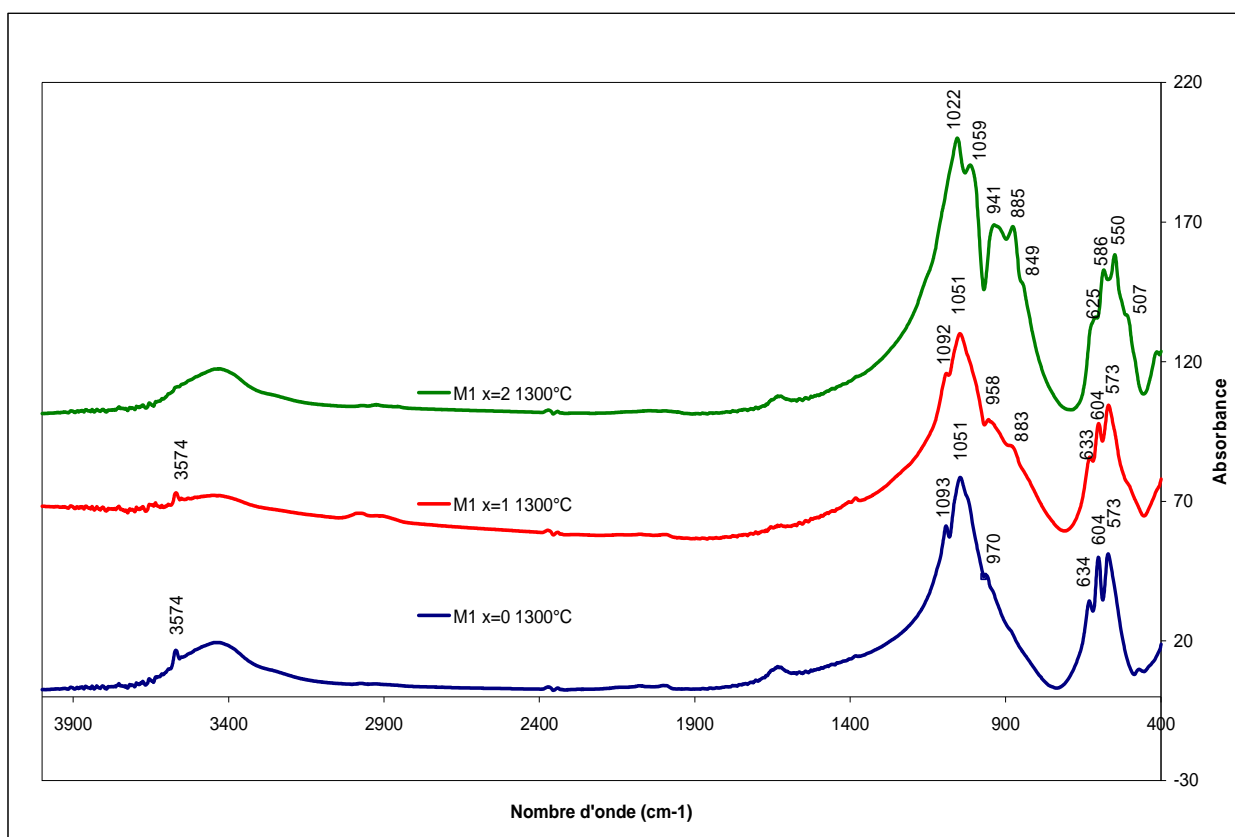
A 1200°C, après un temps de palier de 3 heures, le diagramme est celui de l'hydroxyapatite avec des traces de  $\beta$ -TCP et CaO.

A 1300°C, le résultat est identique. La seule différence observée concerne la transformation allotropique du phosphate tricalcique :  $\beta$ -TCP en phosphate tricalcique  $\alpha$ -TCP. A plus haute température on observe la formation de la silicocarnotite.

On doit remarquer que l'on n'observe dans aucun cas la formation d'oxyde de silicium, que ce soit du quartz  $\alpha$  à température inférieure à 1300°C, ou de la cristobalite qui est la forme stable de  $\text{SiO}_2$  à température supérieure à 1300°C. Des mesures antérieures ont montré que la présence d'oxyde de silicium, quartz  $\alpha$  ou cristobalite, peut être mise en évidence dans un mélange avec l'hydroxyapatite lorsque sa teneur est supérieure à 3%. On peut donc supposer que la réaction attendue a eu lieu et que les silicates sont présents dans le réseau apatitique avec formation d'une silicoapatite.

Les substitutions dans l'apatite induisent des modifications du réseau cristallin. Pourtant, le calcul des paramètres de maille par raffinement Rietvelt ne révèle pas de modifications significatives. La variation des paramètres n'est dans ce cas pas facile à mettre en évidence : en effet les différentes substitutions,  $\text{SiO}_4$  pour  $\text{PO}_4$  dans le squelette apatitique et  $\text{O}^-$  et lacune pour  $\text{OH}^-$  dans les tunnels, peuvent conduire à des augmentations ou diminutions qui ne vont pas obligatoirement dans un même sens et dont les effets peuvent s'annuler.

Sur les spectres FTIR (*figure 3*), les bandes intenses à 1090, 1045 et 958  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation P-O, tandis que les bandes à 600 et 568  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations angulaires O-P-O. Les bandes à 3570  $\text{cm}^{-1}$  et 630  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des ions hydroxyles dans l'hydroxyapatite.



**Figure 3.** Spectres FTIR des mélanges M1 après chauffage à 1300°C

Il apparaît en outre une bande à 883  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande peut être attribuée aux vibrations Si-O dans  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Effectivement, sur les spectres IR des mélanges pour  $x=0$ ,  $x=1$ ,  $x=2$  on note qualitativement l'augmentation de l'intensité relative de cette bande avec la quantité de  $\text{SiO}_2$ . Le diagramme de diffraction des rayons X n'a mis en évidence aucune phase silicatée supplémentaire,



on peut donc attribuer cette bande à  $883\text{ cm}^{-1}$  aux ions  $\text{SiO}_4^{4-}$  dans la structure de l'apatite silicatée [19].

Pour le cas  $x=2$ , qui correspond à la formation de la silicocarnotite, un déplacement des bandes  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{SiO}_4^{4-}$  peut être observé. Ce fait est dû aux environnements différents dans la structure cristalline entre l'apatite (hexagonale) et la silicocarnotite (orthorhombique). Une bande à  $875\text{ cm}^{-1}$  attribuée à  $\text{SiO}_4^{4-}$  est présente, mais aussi d'autres bandes à  $845\text{ cm}^{-1}$  et  $507\text{ cm}^{-1}$ . La présence des bandes de  $\text{SiO}_4^{4-}$  est associée avec l'absence des bandes OH. Cela correspond à la limite de substitution selon le couple  $(\text{PO}_4^{3-}, \text{OH}^-) \Leftrightarrow (\text{SiO}_4^{4-})$ .

Pour des taux de silicium inférieurs à  $x=2$ , on peut proposer une substitution couplée dans la structure apatitique  $(\text{PO}_4^{3-}, \text{OH}^-) \Leftrightarrow (\text{SiO}_4^{4-}, \square)$ . Cette supposition est en corrélation directe avec la formule attendue pour la silicoapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}\square_x$ .

Les observations qui ont été faites au moyen des diagrammes de diffraction des rayons X et des spectres IR permettent de conclure qu'une apatite silicatée a été obtenue à partir du mélange M1 par calcination à des températures comprises entre  $1200$  et  $1300^\circ\text{C}$ .

#### 4. DISCUSSION

Si l'on observe l'ensemble des résultats, on peut remarquer que, quels que soient les mélanges initiaux, on obtient d'une manière générale :

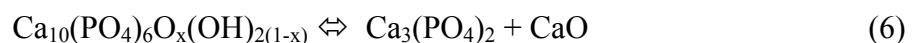
- dans le cas  $x=0$ , une hydroxyapatite.
- dans le cas  $x=2$ , un produit final qui est essentiellement constitué par de la silicocarnotite.
- dans les cas  $x=0,5$  et  $x=1$ , un produit final qui contient soit une apatite silicatée, soit un mélange apatite-silicocarnotite.

La synthèse d'une apatite silicatée pure par réaction solide-solide est donc possible. C'est le cas pour le mélange M1 avec  $x=1$  à  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ . On peut supposer que dans des conditions particulières de chauffage et de refroidissement et de nature des matières premières, la cinétique des réactions intermédiaires permet la formation de cette apatite silicatée. Mais bien entendu, le chauffage de cette silicoapatite à plus haute température peut conduire à une démixtion en deux phases principales : la silicoapatite et la silicocarnotite.

Le comportement en température de l'hydroxyapatite phosphocalcique a été étudié par plusieurs auteurs [20-22]. Les réactions qui se produisent sont bien connues. L'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est stable entre  $1000/1100^\circ\text{C}$ . D'ailleurs, il est possible de la préparer par voie solide-solide à cette température, en présence de vapeur d'eau. Au dessus de  $1100^\circ\text{C}$ , même en présence de vapeur d'eau, on observe l'élimination d'eau formée par condensation des ions hydroxyle et formation de l'oxyhydroxyapatite, selon la réaction :



A  $1320^\circ\text{C}$  intervient la décomposition thermique partielle de l'oxyhydroxyapatite, avec la formation de  $\alpha$ -TCP et de CaO :



Ces réactions sont réversibles et l'apatite décomposée à haute température peut être recomposée lors du refroidissement pour autant que la vitesse de refroidissement soit assez lente. Dans certain cas cette recomposition n'est pas totale, et il subsiste des phases telles que le TCP, qui peut se trouver soit sous forme  $\alpha$ , métastable, soit sous forme  $\beta$  stable à basse température.

Dans nos conditions expérimentales, pour  $x=0$ , l'hydroxyapatite a été obtenue après calcination des mélanges M1 et M2 entre 1300°C et 1400°C.

Dès lors que du silicium est présent dans les mélanges, la formation de la silicocarnotite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  peut être observée. Cependant la formation de ce composé semble dépendre des mélanges initiaux. Ainsi, dans le cas des mélanges M1 and M2, dans lesquels le silicium est apporté sous forme de silice, la silicocarnotite n'apparaît qu'après chauffage à 1400°C. Par contre, dans le cas des mélanges M3 et M4, dans lesquels le silicium est apporté sous forme  $\text{CaSiO}_3$ , la silicocarnotite est observée dès 1200°C.

La présence de la silicocarnotite à haute température est due, dans le premier cas (voie des mélanges M1 et M2) à la décomposition de la silicoapatite formée dès 1200°C et dans le second cas (voie de mélanges M3 et M4) à la réaction avec le  $\text{CaSiO}_3$ .

Rabu [23] a étudié la formation de la silicocarnotite par réaction du silicate bicalcique ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) avec soit l'hydroxyapatite phosphocalcique, soit le phosphate tricalcique selon les réactions :



et



Après traitement thermique à 1300°C, l'auteur a observé que seulement dans le cas de la réaction (8) la phase majoritaire est la silicocarnotite, donc la réaction (8) entre phosphate tricalcique et silicate bicalcique se produit plus facilement que la réaction (7).

Steinke [24] a noté par ailleurs que la formation de la silicocarnotite semble inhibée par la présence d'eau ou d'ions hydroxyle.

Ainsi on peut proposer que, dans le domaine 1100°C-1200°C, en présence d'oxyde de silicium, c'est la silicoapatite qui se forme en premier. L'obtention de cette apatite hydroxylée semble empêcher la synthèse du  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  au cours du traitement thermique. Au dessus de 1300°C, la phase stable formée est une silicocarnotite.

## 5. CONCLUSION

Cette étude a montré qu'une apatite silicatée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  peut être synthétisée notamment par calcination de mélanges TCP-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> à des températures comprises entre 1200°C et 1300°C. Pour des températures plus élevées on observe l'apparition de la silicocarnotite.

L'obtention de la silicocarnotite semble être favorisée par la présence du silicate de calcium dans les mélanges initiaux.

Ces résultats montrent que si l'on veut obtenir une apatite silicatée, il est nécessaire de contrôler précisément la composition des mélanges initiaux et la température. Ceci est particulièrement important lors de la fabrication de matériaux destinés à l'orthopédie soit sous forme d'implants frittés, soit sous forme de revêtement d'implants métalliques.

## 6. REFERENCES

- [1] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatite's and other calcium orthophosphates. Amsterdam: Elsevier; (1994)
- [2] T.D. Driskell, Characterisation and performance of calcium phosphate coatings for implants. Philadelphia: ASTM Publication, STP 1196; (1994) 1-8.
- [3] F.C.M. Driessens, RMH. Verbeeck, Biominerals. Boca Raton, FL: CRC Press; (1990)

- [4] R.B. Heimann, Chiang Mai University Journal 1 (1) (2002) 23–46.
- [5] F. Bronner, Comp Biochem Physiol., B: Biochem. Mol. Biol, 3 (115) (1996) 313-317
- [6] K. Schwartz, Fed Proc 33 (1974) 1748-1805.
- [7] A.E. Porter, N. Patel, J.N. Skepper, S.M. Best, W. Bonfield, Biomaterials 24 (2003) 4609–4620 .
- [8] D. Arcos, J. Rodríguez-Carvajal, M. Vallet-Regí, Solid State Sci. 6 (2004) 987–994.
- [9] Carlisle, E.M., Science, 70 (1970) 279-280.
- [10] L.L. Hench, and G.P. LaTorre, Introduction in Bioceramics 5, World Scientific Publishing Company, (1993) 67–74.
- [11] C. Ohtsuki, T. Kokubo, T.J. Yamamuro, J. Non-Cryst. Sol. 1 (143) 1992 84-92.
- [12] E.S. Thian, J. Huang, S.M. Best, Z. Barber, Biomaterials 27 (2006) 2692-2698.
- [13] A.J. Ruys, M. Wei, C.C. Sorrell, M.R. Dickson, A. Brandwood, B.K. Milthorpe, Biomaterials. 16 (5) (1995) 409-426.
- [14] I.R. Gibson, J. Huang, S.M. Best, W. Bonfield, Bioceramics 12 (1999) 191–194.
- [15] I.R. Gibson, S.M. Best, W. Bonfield, J. Biomed. Mater. Res. Part B 44 (1999) 422-429.
- [16] P.A. Marques, M.C.F. Magalhaes, R.N. Correia, M. Vallet-Regí, Bioceramics 13 (2001) 247-250.
- [17] S.R. Kim, D.H. Riu, Y.J. Lee, Y.H. Kim, Bioceramics 14 (85) (2002) 218-220.
- [18] L. Boyer, Synthèse et caractérisation d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application au nucléaire, Thèse de Doctorat d'Etat, INP.Toulouse, N° 1435 (1998).
- [19] T. Tian, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Mater. Sci. Eng., C. 28 (2008) 57–63.
- [20] R. Wallaey, Ann. Chim. 12 (7) (1952) 808-848.
- [21] J.C. Trombe, G. Montel, C.R, Chimie (1971) 273-279.
- [22] J. Cihlar, A. Buchal, M. Trunec, J. Mater. Sci 34 (1999) 6121- 6131.
- [23] B. Rabu, Contribution à l'étude d'une hydroxyapatite frittée: Préparation et propriétés mécaniques du composite particulaire  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Création de micropores par frittage sous pression, Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1992).
- [24] R.A. Steinke, Sol-gel derived chemically bonded ceramics in the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ , M.S. Thesis, The Pennsylvania State University (1989).