



Cinétique de dissolution de bioverres du système (SiO₂ -Na₂O -CaO -P₂O₅)

Patricia Carbonnel Vadala

► To cite this version:

Patricia Carbonnel Vadala. Cinétique de dissolution de bioverres du système (SiO₂ -Na₂O -CaO -P₂O₅). Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 1982. Français. NNT : . tel-00798369

HAL Id: tel-00798369

<https://theses.hal.science/tel-00798369>

Submitted on 8 Mar 2013

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.

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

U.E.R. DE SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

Spécialité: GEOCHIMIE

par

Patricia CARBONNEL VADALA

**CINETIQUE DE DISSOLUTION DE BIOVERRES DU
SYSTEME (SiO_2 - Na_2O - CaO - P_2O_5).
DONNEES DE L'ANALYSE DES SOLUTIONS ET DE LA
SPECTROMETRIE DE PHOTOELECTRONS (X.P.S.).**

Soutenue le 4 mars 1982 devant la commission d'examen:

M. G. VUILLARD	Président
M. J.C. TOURAY	Rapporteur
M. F. NAUDIN	: Examineurs
M. J. BARDOLLE	
M. P. FOURNIER	
M. J.H. THOMASSIN	

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat entre Saint-Gobain Recherches et l'Université d'Orléans.

Je remercie l'ensemble des personnes qui ont participé à l'élaboration de cette thèse :

- Monsieur J.C. TOURAY, Professeur à l'Université d'Orléans, qui m'a proposé ce sujet et a soutenu ce travail par ses conseils et ses encouragements.
- Monsieur F. NAUDIN de Saint-Gobain Recherches, Monsieur G. VUILLARD et Monsieur J. BARDOLLE, Professeurs à l'Université d'Orléans, qui m'ont fait l'honneur de faire partie du jury.
- Monsieur P. FOURNIER de Saint-Gobain Recherches avec qui nous avons collaboré particulièrement pour les essais effectués dans une solution de glycine.
- Monsieur J.H. THOMASSIN, Maître-Assistant à l'Université d'Orléans, qui m'a accueillie au sein du laboratoire et a su me faire profiter de son expérience sur les phénomènes de dissolution des verres.
- Monsieur P. BAILLIF de l'Université d'Orléans, pour les analyses XPS et pour son aide amicale.
- Monsieur S. SCHERRER de l'Ecole des Mines de Nancy, pour les analyses SIMS.
- Le laboratoire de Monsieur J. TRICHET, Professeur à l'Université d'Orléans, qui m'a permis d'utiliser le pH stat.
- Tous les Enseignants, Techniciens et Chercheurs du Département de Géologie de l'Université d'Orléans, pour leur aide précieuse.
- Mesdames J. FERRAND, M. HERGIBO, G. HUE, pour la frappe du manuscrit.

S O M M A I R E

	Page
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES</u>	
I.1. Généralités sur la dissolution des verres silicatés	2
I.1.1. Mécanismes de dissolution verre-solution aqueuse	
I.1.2. Facteurs affectant la cinétique de dissolution des verres en milieu fermé et initialement basique	3
I.2. Généralités sur les bioverres	6
I.2.1. Structure des bioverres	6
I.2.2. Comportement des bioverres dans l'organisme	8
<u>CHAPITRE II : ESSAIS à pH NON CONTROLE</u>	
INTRODUCTION	10
II.1. Essais sur verres broyés	10
II.1.1. Méthodologie	10
II.1.2. Résultats	12
Conclusion	15
II.2. Essais sur esquilles en milieu non tamponné	15
II.2.1. Expérimentation	15
II.2.2. Résultats	17
II.2.3. Interprétation	17
II.2.3.1. Diagrammes $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2} - f(t)$	17
II.2.3.2. Diagrammes $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2} - P_{2p}/Si_{2p}$	21
II.2.3.3. Données de l'analyse de la sonde ionique	23
II.2.3.4. Nature du précipité	26
Conclusion	28
<u>CHAPITRE III : ESSAIS EFFECTUES DANS LE TAMPON TRIS</u>	
INTRODUCTION	29
III.1. Conditions expérimentales	30
III.2. Résultats	32
III.2.1. Diffraction RX	32
III.2.2. Observations au MEB	35

III.2.3. Résultats de l'analyse XPS	35
III.2.4. Résultats des analyses en solution	35
III.3. Interprétation	46
III.3.1. Bilan massique	46
III.3.2. Données cinétiques	49
III.3.2.1. Libération de la silice	49
III.3.2.2. Libération de Na^+ et Ca^{++}	49
III.3.2.3. Libération du phosphore	49
III.3.2.4. Courbes cinétiques XPS	55
III.3.3. Degré de saturation de la solution	55
III.3.4. Modèle réactionnel	58
III.4. Comparaison des différents verres	60
Conclusion	64

CHAPITRE IV : ESSAIS EFFECTUES A pH STABILISE

INTRODUCTION	65
IV.1. Essais préliminaires dans H_2O , KCl , NaCl , NH_4Cl , NH_4NO_3	66
IV.1.1. Conditions expérimentales	66
IV.1.2. Résultats - interprétation	66
IV.2. Essais dans la glycine	68
Introduction	68
IV.2.1. Conditions expérimentales	69
IV.2.2. Résultats	70
IV.2.3. Interprétation	70
IV.2.3.1. Relation entre les quantités d'ions libérés et de HCl introduites	70
IV.2.3.2. Bilan massique	75
IV.2.3.3. Données cinétiques	78
IV.2.3.3.1. Variations de la quantité d' HCl consommé au cours du temps	78
IV.2.3.3.2. Courbes de libération de Na et SiO_2 en fonction du temps	78
IV.2.3.3.3. Courbes de libération de Ca et P	82
IV.2.3.3.4. Variation des rapports $\text{P}_{2p}/\text{Ca}_{2p3/2}$ et $\text{P}_{2p}/\text{Si}_{2p}$ à la surface des esquilles altérées	82
IV.2.3.4. Degré de saturation de la solution par rapport au précipité	89
IV.2.3.5. Modèle réactionnel	90
Conclusion	90
<u>CONCLUSION</u>	92

ANNEXES

Annexe 1 : généralités sur la méthode XPS	95
Annexe 2 : généralités sur le M.E.B.	102
Annexe 3 : description d'un pH stat.	105
Annexe 4 : composition du liquide de Tyrode	106
Annexe 5 : différentes formes du phosphore en solution à pH 7,4	107

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	108
------------------------------------	-----

<u>LISTE DES FIGURES</u>	111
--------------------------	-----

<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	114
---------------------------	-----

INTRODUCTION

Les recherches développées dans cette thèse visaient à modéliser "in vitro" l'altération en conditions biologiques simulées de verres phosphatés "digérés" par l'organisme lorsqu'ils sont au contact du périoste.

Ces matériaux qui ont été qualifiés de bio verres ont donné lieu à diverses expérimentations sur l'animal (Hench, 1971), et à certains essais d'altération dans le milieu Tris (Tris-Hydroxyméthyl amino méthane) tamponnant le pH à une valeur proche de celle du milieu intérieur (7,4). Les échantillons utilisés sont des verres fabriqués par Saint-Gobain Recherches.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les principales données sur les mécanismes de dissolution des verres silicatés puis les principaux résultats concernant la composition et la mise en oeuvre des bio-verres.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les essais effectués à pH non contrôlé.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons les expériences menées dans le tampon Tris + HCl.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré aux essais effectués dans une solution de glycine.

Chapitre I

GENERALITES

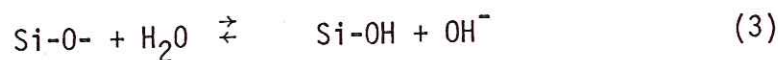
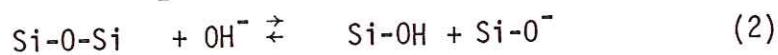
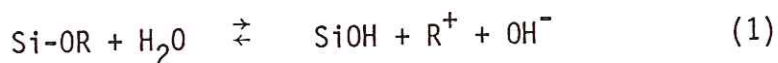
I.1. GENERALITES SUR LA DISSOLUTION DES VERRES SILICATES

I.1.1. Mécanismes de dissolution verre-solution aqueuse

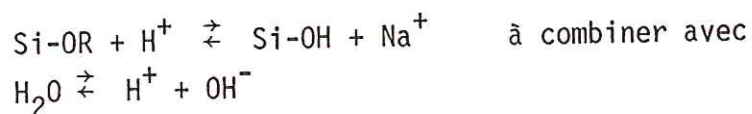
Lorsqu'une esquille de verre baigne dans une solution aqueuse, les ions alcalins du verre passent en solution préférentiellement à la silice. Une couche lessivée, déficitaire en alcalin se forme donc à la surface du matériau (Holland, 1966). Cette couche, jouant le rôle de barrière diffusionnelle jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint, réduit la vitesse d'extraction des alcalins du verre. Les analyses de diffraction des RX ont montré que la structure de la couche lessivée riche en silice hydratée ressemblait plus à de la silice vitreuse qu'à de la silice hydratée.

L'épaisseur de cette couche varie avec la composition du verre, le temps de réaction, la température et le pH de la solution. Sur un verre moins résistant se forme une couche riche en SiO_2 plus épaisse.

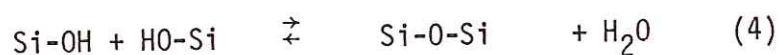
D'après Charles (1958) la corrosion d'un silicate alcalin et d'un verre silicaté alcalino-terreux peut être décrite par 3 réactions :



La réaction (1) peut alternativement s'écrire :



Scholze (1975) a montré l'existence de molécules d'eau libres dans la couche altérée. On ne sait pas si ces molécules ont réellement diffusé de la solution sous forme d' H_2O ou d' H_3O^+ ou bien si elles ont été formées in situ dans la couche lessivée suivant la réaction d'auto-condensation :



Douglas et Isard (1949) ont remarqué que les courbes cinétiques de sortie du sodium étaient linéaires en fonction de $\sqrt{t}$. Ils en ont conclu que la diffusion dans la couche lessivée contrôlait la cinétique.

D'autres travaux ont montré que la vitesse d'extraction des ions alcalins en fonction du temps pour de courtes durées et de faibles températures, variait linéairement en $\sqrt{t}$ mais que pour de longues durées et des températures élevées, elle variait linéairement en fonction de t .

Globalement, en milieu acide, neutre ou faiblement basique, les phénomènes de corrosion des verres s'effectuent suivant 2 processus :

- a) un processus d'échange d'un cation du verre avec $1 \text{ H}_3\text{O}^+$ de la solution, contrôlé par diffusion dans la couche superficielle altérée,
- b) un processus de recul par dissolution de la couche de verre altérée, réglé par une réaction de surface. Cette dernière est sous le contrôle de phénomènes d'adsorption ; ainsi la fixation superficielle d' Al^{3+} , lors de la corrosion par l'eau d'un verre du type "float glass" retarde la dissolution de la carcasse résiduelle hydratée (Thomassin et al., 1979). C'est d'ailleurs ce fait qui explique le rôle favorable sur la durabilité des vitrages d'une faible quantité d' Al_2O_3 dans la formule du verre (Touray et al., 1980).

Classiquement, on considère que la lixiviation est un phénomène initialement rapide alors que le recul de l'interface eau-solide a une vitesse constante. Une zone lessivée tend donc à se développer. Le contrôle par la diffusion de la première réaction en ralentit la vitesse jusqu'à ce que soient atteintes les conditions stationnaires : la zone lessivée se détruit alors aussi vite qu'elle se propage. Elle est supposée garder une épaisseur constante.

En milieu fortement basique, bien que l'échange d'ions persiste, la rupture directe des liaisons Si-O devient le mécanisme essentiel de la dissolution qui est alors congruente. Ce phénomène est à rapporter aux formes de la silice dissoute selon les valeurs du pH (fig. 1).

I.1.2. Facteurs affectant la cinétique de dissolution des verres en milieu fermé et initialement basique

Toutes choses égales par ailleurs, la quantité de matière extraite est proportionnelle à la surface réactionnelle (Paul, 1977). Cette dernière doit être exactement connue, ce qui peut poser certains problèmes dans le cas de poudres préparées par tamisage et de surface spécifique mal déterminée.

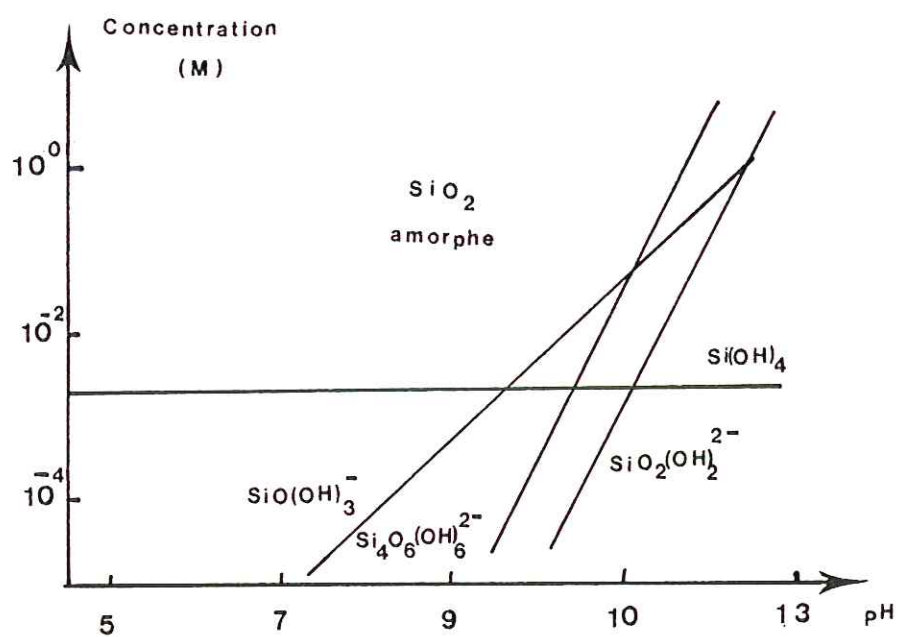


Figure 1 : Différentes formes de la silice dissoute à 25 °C en fonction du pH.

Dans la mesure où la dissolution des verres est d'abord un phénomène de surface, ce type de contrôle est évident.

Un autre facteur, le rapport surface réactionnelle/volume de solution doit rester constant (Touray, 1980). Ainsi Turner a montré que si la masse de poudre de verre utilisé était doublée pour un même volume de solution (c'est-à-dire si la surface réactionnelle était multipliée par $2^{2/3}$ soit 1,6), la quantité de matière dissoute était quadruplée.

L'explication, moins immédiate, est probablement d'ordre cinétique le caractère basique du milieu et donc son degré d'agressivité augmentent rapidement avec le rapport S/V.

L'état mécanique des fragments de verre joue certainement un rôle fondamental. Il est bien connu des verriers (ex : utilisation du test DGG qui est le poids de verre (mg) dissous sur 10 g de poudre de verre corrodée 5 h à 110°C) que, pour une composition donnée, le comportement cinétique d'une poudre fine, de fibres ou de verre en masse est différent.

Eliminant le cas des fibres dont la composition superficielle est différente de celle du verre à coeur on peut écrire qu'à surface égale, les poudres sont plus solubles que les esquilles : l'accroissement de solubilité des solides minéraux par suite de déformations mécaniques au broyage et l'augmentation intrinsèque de solubilité due à la présence de particules très fines, expliquent le phénomène (Touray, 1980).

La température, comme dans toute cinétique, intervient pour accélérer le processus et il est commode d'en décrire l'effet par le biais d'une équation d'Arrhénius (Scholtze, 1975).

Enfin, des facteurs chimiques interviennent pour régler les mécanismes et la cinétique des échanges entre verre et solution. Ces derniers concernent d'abord la solution et ensuite le matériau verrier lui-même. Leur discussion dépasse largement le cadre de cette introduction et nous ne l'entamerons pas.

I.2. GENERALITES SUR LES BIOVERRES

Les bioverres utilisés à ce jour (Baufumé, Fournier, rapport St-Gobain Recherches, 1979) ont une composition qui met en jeu P_2O_5 , Na_2O , CaO et SiO_2 . Dans certains cas MgO et K_2O ont été ajoutés comme pour le verre céramique, dans d'autres il a été ajouté du fluor ou du cérium.

SiO_2 et P_2O_5 sont considérés comme des éléments "formateurs" du verre, CaO , Na_2O comme des éléments "modificateurs".

Il faut noter que ces verres présentent un % pondéral d'éléments formateurs approximativement égal au pourcentage pondéral d'éléments modificateurs ce qui leur confère un caractère assez particulier.

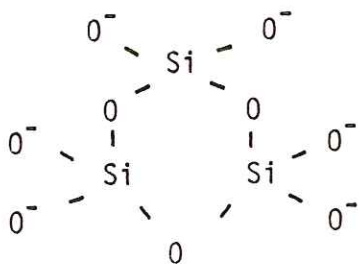
1.2.1. Structure des bioverres

La structure des bioverres est mal connue, cependant, on peut penser qu'elle présente à la fois les caractères de celle des verres silicatés et de celle de verres phosphatés.

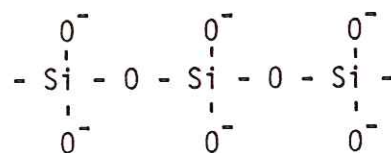
Pour un verre silicaté contenant 50 moles pour cent d'oxyde métallique, il existe 3 possibilité de structures (MacKenzie, 1960).

- a) des groupes $Si_3 O_9^{6-}$
- b) des tétraèdres SiO_4 formant des chaînes infinies ;
- c) un réseau de chaînes $Si-O-Si$.

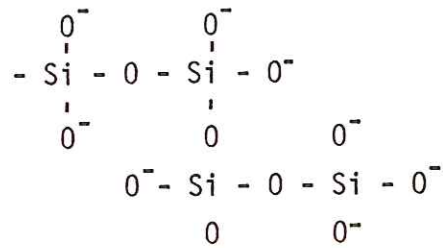
a)



b)



c)

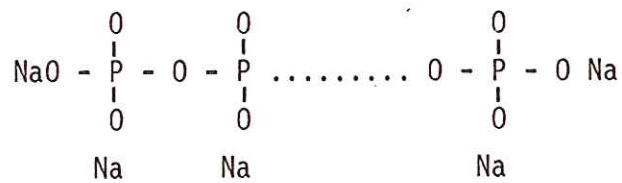


Pour un verre phosphaté (Westman, 1960), on peut avoir deux structures :

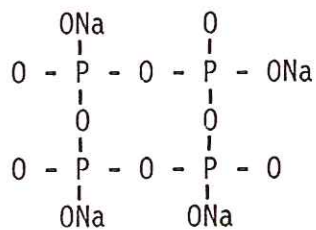
a) une forme linéaire $\text{Na}_{n+2} \text{P}_n \text{O}_{3n+1}$

b) une forme cyclique $(\text{NaPO}_3)_n$

a)



b)



On est donc conduit à penser que dans les verres silico-phosphatés il existe des groupements de tétraèdres PO_4 , constituant localement de petites accumulations où P_2O_5 prédomine sur SiO_2 .

II.2.2. Comportement des bioverres dans l'organisme (Baufumé, Fournier, 1979)

Il s'agit de verres bio-actifs bien acceptés par le tissu osseux et bien tolérés par l'organisme.

On peut penser que l'on pourra utiliser ces matériaux comme prothèses chirurgicales ou au moins comme émaillage des prothèses métalliques actuelles.

Il est mal aisé de comprendre les phénomènes complexes qui ont lieu après l'implantation d'un bioverre dans le tissu osseux.

D'après les articles de Hench (1971, 1980), il se produit d'abord une migration des ions sodium de la surface du verre dans les milieux aqueux de l'organisme. Ces cations sont remplacés par des protons plus ou moins hydratés, ce qui conduit à la formation d'un gel de silice à la surface de l'implant en verre. Ce gel de silice, qui contient des ions phosphate de calcium, est ensuite colonisé par des fibres de collagène. On peut penser que les sites de nucléation portés par ces fibres favorisent la précipitation d'hydroxyapatite. Au bout d'une à six semaines le phosphate de calcium est cristallisé sous forme de petits agrégats d'apatite polycristalline à grain fin. La surface du verre est fermement liée à l'os reconstitué. La couche de phosphate ainsi formée constitue une barrière de diffusion et protège le verre de toute attaque ultérieure.

La composition du bioverre a une influence sur la formation du film de phosphate de chaux. L'addition de P_2O_5 accélère la précipitation, cependant un excès de P_2O_5 n'est pas favorable car la surface est alors attaquée par des cellules de type macrophage et il y a calcification ectopique au voisinage de l'implant.

Il semble que l'ostéogenèse s'effectue à partir de l'os lui-même, s'il se développe une gangue fibreuse trop importante autour de l'os, il y a inhibition de la croissance du tissu osseux.

L'hypothèse développée précédemment est l'hypothèse de Hench d'après les résultats d'expériences "in vitro" menées dans le tampon Tris.

Nous verrons dans la conclusion de cette thèse qu'une autre hypothèse peut être proposée.

Il était donc important d'étudier en la modélisant l'évolution des surfaces de ces bioverres pour mieux comprendre la cohésion qui existe entre ces matériaux et le tissu osseux.

Chapitre II

ESSAIS A pH NON CONTROLE

INTRODUCTION

Les premiers essais ont été effectués sur les verres BV₅₀, BV₄, BV₅ et BC dont la composition est donnée dans le tableau 1.

Le verre BV₅₀ a été le verre le plus étudié par Hench et celui qui a donné les meilleurs résultats d'un point de vue biologique.

Le verre BV₄ est caractérisé par son faible pourcentage pondéral de P₂O₅ (3 %).

Le verre BV₅ en contient un plus fort pourcentage (10 %).

Le verre BC (cérovital) contient en plus MgO et K₂O.

Nous avons fait dans un premier temps des expériences sur poudre afin d'étudier les cinétiques de dissolution des verres par dosage des éléments en solution et d'autres essais sur esquilles afin de mieux caractériser par la méthode XPS l'altération de la surface des verres après corrosion.

II.1. ESSAIS SUR VERRES BROYES EN MILIEU NON TAMPONNE

II.1.1. Méthodologie

Les verres étudiés sont les verres BV₅₀, BV₄ et BV₅. Afin de disposer d'une surface spécifique suffisante, nous avons opéré sur des verres broyés dont la granulométrie après tamisage à sec était inférieure à 80 µm.

Les essais ont été menés à 40°C ± 1°C en milieu agité.

Un gramme de verre a été placé dans 25 ml d'eau permutée dans un bécher de téflon de 40 ml, l'agitation étant produite par un agitateur magnétique.

Le bécher et l'agitateur ont été placés dans une étuve.

Dans chaque essai, après une durée d'attaque variable comprise entre 2 mn et 16 heures, la solution a été filtrée sur une trompe à vide avec des filtres de 6 µm. Le filtrat a été analysé par spectrométrie d'absorption atomique (appareil IL 251). La flamme utilisée était donnée par un mélange air-acétylène (dosage du Na⁺ et Ca⁺⁺) ou un mélange de protoxyde d'azote et d'acétylène (dosage SiO₂).

Tableau 1. - Composition pondérale (pourcentage d'oxydes)
des verres étudiées.

	$P_2 O_5$ %	$Ce O_2$ %	CaF_2 %	Na_2O %	CaO %	SiO_2 %	$Mg O$ %	$K_2 O$ %
B V 45	6	5		23	23	43		
B V 64	6		12	24,5	12,5	45		
B V 59	7			14,5	27,5	51		
B V 56	4,5			18	18	59,5		
B V 53	10			24,5	20,5	45		
B V 37	6			15	12	67		
B V 50	6			24,5	24,5	45		
B V 4	3			24,5	24,5	48		
B V 5	10			24,5	24,5	41		
B C	11,2			4,8	34,5	46,2	2,9	0,4

Les longueurs d'onde utilisées sont pour le calcium : 422,7 nm, pour le sodium : 589 nm, pour la silice 251,6 nm. Les limites de détection sont : 0,001 $\mu\text{g/ml}$ pour Na^+ , 0,01 $\mu\text{g/ml}$ pour Ca^{++} , 1 ppm pour SiO_2 .

Dans d'autres essais, où les béchers étaient placés dans un bain thermostatique, des mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'une électrode Orion et d'un pH mètre Orion Research.

De plus, une troisième série d'expériences a été effectuée afin de doser le sodium en solution au moyen d'une électrode spécifique Orion type 94.11, cette électrode à membrane cristalline contenant une solution de référence interne a été utilisée avec une électrode de référence à simple jonction.

Les électrodes étaient placées dans la solution pendant toute la durée de l'expérience (16 heures). Les concentrations en sodium ont été relevées sur un enregistreur couplé au pH mètre. La solution étant agitée par un agitateur magnétique et le bécher en téflon étant placé dans un bain thermostatique à 40°C.

Dans ces expériences, nous avons utilisé 2 g de verre pour 100 ml de solution. La granulométrie étant toujours inférieure à 80 μm .

II.1.2. Résultats

La variation de pH est très rapide au début de l'attaque. Partant d'un pH de l'ordre de 6 (pH de l'eau permutée utilisée), le pH atteint 10,5 lorsqu'on ajoute le verre. Au bout de 16 heures, il augmente jusqu'à 11.

Les courbes obtenues sont très semblables pour les trois verres étudiés.

Les courbes cinétiques relatives au calcium (fig. 2) montrent qu'après une rapide augmentation des teneurs, un maximum est atteint en un peu moins d'une heure.

Ultérieurement, les teneurs en calcium (tableaux 2, 3, 4) décroissent pour se stabiliser à une valeur plateau.

Les résultats relatifs au sodium montrent (tableaux 2,3,4) des courbes à maximum sans plateau. Les concentrations les plus élevées sont obtenues au bout de temps très variables (1/2 h., 4 h., 8 h.).

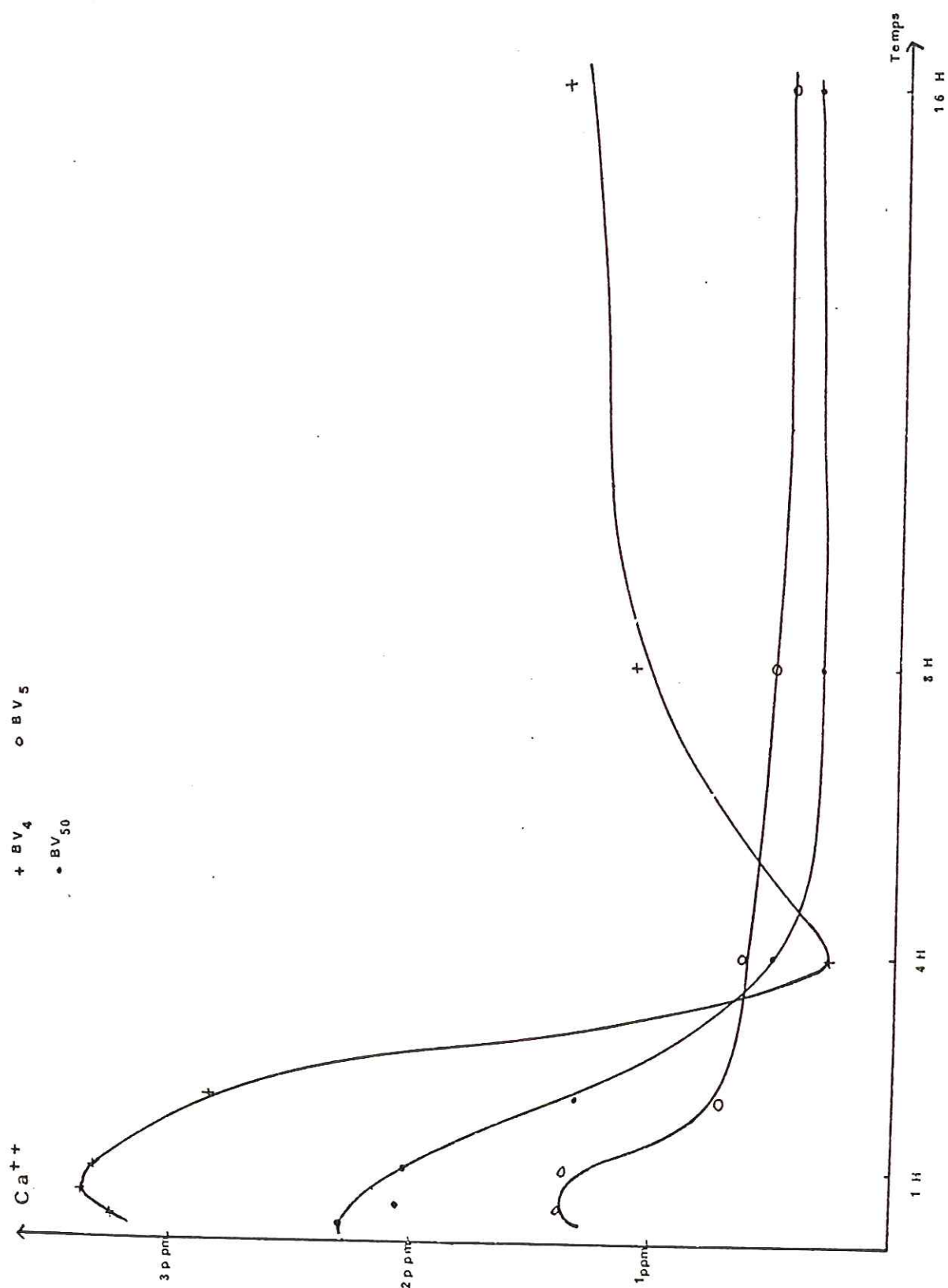


Figure 2 : Cinétique de libération du calcium (essais sur poudres).

Tableaux 2. 3. et 4. - Résultats de l'analyse des solutions donnés en ppm (expériences sur poudres).

B V₄

Temps	Na ⁺	Ca ⁺⁺	SiO ₂
2mn	57	2,66	38
5mn	73	3,14	57
1/4 h	226	3,48	87
1/2 h	484	3,55	101
1 h	274	3,33	120
2 h	236	2,85	120
4 h	220	0,28	140
8 h	215	1,10	141
16 h	208	1,41	139

B V₅₀

Temps	Na ⁺	Ca ⁺⁺	SiO ₂
2mn	113	1,55	20
5mn	136	2,28	52
1/4 h	205	2,29	79
1/2 h	175	2,06	96
1 h	210	2,03	111
2 h	229	1,32	120
4 h	530	0,51	
8 h	251	0,30	152
16 h	202	0,28	

B V₅

Temps	Na ⁺	Ca ⁺⁺	SiO ₂
2mn	46	0,96	26
5mn	80	0,99	40
1/4 h	75	1,35	75
1/2 h	124	1,39	100
1 h	157	1,37	122
2 h	162	0,72	148
4 h	274	0,64	144
8 h	472	0,53	165
16 h	284	0,49	175

Les concentrations en silice dissoute (tableau 2,3, 4,) augmentent régulièrement pour les trois verres, avec le temps et présentent au-delà de 3 h. à 4 h. un plateau.

On peut constater une corrélation avec l'évolution de pH (fig. 3).

Conclusion

Ces expériences sur poudre n'ont pas été concluantes, en effet, il s'est avéré après étude au microscope qu'il y avait un très grand nombre de particules dont la taille était inférieure à $80\mu\text{m}$, il était donc difficile de connaître avec précision la surface spécifique des particules.

Nous avons essayé de rincer la poudre à l'acétone ou à l'alcool afin d'éliminer les particules très fines mais cela n'a pas réellement amélioré les résultats.

De plus, la forte augmentation du pH, dans ces conditions permet difficilement d'étudier la cinétique de dissolution des verres.

Par ailleurs, les teneurs en calcium dissous sont très faibles par rapport au sodium cela peut être en partie dû à la précipitation de la calcite qui précipite facilement à ces valeurs de pH.

Les dosages du sodium par électrode spécifique ont donné de meilleurs résultats car par cette méthode, on utilise un tampon NH_4Cl qui limite l'augmentation du pH et qui permet de garder le même bruit de fond. Dans ce cas au bout de 16 heures, le pH atteignait seulement la valeur 9 au lieu de 11.

Les expériences sur poudres n'ont pas donné de résultats facilement interprétables, nous avons donc été amenés à travailler sur des esquilles de verre.

II.2. ESSAIS SUR ESQUILLES EN MILIEU NON TAMPONNE

II.2.1. Expérimentation

Les verres étudiés ont été les verres BV_{50} , BV_4 , BV_5 et BC dont la composition figure au tableau 1.

Les expériences ont été effectuées sur des esquilles qui étaient mises dans des réacteurs en téflon.

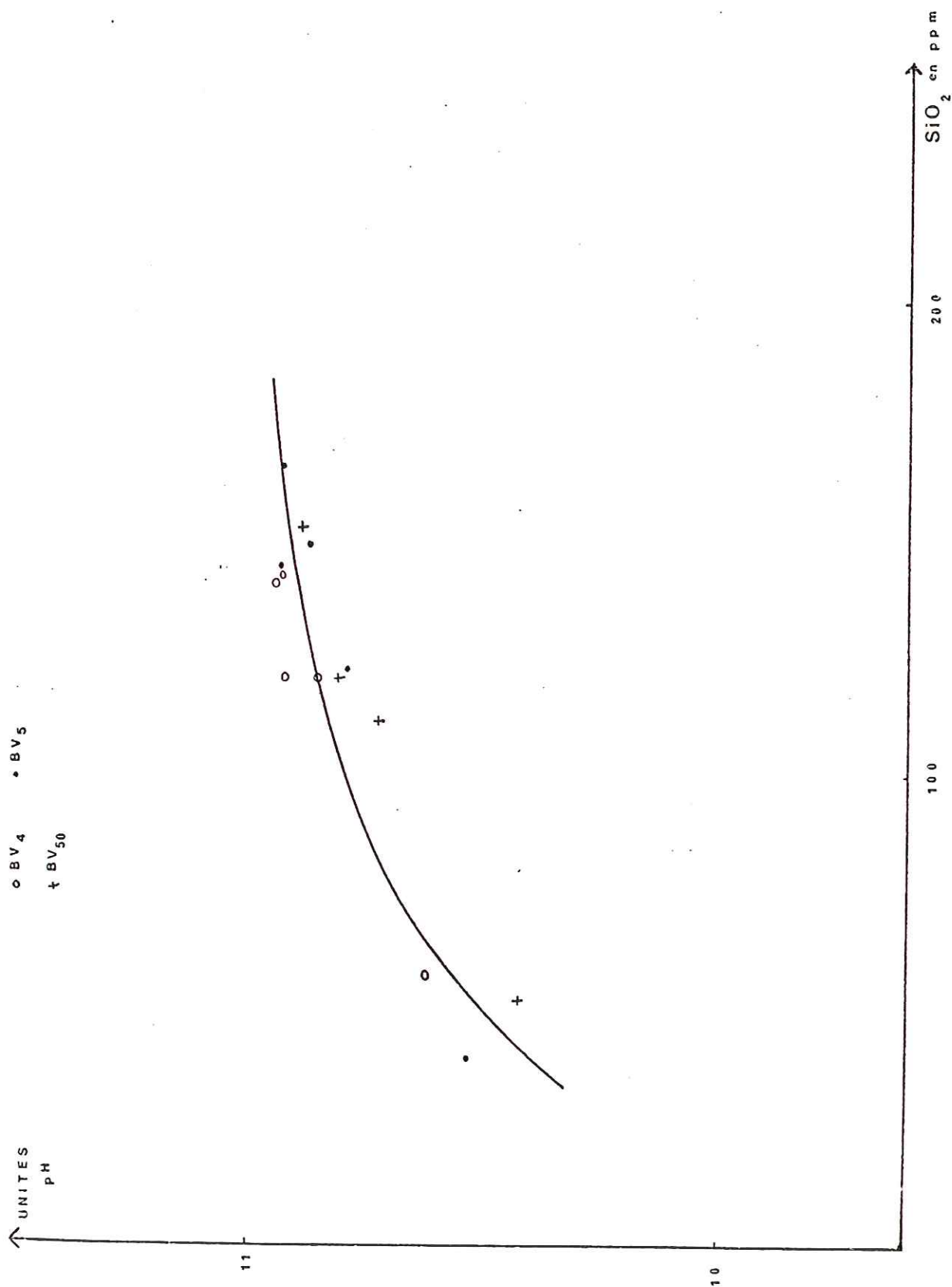


Figure 3 : Mesure du pH en fonction de la concentration en silice de la solution (essais sur poudres).

Dans chaque essai, la surface de l'esquille était de l'ordre de 0,5 à 1 cm² pour 25 ml de solution.

Tous les essais ont été effectués à 40°C $\pm$ 2°C, les béchers en téflon étant placés dans une étuve. Le milieu non agité.

De manière à opérer dans des conditions mieux transposables aux systèmes biologiques, les solutions utilisées ont été le liquide de Tyrode (composition donnée en annexe) et des solutions de NaCl-KCl isotoniques au milieu intérieur avec un rapport Na/K adéquat.

D'autres essais ont été effectués dans l'eau pure.

Après des temps de réaction compris entre 1/4 d'heure et 16 heures, les échantillons ont été rincés dans l'eau distillée puis séchés à l'air.

Les échantillons ont été analysés par la méthode XPS.

II.2.2. Résultats

Les différents rapports XPS ont été obtenus en utilisant soit les rapports des hauteurs des pics ($P_{2p}/Ca_{2p\ 3/2}$, P_{2p}/Na_{2s}) soit ceux des surfaces (P_{2p}/Si_{2p}).

Ces résultats sont reportés dans les tableaux 5a et 5b.

Les rapports présentent des variations notables, particulièrement pour les expériences de courte durée.

Par ailleurs, le pic Si_{2p} présente un dédoublement très net pour certaines expériences.

II.2.3. Interprétation

II.2.3.1. Diagramme $P_{2p}/Ca_{2p\ 3/2} = F(t)$ (fig. 4)

D'une façon générale, on peut constater que les courbes cinétiques obtenues en reportant les divers rapports Na_{2s}/Si_{2p} ; P_{2p}/Si_{2p} , $Ca_{2p\ 3/2}/Si_{2p}$ ont une allure assez irrégulière.

- Une première explication tient à la double localisation des éléments analysés, dans le verre et dans le précipité superficiel.

B V ₅₀	$\frac{P}{Ca} \frac{2p}{2p_{3/2}}$	$\frac{P}{Na} \frac{2p}{2p_{3/2}}$	$\frac{P}{Si} \frac{2p}{2p_{3/2}}$
Référence	0,11	0,24	0,139
Tyrode 1/2 h	0,23	2,19	4,70
1 h	0,29	7,61	7,68
2 h	0,29	8,46	2,41
4 h	0,30	16,4	4,68
NaCl-KCl 1/2h	0,11	0,62	0,19
1 h	0,12	0,41	0,21
1 h	0,24	2,23	2,12
4 h	0,04	0,05	0,01

B V ₅₀	$\frac{P}{Ca} \frac{2p}{2p_{3/2}}$	$\frac{P}{Na} \frac{2p}{2p_{3/2}}$	$\frac{P}{Si} \frac{2p}{2p_{3/2}}$
H ₂ O 1/2 h	0,24	2,96	0,68
1/2 h	0,12	0,41	0,10
1/2 h	0,20	1,34	0,39
1 h	0,26	5,68	3,19
1 h	0,09	0,46	0,12
1 h	0,28	4,8	1,00
2 h	0,31	5,64	2,78
2 h	0,07	0,22	0,04
2 h	0,26	3,08	2,36
4 h	0,32	5,30	3,58
4 h	0,31	8,86	3,39
4 h	0,31	4,55	2,62
16 h	0,34	9,35	11,91

Tableau 5 a. - Données de l'analyse X P S obtenues sur le verre B V₅₀.

B V ₄	$P_{2p}/Ca_{2p_{2/3}}$	P_{2p}/Na_{2s}	P_{2p}/Si_{2p}
Référence	0,06	0,10	0,073
Tyrode 1/2 h	0,23	1,26	0,26
1 h	0,29	4,44	0,97
2 h	0,29	7,67	1,94
16 h	0,29	24,6	9,0

B C	$P_{2p}/Ca_{2p_{2/3}}$	P_{2p}/Na_{2s}	P_{2p}/Si_{2p}
Référence	0,14	2,21	0,248
Tyrode 2 h	0,11	1,19	0,09
4 h	0,20	2,57	0,22
16 h	0,30	18,2	9,36

B V ₅	$P_{2p}/Ca_{2p_{2/3}}$	P_{2p}/Na_{2s}	P_{2p}/Si_{2p}
Référence	0,18	0,38	0,246
Tyrode 1/2 h	0,29	4,32	2,22
1 h	0,28	6,21	4,0
2 h	0,30	11,8	5,27
4 h	0,29	2,8	6,27
16 h	0,32	19,5	4,47

Tableau 5 b. - Données de l'analyse X P S obtenues sur les verres B V₄, B V₅ et B C.

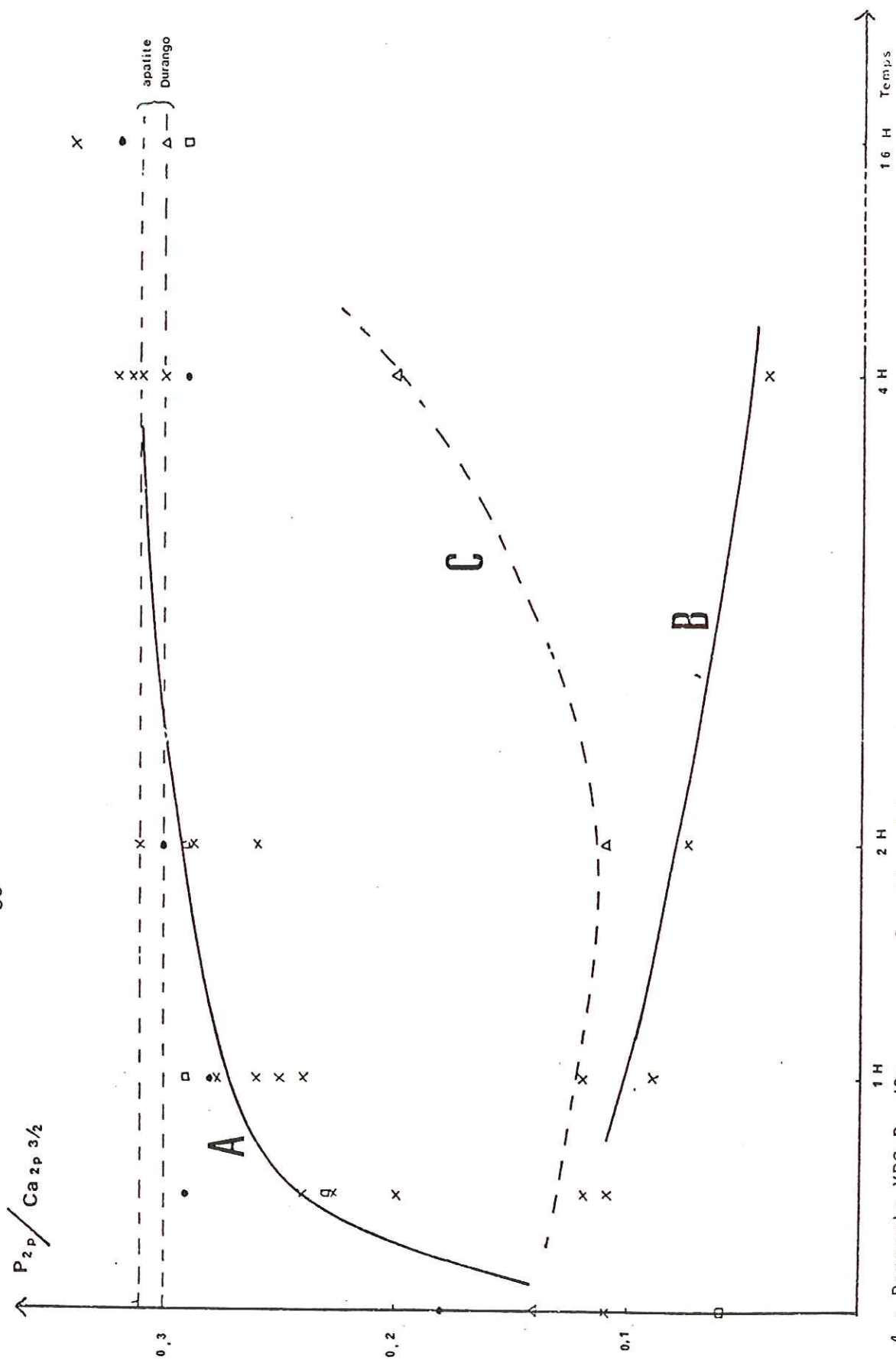


Figure 4 : Rapports XPS $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2}$ en fonction dutemps (essais dans le liquide de Tyrode, l'eau pure, NaCl, KCl,).

Courbe A : précipitation d'un phosphate de calcium.
 Courbe B : formation d'une couche résiduelle riche en silice.
 Courbe C : altération du verre BC.

- Une seconde tient aux variations probables de la composition du verre résiduel.

- Une troisième tient à la non reproductibilité des phénomènes.

Finalement, le seul document cinétique instructif est le graphe $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2} = f(t)$ (fig. 4). Celui-ci montre que, dans la plupart des expériences (courbe A), ce rapport augmente progressivement avec le temps pour atteindre la valeur obtenue pour une apatite de référence (apatite de Durango).

A l'inverse (courbe B), certains essais montrent une décroissance régulière du rapport $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2}$ qui s'accompagne d'une augmentation du rapport $Si_{2p}/Ca_{2p}^{3/2}$ (tableau 5).

Ces courbes nous paraissent traduire deux mécanismes généralement superposés :

- un lessivage progressif du verre avec formation d'une couche résiduelle enrichie en silice et très appauvrie en phosphore : c'est le seul phénomène mis en évidence lors des expériences pour lesquelles $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2}$ décroît au cours du temps (courbe B) ;

- la précipitation d'un phosphate de calcium (courbe A) qui est un phénomène plus aléatoire dans la mesure où la nucléation l'est également.

II.2.3.2. Diagramme $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2} - P_{2p}/Si_{2p}$ (fig. 5)

Pour l'ensemble des verres étudiés, la distribution générale des points expérimentaux présente une assez bonne régularité. On observe :

- 1) - des valeurs faibles de P_{2p}/Si_{2p} pour des valeurs variables de $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2}$ restant toutefois inférieures à 0,24 ;

- 2) - des valeurs variables de P_{2p}/Si_{2p} pour $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2}$ proche de 0,30, valeur obtenue pour l'apatite de référence.

Cette distribution reflète essentiellement le taux de recouvrement par le précipité : la contribution du verre au signal XPS, sensible sur la partie ascendante du diagramme, devient négligeable dans la partie horizontale.

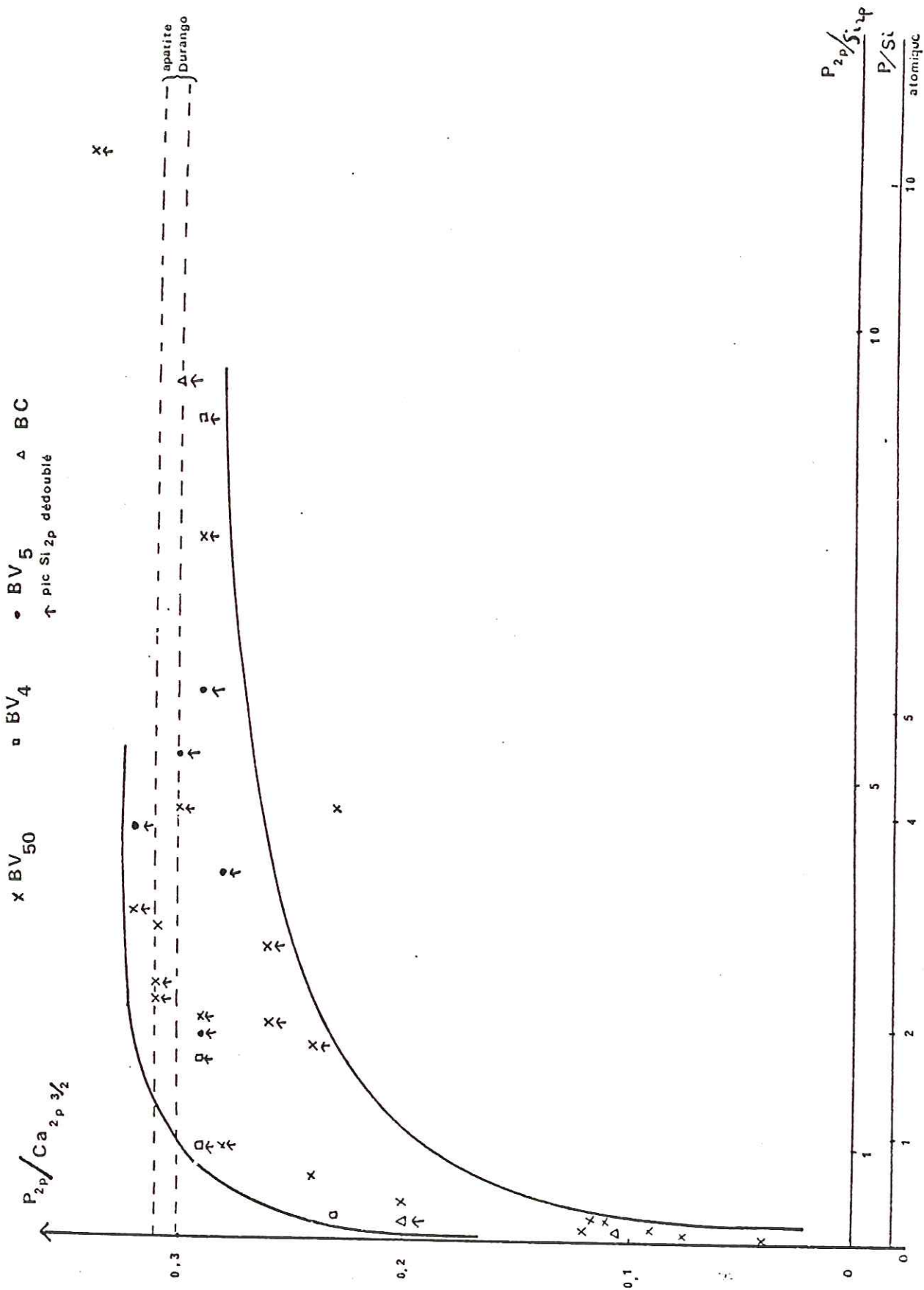


Figure 5 : Corrélation entre les rapports XPS $P_{2p}/Ca_{2p\ 3/2}$ et P_{2p}/Si_{2p} .

Ces considérations n'apportent pas d'éléments nouveaux à la discussion si l'on ne constatait qu'à 2 exceptions près, le dédoublement du pic Si_{2p} (indiqué par une flèche) n'était caractéristique des valeurs $\text{P}_{2p}/\text{Ca}_{2p3/2}$ supérieur à 0,24.

Ce fait démontre que le précipité superficiel renferme du silicium, peut-être sous 2 environnements cristallochimiques différents. La présence de silice dans certains phosphates est d'ailleurs connue (Montel, 1973).

II.2.3.2. Données de l'analyse de la sonde ionique (Analyste S. Scherrer, Ecole des Mines Nancy)

Les figures 6 et 7 indiquent les profils de Ca, Na, P et Si pour un verre BV_{50} altéré durant 4 h. Ils confirment les conclusions obtenues précédemment :

- présence d'un précipité superficiel de phosphate de calcium,
- existence, en surface du verre, d'une couche hydratée qui s'exprime par la présence d'une "bosse du silicium".

Au point de vue quantitatif, l'interprétation nécessite quelques expériences complémentaires. On ignore, en effet, si la courbe d'étalonnage du phosphore et celle du calcium restent linéaires à des concentrations aussi élevées que celles que l'on rencontre dans l'apatite, c'est toutefois assez probable car le rapport Ca/P mesuré est proche de celui de l'apatite théorique.

En outre, la microporosité et la vitesse de pulvérisation de la couche phosphatée ne sont pas connues. L'épaisseur apparente d'environ 200 Å indiquée pour le recouvrement par la figure 6 doit donc être considérée comme un ordre de grandeur ; à cet égard, la concentration apparente de 25 % P_2O_5 est très différente de la valeur théorique pour une apatite (environ 42 %).

Il en est de même pour l'épaisseur d'environ 150 Å attribuable à la couche de verre hydratée. On ignore en effet l'incidence de l'hydratation sur la constante d'ionisation et la vitesse de pulvérisation.

Enfin, les données de la sonde ionique indiquent :

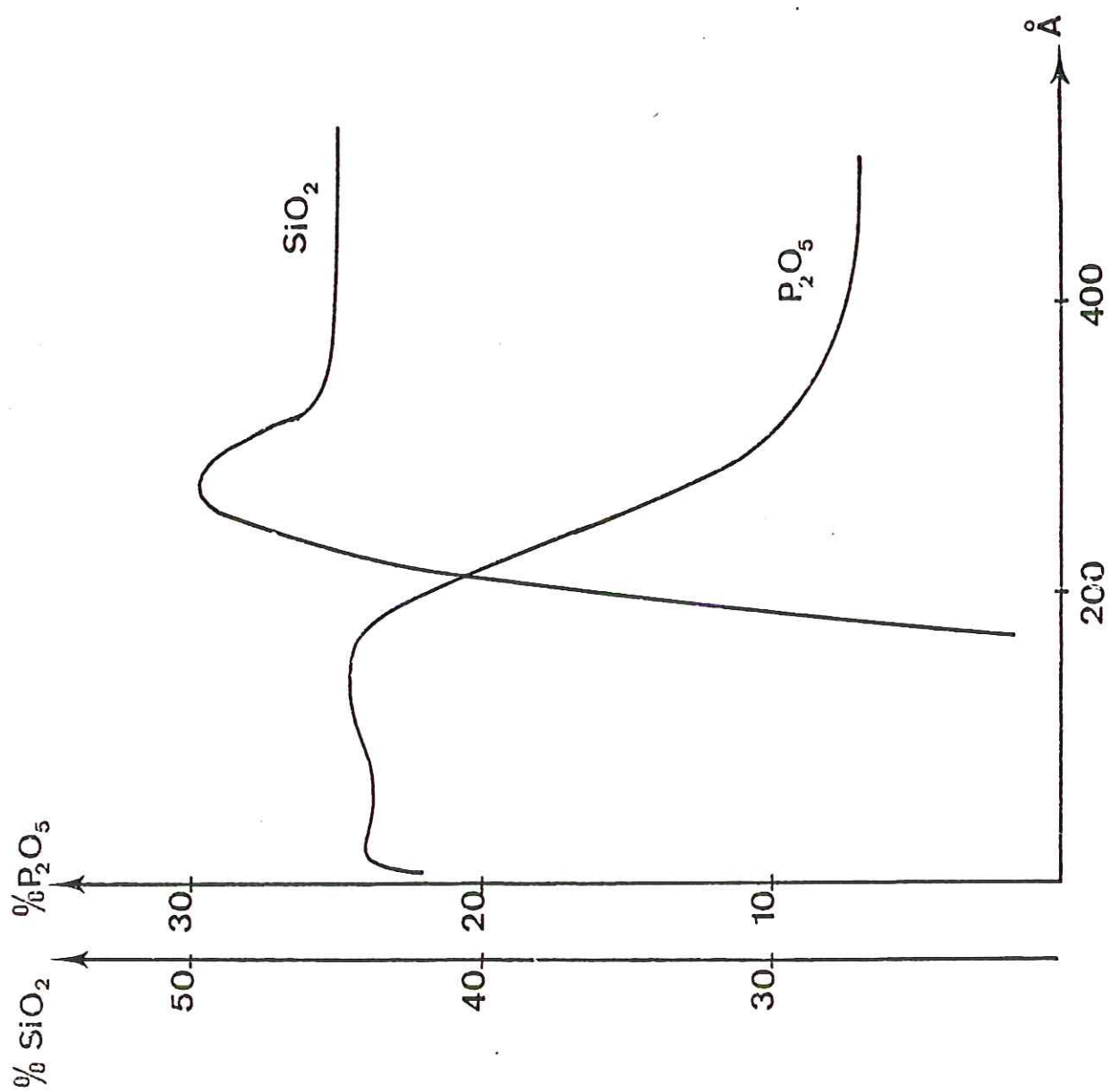


Figure 6 : Profils SIMS du phosphore et du silicium obtenus sur le verre BV 50 altéré 4H dans l'eau pure.

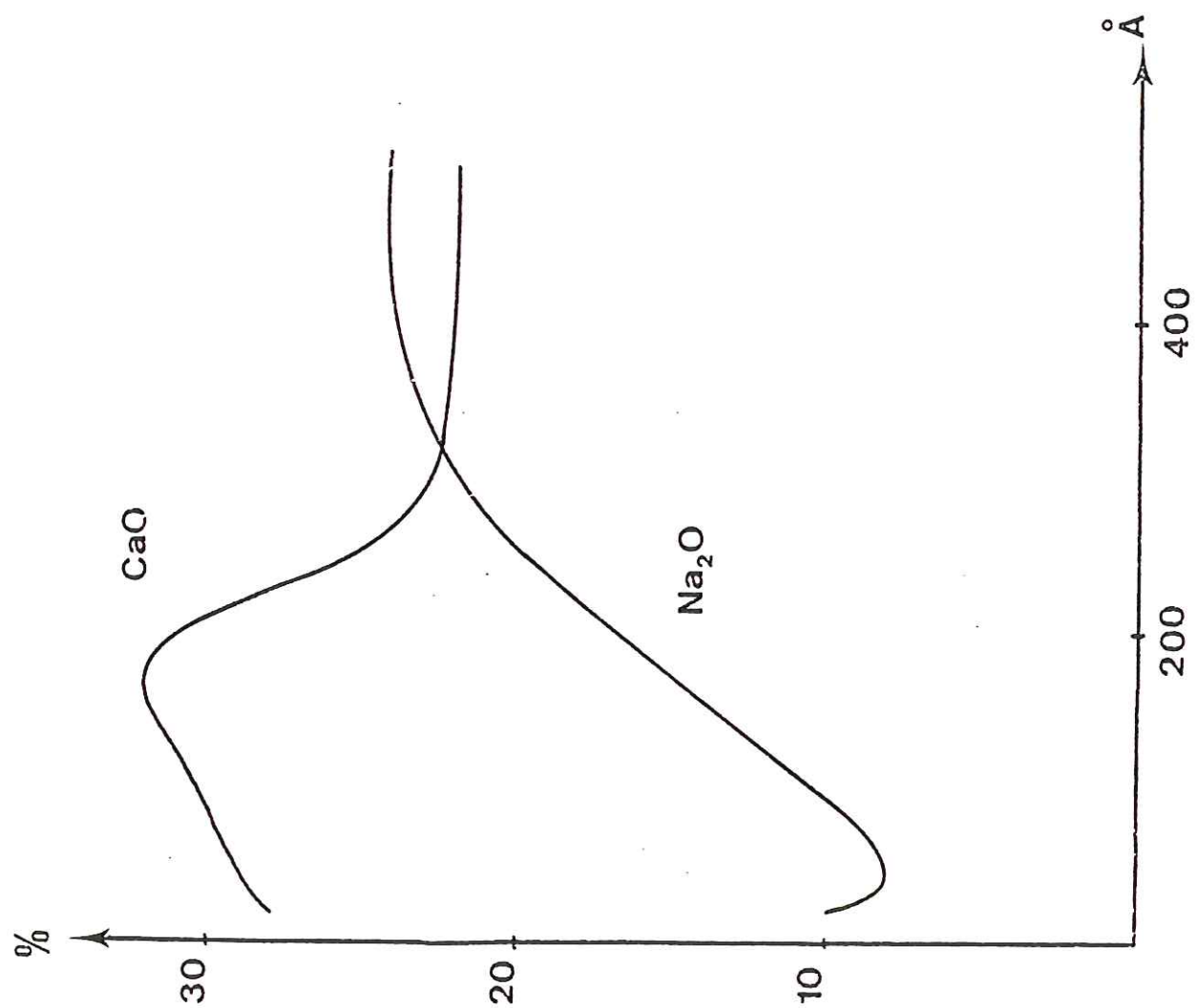


Figure 7 : Profils SIMS du calcium et du sodium.

- la présence de sodium dans le précipité,
- la présence de silicium dans le précipité.

Pour des raisons d'échelle, le début du profil n'a pas été représenté. Il correspond à une concentration d'environ 3 % SiO_2 dans l'hypothèse où la courbe d'étalonnage pour Si serait linéaire aux très faibles concentrations.

Ce résultat indique d'après la concentration en P_2O_5 un rapport atomique Si/P de $\frac{1}{2} \left(\frac{3}{60} \times \frac{142}{24} \right) \simeq 0,15$. Cette valeur est à comparer avec celles mesurées par XPS dans les mêmes conditions d'altération (0,27 ; 0,35 ; 0,37).

II.2.3.4. Nature du précipité

Les essais de caractérisation du précipité par diffraction X (diagramme de poudre) et spectrométrie infrarouge ne nous ont donné aucun résultat, probablement du fait du faible développement de ce précipité.

Bien que l'état de cristallinité du précipité de phosphate calcique ne soit pas connu, il est utile de situer nos résultats par rapport à ce qui est connu sur les apatites.

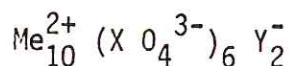
Rappelons que, dans une première approximation, on peut considérer ces minéraux comme des composés isomorphes de la fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Les différentes apatites connues dérivent de cette dernière par substitutions totales ou partielles sur les sites respectifs de Ca, P et F (Montel, 1973).

Il peut s'agir

- de substitutions par des ions de même charge, ex.: Ba^{++} pour Ca^{++}
 VO_4^{3-} pour PO_4^{3-}
 OH^- pour F^-

ce qui conduit à écrire, dans un premier temps, la formule plus générale



Des substitutions plus complexes peuvent se produire lors de la substitution d'ions de charge différente dans l'apatite de référence. La neutralité de l'édifice est alors assurée.

- soit par des créations de lacunes dans les sites Me^{2+} et/ou Y^- .

Un cas particulièrement intéressant est celui des substitutions sur le site $X O_4^{3-}$. Ces ions peuvent être remplacés par des ions bivalents tels que CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} ou tétravalents tels que SiO_4^{4-} . La neutralité électrique est alors assurée soit par une diminution de la charge cationique (par création de lacunes ou incorporation d'ions monovalents tel que Na^+) soit par une augmentation due à l'incorporation d'ions trivalents comme Ce^{3+} .

Il ne semble pas que l'on connaisse de cas où l'équilibre électrique puisse être assuré par création de lacunes sur le site $X O_4$ (Montel, 1973).

La Britholite est un exemple d'apatite naturelle de formule générale $(Ca, Ce, Na)_{10} (PO_4, SiO_4)_6 OH_2$ dont la composition illustre les règles précédentes.

Nos résultats montrent tout d'abord que la plupart des valeurs du rapport atomique P/Ca sont de l'ordre de $6/10$, c'est-à-dire proches de ceux qui correspondent à l'apatite.

Toutefois nos mesures indiquent dans ce précipité la présence de quantités notables de Na^+ et SiO_4^{4-} , si bien que cette approche doit être modifiée pour tenir compte des substitutions.

On a déterminé, pour tous les cas dans lesquels on peut estimer que le recouvrement est complet ($P_{2p}/Ca_{2p3/2} > 0,24$), la valeur du rapport atomique $\frac{P+Si}{Na+Ca}$.

La moyenne obtenue pour les 20 mesures retenues est de $0,64$ c'est-à-dire qu'elle est assez proche de la valeur théorique de $0,60$.

Ce résultat nous encourage à supposer :

- 1) qu'il y a substitution de Na à Ca et de Si à P à l'intérieur d'une structure apatitique,
- 2) que le nombre de lacunes sur le site cationique est limité.

Dans ce modèle, on est donc conduit à supposer l'existence de lacunes sur le site OH^- .

CONCLUSION

Le manque de reproductibilité observé sur les courbes cinétiques doit être attribué non seulement aux causes évoquées au paragraphe 3.1 mais encore à l'irrégularité de la nucléation du précipité phosphatique qui dans certains essais, peut ne pas s'être formé au bout de 4 heures alors que dans d'autres il est apparu en moins de 15 minutes.

Dans ces expériences, également, le pH des solutions augmente mais de façon moins notable que lors des expériences sur poudres.

Pour les essais dans le liquide de Tyrode, le pH augmente (8 au début de l'expérience, 9 à l'échéance de 16 heures). Afin de garder ce pH constant et proche de 7,4 (valeur de l'organisme), il aurait fallu faire barboter dans la solution un mélange de CO_2 et O_2 .

Pour les expériences dans l'eau permutée, le pH atteint la valeur 8,2 au bout de 16 heures. Ces valeurs sont sensiblement les mêmes pour tous les verres étudiés.

De plus, dans ces conditions d'expérience, les résultats ont pu être faussés par le fait de l'existence de petites poussières de verre à la surface des esquilles qui s'avèrent plus réactives que l'esquille elle-même.

Les expériences sur les esquilles en milieu non tamponné ont donné de meilleurs résultats que celles effectuées sur poudres en milieu non tamponné, en particulier par l'augmentation plus faible du pH dans la solution et par la possibilité d'étudier ces verres par XPS, cette méthode donnant en général de moins bons résultats sur des échantillons en poudre.

Afin d'améliorer nos résultats, nous avons été conduits par la suite à opérer dans les conditions suivantes :

dans un milieu tamponné ou à pH constant, nous avons utilisé des esquilles de verre nettoyées à l'alcool.

L'analyse du précipité par les méthodes XPS et MEB a été effectuée parallèlement à l'analyse des éléments en solution après corrosion du verre.

Chapitre III

ESSAIS EFFECTUES DANS LE TAMPON TRIS

INTRODUCTION

La première série d'expériences (chapitre II) a été effectuée dans des conditions jugées ultérieurement peu satisfaisantes tant pour comprendre les mécanismes mis en jeu que pour procéder à une caractérisation des verres phosphatés sous l'angle de leurs propriétés biomédicales.

Afin d'établir un classement des différents verres, il était donc nécessaire de procéder à d'autres essais dans un milieu simulant mieux le milieu intérieur.

Par référence aux expériences de Hench (1980), nous avons choisi d'utiliser le tampon Tris (Tris-hydroxyméthyl amino méthane) bien connu des biologistes, + HCl.

Le pH du milieu intérieur étant de 7,4, nous avons ajusté le tampon Tris à cette valeur du pH en fixant la température.

Les expériences ont été réalisées sur des verres dont la composition est précisée dans le tableau 1.

Le verre B V₅₀ correspond à la composition utilisée par Hench sous l'appellation 45 S 5 ; le verre B V₄₅ renferme du cérium, le verre B V₅₆ est au contraire plus riche en Si O₂, le verre B V₅₃ en P₂ O₅ ; le verre B V₆₄ renferme du fluor enfin le verre B V₃₇ a une texture de verre opale.

III.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Afin d'obtenir une solution à pH 7,4 à 40°C, nous avons utilisé une solution de Tris 0,05 M à laquelle nous avons ajouté de l'acide chlorhydrique 0,2 N jusqu'au pH 7,4.

Nous avons utilisé des esquilles d'un poids connu, d'environ 100 mg, et de surface mesurée à l'aide de papier millimétré.

L'erreur relative de 20 % est certainement plus faible que l'incertitude relative sur la surface d'une poudre.

Pour une surface totale de 1 cm^2 (2 faces de l'esquille) on a utilisé 25 ml de solution placée dans un bécher en téflon de 40 ml. Pour des surfaces totales un peu différentes, on a ajusté le volume de la solution de manière à conserver le même rapport S/V (tableau 6).

Chaque esquille, suspendue à un fil de nylon baignait uniformément dans la solution.

Les expériences ont été effectuées à $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ dans un bain thermostatique pour des durées allant de 2 mn à 16 heures.

Chaque durée d'expérience correspondait à la mise en oeuvre d'une esquille différente. Cette disposition permet de tracer simultanément la courbe cinétique X P S et la courbe cinétique d'accumulation des divers éléments en solution.

Dans ces expériences, on a pu fermer les béchers avec un couvercle en téflon assez étanche pour que l'évaporation soit négligeable.

Avant de les introduire dans des béchers, les esquilles ont été rincées à l'alcool pour éliminer les poussières de verre.

Après les avoir retirés des béchers, les échantillons ont été rincés trois fois à l'eau permutée (Bancroft, 1976) puis séchés à l'air.

La solution était agitée mécaniquement à une vitesse de 190t/mn.

Les dosages en solution de Na^+ , Ca^{++} et SiO_2 ont été effectués par absorption atomique (chapitre II).

Le phosphore en solution a été déterminé par colorimétrie à l'aide d'un spectromètre U.V. visible Perkin Elmer.

Tableau 6. - Volumes des solutions en cm^3 pour les différentes expériences dans le tampon Tris.

	B V ₅₀	B V ₄₅	B V ₅₉	B V ₃₇	B V ₅₆	B V ₅₃	B V ₆₄
2 mn	20	20	20	25			30
5 mn	20	25	25	20	20	30	25
1/4 h	25	35	25	25	20	25	35
1/2 h	25	40	25	25	20	25	25
1 h	25	20	30	25	35	20	35
2 h	25	25	25		20	20	35
4 h	25	40	35	15	30	25	20
16 h	25	25	25	20	25	25	25

Nous avons effectué le dosage dans le jaune en présence de molybdate d'ammonium, de vanadate d'ammonium et d'acide nitrique qui détruit le complexe silico-molybdate jaune et supprime l'interférence de la silice (Charlot, 1974).

III.2. RESULTATS

III.2.1. Diffraction RX

Les résultats figurent au tableau 7 a. Des expériences ont été effectuées tout d'abord sur le verre B V₅₀, en effet les résultats X P S montrent que le phosphate se forme plus facilement sur ce verre.

Nous avons étudié par la méthode Debye et Scherrer le précipité récupéré après grattage de la couche superficielle du verre.

Nous avons utilisé une chambre de 360 mm de circonférence, le film a été exposé aux R X pendant une durée de 5 heures.

Le premier essai a été fait après une réaction d'une durée de 16 heures. Dans ce cas, nous avons obtenu seulement 4 raies caractéristiques de l'hydroxyapatite (tableau 7 a) ; à cette échéance, le précipité est donc cristallisé au moins partiellement sous forme d'hydroxyapatite.

Pour des essais de plus longue durée (7 jours), nous obtenons pour le verre B V₅₀ 12 raies caractéristiques de l'hydroxyapatite (tableau 7 a).

Nous avons également appliqué la méthode Debye et Scherrer aux précipités superficiels des verres B V₄₅ et B V₆₄ pour l'échéance 7 jours.

Pour le verre B V₄₅ à l'échéance 7 jours, nous obtenons un diagramme de R X dont les valeurs des espaces interréticulaires (d) sont sensiblement les mêmes que celles obtenues pour le verre B V₅₀.

A priori, nous pouvons dire que le précipité est également de l'hydroxyapatite, cependant, on peut remarquer que les valeurs interréticulaires du phosphate de cérium (monazite) sont très proches de celles de l'hydroxyapatite et de la britholite (tableau 7 b), on ne peut pas exclure que dans ce cas l'on ait un mélange d'hydroxyapatite de britholite et de phosphate de cérium.

Toutefois seule la valeur 2,26 d'intensité relative 20 existe pour l'hydroxyapatite (tableau 7 a).

9-432 MAJOR CORRECTION

d	2.81	2.78	2.72	8.17	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ $1/2[\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ ★					
I/I ₁	100	60	60	11	CALCIUM HYDROXIDE ORTHOPHOSPHATE (HYDROXYAPATITE)					
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Dia. 114.6mm Cutoff 50 I/I ₁ PHOTOMETER* (GUINIER CAMERA) Ref. DEWOLFF, TECHN. PHYS. DIENST, DELFT, HOLLAND					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Hexagonal S.G. P6 ₃ /m (176) a ₀ 9.418 b ₀ c ₀ 6.884 A C 0.7309 α β γ Z 2 Dx 3.16 Ref. Ibid.					8.17	12	100	2.040	2	400
ε α n ω β f γ Sign 2V D 3.08 mp Color					5.26	6	101	2.000	6	203
* I/I ₁ ARE PEAK VALUES FROM A PATTERN WHICH SHOWS SLIGHT BROADENING OF PRISM REFLECTIONS. SAMPLE OBTAINED FOLLOWING THE PROCEDURE INDICATED BY HODGE C.S., IND. ENG. CHEM. ANAL. ED. 10 156 (1938).					4.72	4	110	1.943	30	222
					4.07	10	200	1.890	16	312
					3.88	10	111	1.871	6	320
					3.51	2	201	1.841	40	213
					3.44	40	002	1.806	20	321
					3.17	12	102	1.780	12	410
					3.08	18	210	1.754	16	402,303
					2.814	100	211	1.722	20	004,411
					2.778	60	112	1.684	4	104
					2.720	60	300	1.644	10	322,223
					2.631	25	202	1.611	8	313
					2.528	6	301	1.587	4	501,204
					2.296	8	212	1.542	6	420
					2.262	20	310	1.530	6	331
					2.228	2	221	1.503	10	214,421
					2.148	10	311	1.474	12	502
					2.134	4	302	1.465	4	510
					2.065	8	113	1.465	4	510

Tableau 7b. - Données
du fichier ASTM.

15-876 MINOR CORRECTION

d	2.80	2.70	2.77	8.12	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ★					
I/I ₁	100	60	55	8	Calcium Fluoride Phosphate (Fluorapatite)					
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cutoff I/I ₁ Diffractometer Ref. Natl. Bur. Stds. (U.S.); Mono. 25, Sec. 3 22 (1964)					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Hexagonal S.G. P6 ₃ /m (176) a ₀ 9.3684 b ₀ c ₀ 6.8841 A C 0.73482 α β γ Z 2 Dx 3.201 Ref. Ibid.					8.12	8	100	2.028	2	400
ε α 1.628 n ω β 1.633 ε γ Sign - 2V D mp Color Colorless Ref. Ibid.					5.25	4	101	1.997	4	203
Prepared at NBS from CaF ₂ and Ca ₃ (PO ₄) ₂ . Spec. anal.: 0.1 to 1.0% each of Mg and Na; and 0.01 to 0.1% each of Al, Ba, Ge, Fe, Si, and Sr. Pattern was made at 25°C.					4.684	<1	110	1.937	25	222
					4.055	8	200	1.884	14	312
					3.872	8	111	1.862	4	320
					3.494	<1	201	1.837	30	213
					3.442	40	002	1.797	16	321
					3.167	14	102	1.771	14	410
					3.067	18	210	1.748	14	402
					2.800	100	211	1.722	16	004
					2.772	55	112	1.684	<1	104
					2.702	60	300	1.637	6	322
					2.624	30	202	1.607	4	313
					2.517	6	301	1.580	2	501
					2.289	8	212	1.562	<1	330
					2.250	20	310	1.534	6	420
					2.218	4	221	1.524	4	331
					2.140	6	311	1.501	4	214
					2.128	4	302	1.497	4	421
					2.061	6	113	1.465	4	510

11-459 MAJOR CORRECTION

d	2.76	3.03	1.76	4.14	$(\text{Na,Ca,Na})_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH,F})?$ ○					
I/I ₁	100	80	80	10	SODIUM, CALCIUM, NEODYMIUM SILICATE HYDROXIDE (BRITHOLITE)					
Rad. a Filter Dia. Cutoff I/I ₁ Ref. FROMEL AND EITEL, Z. KRIST. 102 231 (1957)					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Hexagonal S.G. P6 ₃ /m (176) a ₀ 9.58 b ₀ c ₀ 6.79 A C 0.715 α β γ Z 2 Dx Ref. Ibid.					4.14	10	200			
ε α n ω β f γ Sign 2V D mp Color					3.39	30	002			
APATITE STRUCTURE. O ASSIGNED BECAUSE OF UNCERTAIN INDEXING. (Ed.)					3.03	80	210 ?			
					2.755	100	300,112			
					2.205	10	131,221?			
					2.043	10	113			
					1.94	60	222			
					1.84	60	123,321			
					1.760	80	402,411			
					1.606	10	133,501+			
					1.506	60	124 ?			
					1.459	30	304,151+			
					1.431	30	332 ?			
					1.266	30	234			
					1.240	60				
					1.224	60				

11-556 MAJOR CORRECTION

d	3.09	2.87	3.30	5.20	$(\text{Ce,La,Y,Th})\text{PO}_4$ ★					
I/I ₁	100	70	50	14	CERIUM, ETC. PHOSPHATE MONAZITE					
Rad. CuKα ₁ λ 1.5418 Filter Ni Dia. 114.59 mm Cutoff 20-50 I/I ₁ CALIBRATED STRIP Ref. CARRON ET AL., U. S. GEOL. SURVEY BULL. 1036-N, 253 (1958)					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Monoclinic S.G. P2 ₁ /m (14) a ₀ 6.796 b ₀ 7.006 c ₀ 6.466 A 0.966 C 0.917 α β γ Z 4 Dx 5.06 Ref. PARRISH, AM. MIN. 24 651 (1933) ANALYSIS 11, D ₇ LALLAGUA, BOLIVIA V 233,77					5.20	14	101	1.933	8	301
ε α 1.785 n ω β 1.787 f γ 1.840 Sign + 2V D 5.173 mp Color BROWN Ref. DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY, 7TH ED.					4.82	8	110	1.895	14	321
SAMPLE FROM MIGHT COVE, ARKANSAS. * D ₇ QUOTES a ₀ = 6.796, b ₀ = 7.007, c ₀ = 6.458, β = 103°38' FOR CRYSTALS FROM PERDACH, SWITZERLAND.					4.66	18	011	1.870	18	032,103
					4.17	25	111	1.859	18	320
					4.08	10	101	1.797	10	023
					3.51	25	111,020	1.762	18	222
					3.30	50	200	1.737	25	132
					3.09	100	120	1.689	14	313
					2.99	18	210	1.645	8	123
					2.87	70	112,012	1.623	8	331
					2.61	18	202	1.600	8	330
					2.44	18	212,112	1.535	14	232,214
					2.40	6	220	1.463	4	
					2.34	6	022,122	1.423	4	
					2.25	4	301	1.386	4	
					2.19	18	031	1.368	6	
					2.15	25	103	1.339	10	
					2.13	25	131,221	1.329	10	
					2.02	4	131	1.307	4	
					1.961	25	212,312	1.275	4	

Pour le verre B V₆₄, contenant du fluor, nous pensions observer les raies caractéristiques de la fluorapatite proches mais distinctes de celles de l'hydroxyapatite, en fait, nous avons les mêmes raies mais en moins grand nombre que pour les verres B V₅₀ et B V₄₅, il s'agit donc là encore probablement d'hydroxyapatite (tableau 7 b).

III.2.2. Observations au M.E.B. (figures 8 a, 8 b)

Les photos MEB relatives aux verres B V₅₃ et B V₅₀ montrent l'existence d'un précipité visible dès l'échéance 2 heures (photo 1). On peut voir d'après les photos de répartition (photos 4, 5, 6) des différents éléments que ce précipité est plus riche en calcium et en phosphore que le verre sous-jacent et par contre moins riche en silice.

La surface du verre attaqué se présente sous forme de "plaquettes" adjacentes (photo 7) recouvertes d'un précipité de phosphate de calcium. Sur la photo (8), sous le précipité finement cristallisé apparaît une seconde couche qui pourrait être une couche de verre lessivé.

Par contre sur le verre B V₄₅, après 4 heures d'attaque, on ne distingue pas de précipité mais seulement des figures de dissolution (photos 9 et 10).

Sur le verre B V₅₉ qui ne montre pas non plus de précipité phosphaté, on distingue au bout de 3 jours, une couche lessivée formée de "plaquettes" (photos 11 et 12) contenant essentiellement du silicium et provenant probablement du craquèlement d'une couche de silice hydratée lors de l'introduction de l'échantillon sous vide.

III.2.3. Résultats de l'analyse X P S

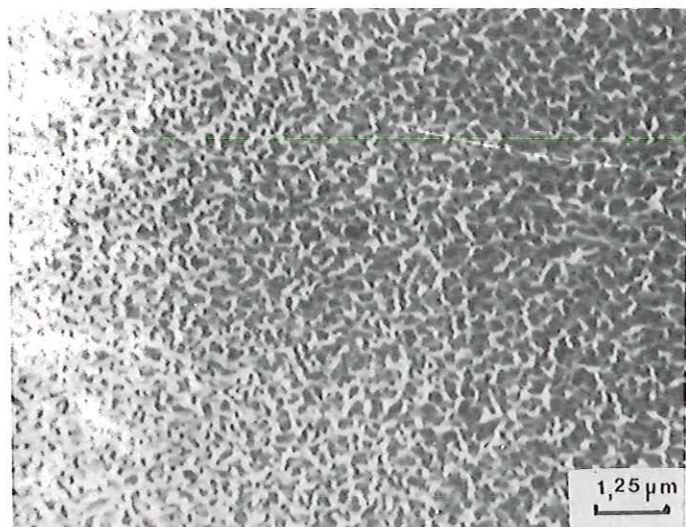
Ces résultats sont regroupés aux tableaux 8 (a, b, c) sous forme de rapports des hauteurs des pics caractéristiques des divers éléments.

On n'a noté aucune variation des différences d'énergie de liaison des divers photo-électrons d'un essai à l'autre.

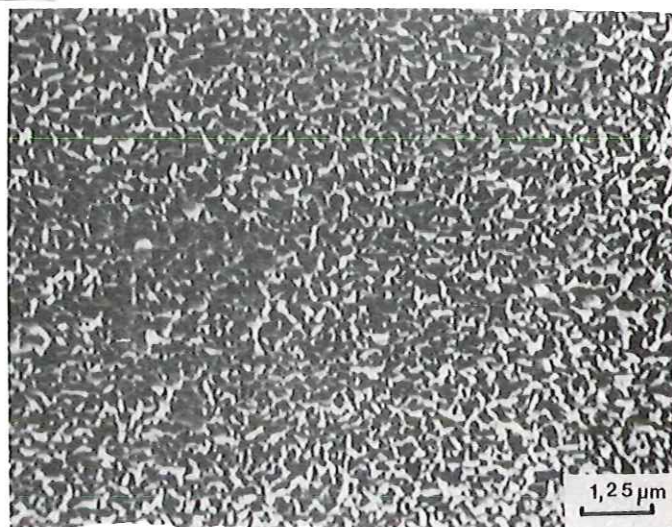
III.2.4. Résultats des analyses en solution

Les résultats sont regroupés aux tableaux 9a, 9b et 9c. Ils sont exprimés en micro-moles par cm² pour chaque durée d'expérience.

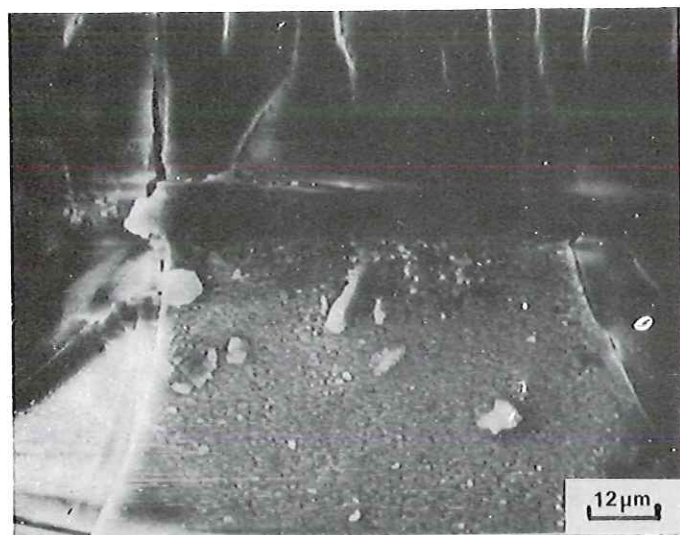
Figure 8 a



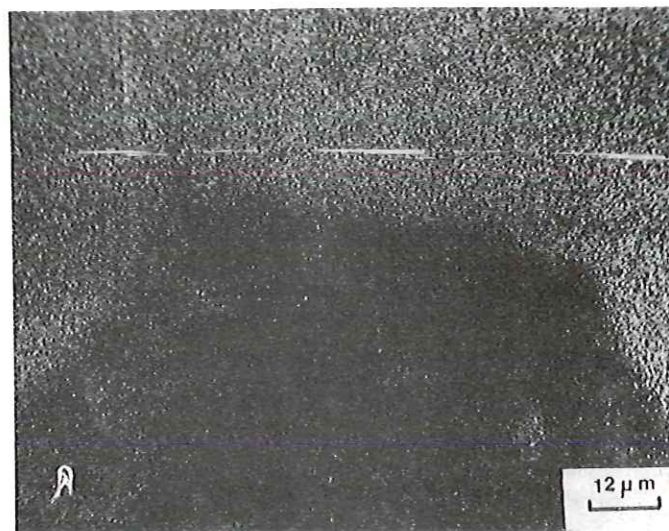
1



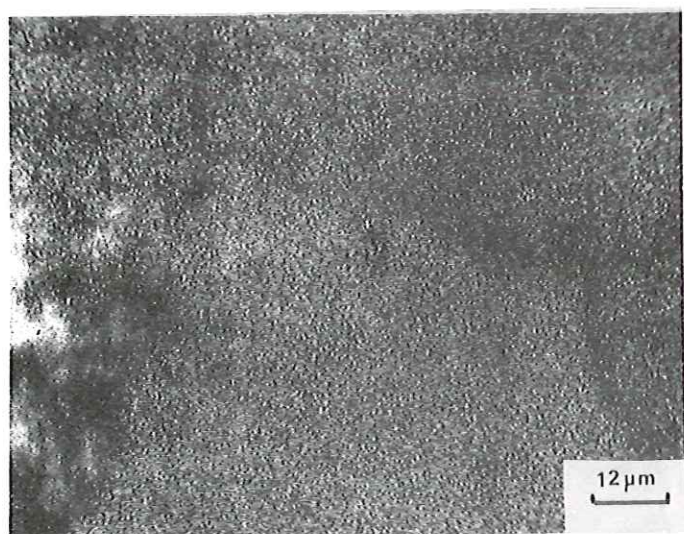
2



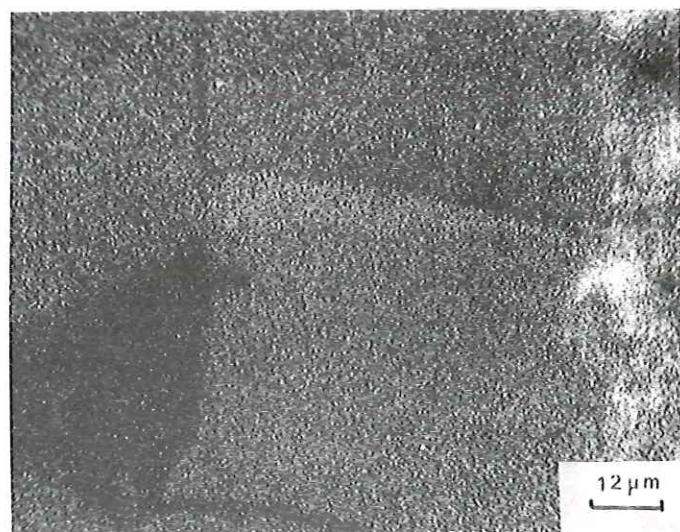
3



4

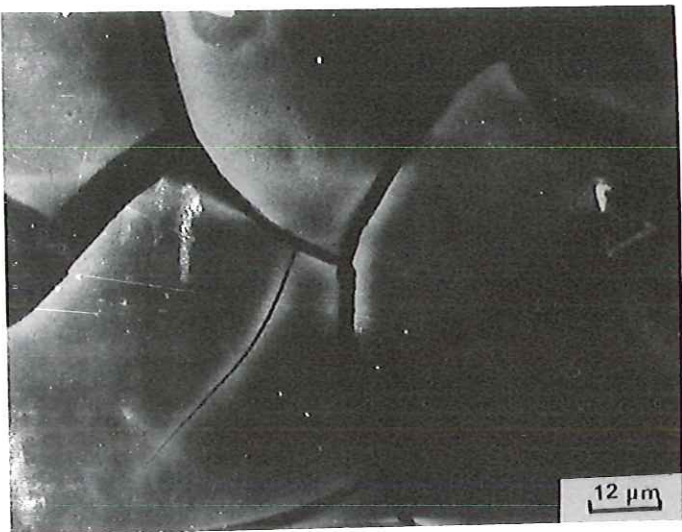


5

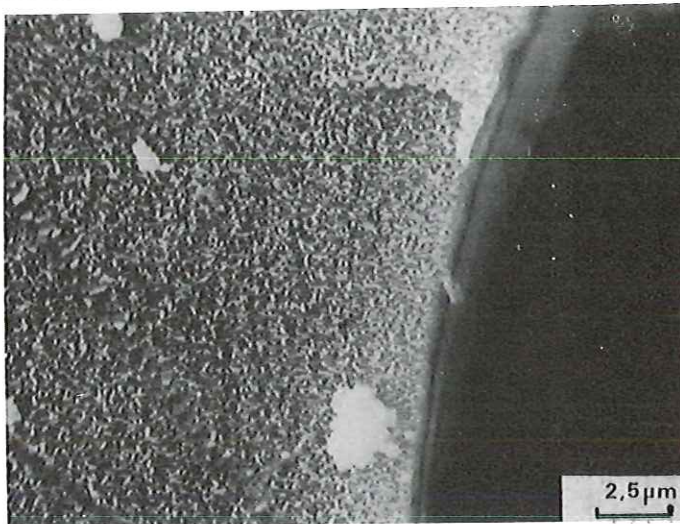


6

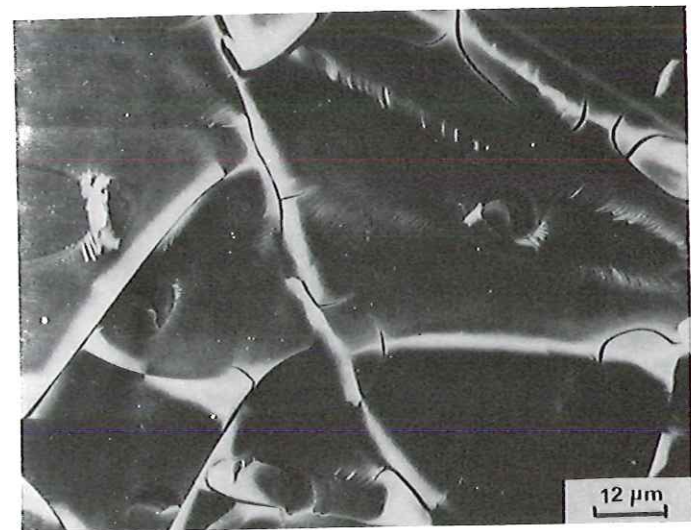
Figure 8 b



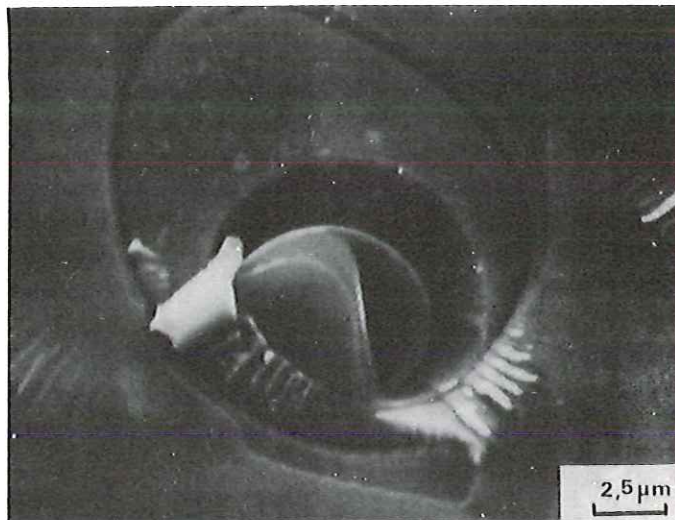
7



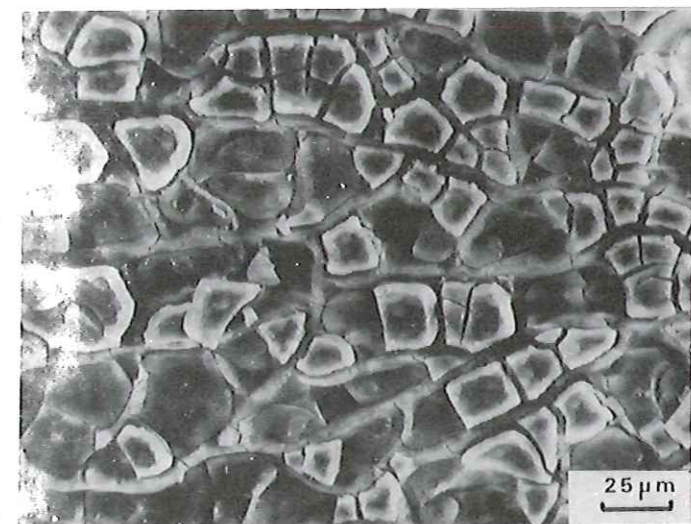
8



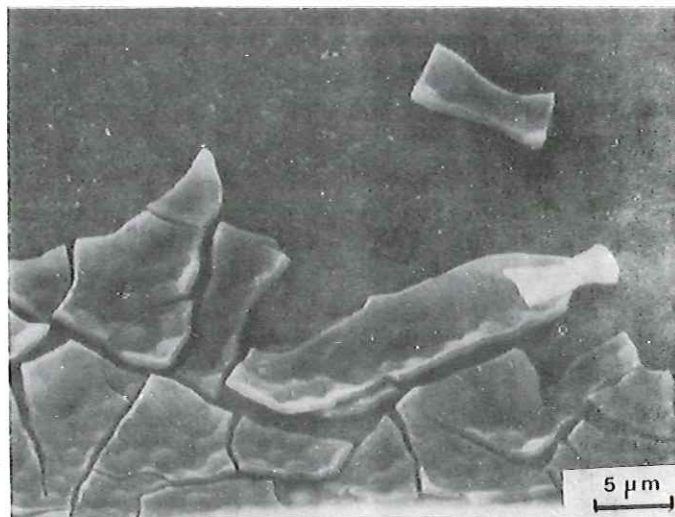
9



10



11



12

Tableau 8a. - Variation des rapports X P S
 P_{2p}/Si_{2p} en présence du tampon
 TRIS.

B V ₅₀			B V ₅₃	
t	P_{2p}/Si_{2p}		t	P_{2p}/Si_{2p}
2 mn	0,30		1/4h	0,076
5 mn	0,038		1/2h	0,63
1/4h	0,16		1 h	2,8
1/2h	4,0		4 h	1,5
1 h	5,7		16 h	5,6
4 h	2,5			
4 h	4,4			
16 h	15,8			
réf.	0,16		réf.	0,29

Tableau 8b. - Variation des rapports $X P S \ P_{2p}/Ca_{2p3/2}$ dans le TRIS.

	B V ₅₀	B V ₅₃	B V ₄₅	B V ₆₄	B V ₅₉	B V ₅₆	B V ₃₇
2 mn	0,23						
5 mn	0,19			0,17			
1/4 h	0,29	0,30					
1/2 h	0,32	0,31		~ 0			
1 h	0,32	0,31	0,59				~ 0
4 h	0,32 0,33	0,32	0,51	0,28		0,20	~ 0
16 h	0,34 0,34	0,34	0,49	0,29	~ 0,22		~ 0

Tableau 8c. - Cinétique des rapports X P S P_{2p}/Si_{2p} dans le TRIS.

	B V ₅₀	B V ₅₃	B V ₄₅	B V ₆₄	B V ₅₉	B V ₃₇	B V ₅₆
2 mn	0,29						
5 mn	0,04			0,06			
1/4 h	0,16	0,08					
1/2 h	3,6	0,63		~ 0			
1 h	4,3	2,8	0,18			~ 0	
4 h	3,3 2,5	1,5	0,16	0,78		~ 0	~ 0,04
16 h	11,1 3,4	4,9	0,16	0,01	~ 0,04	~ 0	
P_{2p}/Si_{2p} Réf.	0,16	0,29	0,16	0,15	0,16	0,10	0,09

Tableau 9a - Cinétique de Na^+ pour les essais dans le tampon Tris.

	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₀	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₄₅	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₉	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₃₇	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₆	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₃	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₆₄
2 mn	2,17	1,97	0,22	0,22			0,54
5 mn	3,26	2,06	0,33	0,22	0,22	1,41	0,76
1/4 h	5,43	2,72	0,65	0,33	0,22	2,61	3,26
1/2 h	9,35	4,35	1,09	0,33	0,33	6,52	5,43
1 h	10,43	6,19	2,5	0,43	0,33	7,61	7,61
2 h	25,54	8,59	3,37		0,43	16,30	13,04
4 h	35,87	9,46	5,54	0,65	0,54	22,82	29,35
16 h	68,48	59,78	13,15	0,65	1,19	60,86	47,83

Tableau 9b - Cinétique de Ca^{++} pour les essais dans le tampon Tris.

	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₀	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₄₅	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₉	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₃₇	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₆	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₃	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₆₄
2 mn	1,5	1,06	0,49	0,19			0,44
5 mn	2,94	1,19	0,56	0,25	0,12	0,69	1,25
1/4 h	1,62	1,87	1,12	0,19	0,19	1,25	2,5
1/2 h	6,06	3,69	1,69	0,31	0,19	2,12	2,5
1 h	8,69	4,62	2,62	0,25	0,19	2,37	3,75
2 h	11,5	6,37	4,44		0,25	4	6,87
4 h	20,19	11,12	4,69	0,5	0,31	4,87	8,75
16 h	40,25	26,25	11,62	0,25	1	10,94	11,25

Tableau 9c - Cinétique de SiO_2 pour les essais dans le tampon Tris.

	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₀	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₄₅	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₉	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₃₇	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₆	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₅₃	$\mu\text{M}/\text{cm}^2$ BV ₆₄
2 mn							
5 mn							
1/4 h							
1/2 h							1,25
1 h	2,08	1,25				2,91	3,33
2 h	7,92	4,17	2,08			11,25	5,83
4 h	16,66	6,25	4,58			16,66	18,75
16 h	34,58	35,41	12,08			37,5	31,25

III.3. INTERPRETATION

III.3.1. Bilan massique

La conservation de la matière impose que pour tout élément, la quantité initialement contenue dans le verre modifié ou dissous se retrouve, au bout d'un certain temps, soit dans la solution, soit dans le précipité soit dans le verre résiduel, ce qui amène à l'établissement d'un bilan de masse (tableau 10).

La formation de celui-ci suppose connues les compositions des différentes phases porteuses, soit par analyse (solutions, précipités) soit indirectement (verre lessivé). Pour ce dernier, on admettra qu'il s'agit d'une couche résiduelle de silice hydratée comme l'indiquent les essais de dissolution dans d'autres conditions (Hench, 1979).

Nous avons limité le raisonnement aux deux verres B V₅₀ et B V₅₃.

La première partie du bilan vise à déterminer les parts relatives de verre dissous ou lessivé.

Partant de la masse de Na libérée ou en solution (colonne 1) et de la composition du verre, on calcule la masse correspondante de verre dissous et lessivé (colonne 2). On indique (colonne 3) la masse correspondante de silice, à comparer à la masse de silice effectivement dissoute ou en solution (colonne 4).

On constate que la masse de silice en solution (colonne 4) est toujours inférieure à la masse de silice calculée (colonne 3). On peut donc conclure que la masse de verre lessivé est assez importante et qu'elle augmente en fonction du temps. Par ailleurs, la présence de cette couche lessivée est confirmée par le profil X P S relatif au verre B V₅₀ (16 heures) (tableau 11).

La masse de calcium correspondante à la masse de verre dissous est reporté colonne 5, celle-ci, pour le verre B V₅₃ est toujours supérieure à la masse de calcium déterminée dans la solution (colonne 6). La masse de calcium précipité, différence des deux chiffres précédents, figure à la colonne 7.

Par contre, pour le verre B V₅₀, la masse de calcium correspondant à la masse de verre dissous est approximativement égale, à la masse de calcium en solution, ce qui ne permet pas de calculer la masse de calcium précipitée.

Tableau 10 - Bilan massique pour les essais dans le tampon Tris.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Na ⁺ _s (μg)	M (μg)	SiO ₂ _c (μg)	SiO ₂ _s (μg)	Ca ⁺⁺ _c (μg)	Ca ⁺⁺ _s (μg)	Ca ⁺⁺ _c -Ca ⁺⁺ _s (μg)	ΣP _c (μg)	ΣP _s (μg)
BV ₅₀ 1 h	250	1375	619	125	239	350	- 111	36	ε
2 h	600	3300	1484	475	574	450	124	86	ε
4 h	825	4538	2040	1000	789	800	- 11	118	11
16 h	1575	8661	3897	2075	1507	1600	- 93	227	49
BV ₅₃ 1 h	140	770	345	140	112	80	32	33	-
2 h	300	1650	742	540	241	120	121	72	-
4 h	525	2888	1300	1000	422	200	222	126	54
16 h	1400	7701	3466	2250	1124	425	699	335	131

colonne 1 : Na⁺ en solution
 colonne 2 : masse de verre dissous
 colonne 3 : SiO₂ dissous
 colonne 4 : SiO₂ en solution
 colonne 5 : Ca⁺⁺ libéré
 colonne 6 : Ca⁺⁺ en solution
 colonne 7 : Ca⁺⁺_c - Ca⁺⁺_s
 colonne 8 : phosphore libéré
 colonne 9 : phosphore en solution

Tableau 11 - Rapports des intensités des pics XPS du profil obtenu après abrasions successives pour le verre BV₅₀ dans le tampon Tris.

	P_{2p}/Si_{2p}	$Ca_{2p\ 3/2}/Si_{2p}$	$P_{2p}/Ca_{2p\ 3/2}$	$Na_{2s}Si_{2p}$
0	19,2	61,7	0,31	n.d.
1	0,11	0,42	0,27	0,04
2	0,12	0,64	0,18	0,10
3	0,15	0,97	0,18	0,18
4	0,15	1,26	0,12	0,26
5	0,13	1,39	0,09	0,31
6	0,17	1,51	0,12	0,29
réf.	0,16	1,43	0,11	0,65

Le phosphore libéré, calculé à partir du sodium libéré (colonne 8) est toujours supérieur au phosphore en solution (colonne 9) pour les deux verres.

III.3.2. Données cinétiques

III.3.2.1. Libération de la silice

Dans un modèle simplifié de la dissolution du verre, on devrait s'attendre à ce que la silice, qui a le comportement le moins mobile, donne une courbe de libération linéaire en fonction du temps.

Les résultats obtenus (figure 9) montrent une linéarité jusqu'à l'échéance 4 heures. Au-delà de 4 heures, la courbe s'incurve. Le phénomène pourrait être dû à un changement du mécanisme de dissolution.

III.3.2.2. Libération de Na^+ et Ca^{++} (figures 10 et 11)

Les courbes de libération de Na^+ et Ca^{++} sont approximativement linéaires en $\sqrt{t}$ et passent par l'origine. Pour Na^+ , ce résultat est compatible avec une libération de l'élément dès le début de l'essai et un contrôle de sa libération par diffusion au travers d'une couche lessivée qui aurait une vitesse propre de destruction assez faible pour que l'épaisseur lessivée soit notable à l'état stationnaire.

Pour Ca^{++} , l'interprétation est compliquée par la cinétique de nucléation et de précipitation du phosphate.

Les verres B V₅₀ et B V₅₃ se distinguent l'un de l'autre par le fait que pour le verre B V₅₀, Na/Ca en solution est peu supérieur à la valeur du verre alors qu'il l'est nettement pour le verre B V₅₃. Ainsi, l'abaissement de 24,5 % à 20,5 % pondéral de CaO et l'augmentation corrélative de P₂O₅ ont fait chuter d'un facteur 3 environ la quantité de Ca^{++} libérée au bout de 16 heures (tableau 9 b) ce qui montre l'importance des variations de propriétés de ces verres avec de faibles variations de composition.

III.3.2.3. Libération du phosphore

Seuls les essais au bout de 4 heures et au bout de 16 heures ont été réalisés sur les deux verres B V₅₀ et B V₅₃.

On soulignera l'augmentation au cours du temps des teneurs en P, qui passe de 1 à 6 ppm pour le B V₅₀ et de 5 à 11 pour le B V₅₃, parallèlement à

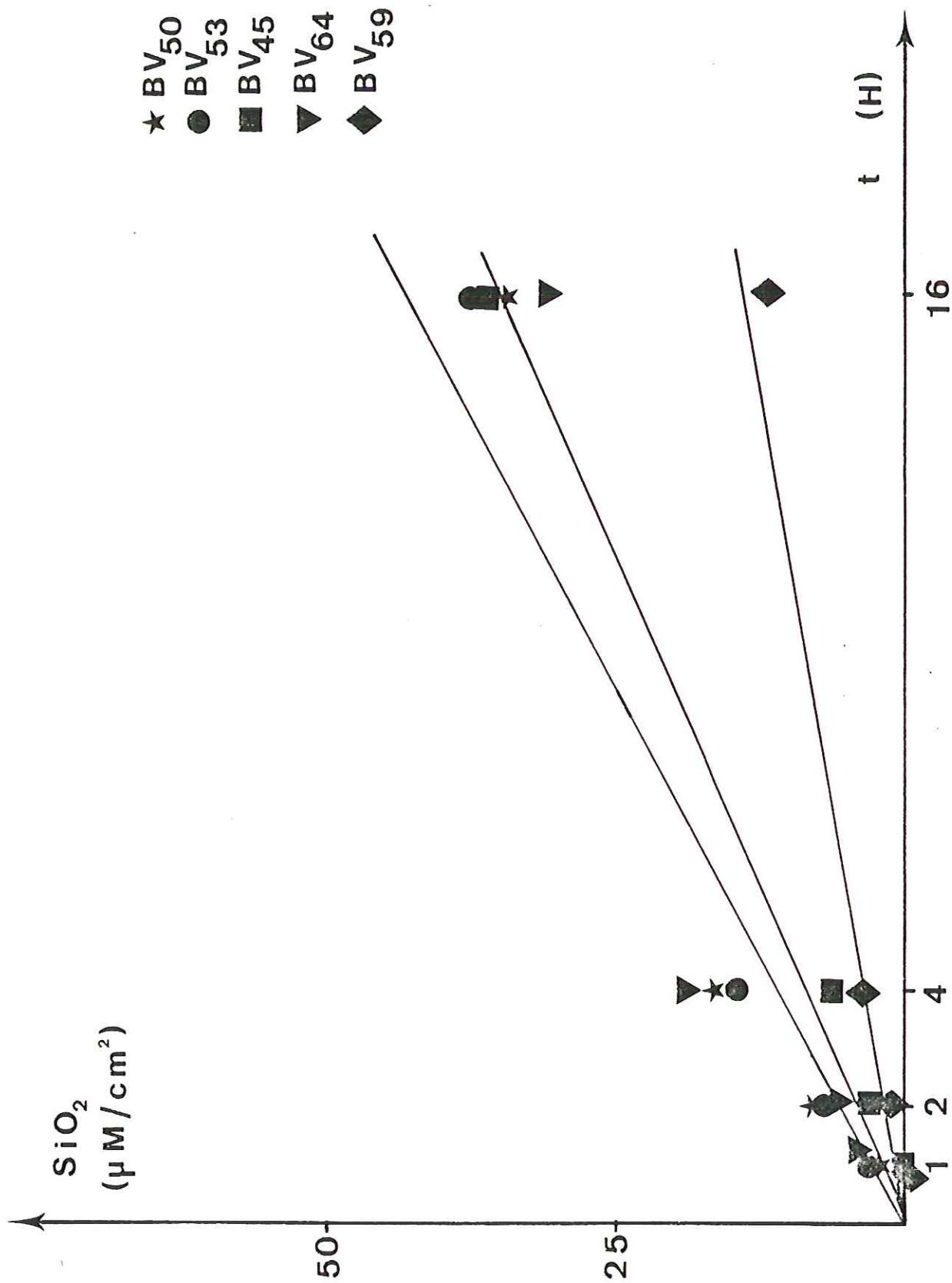


Figure 9 : Cinétique de libération de la silice (essais dans le tampon Tris).

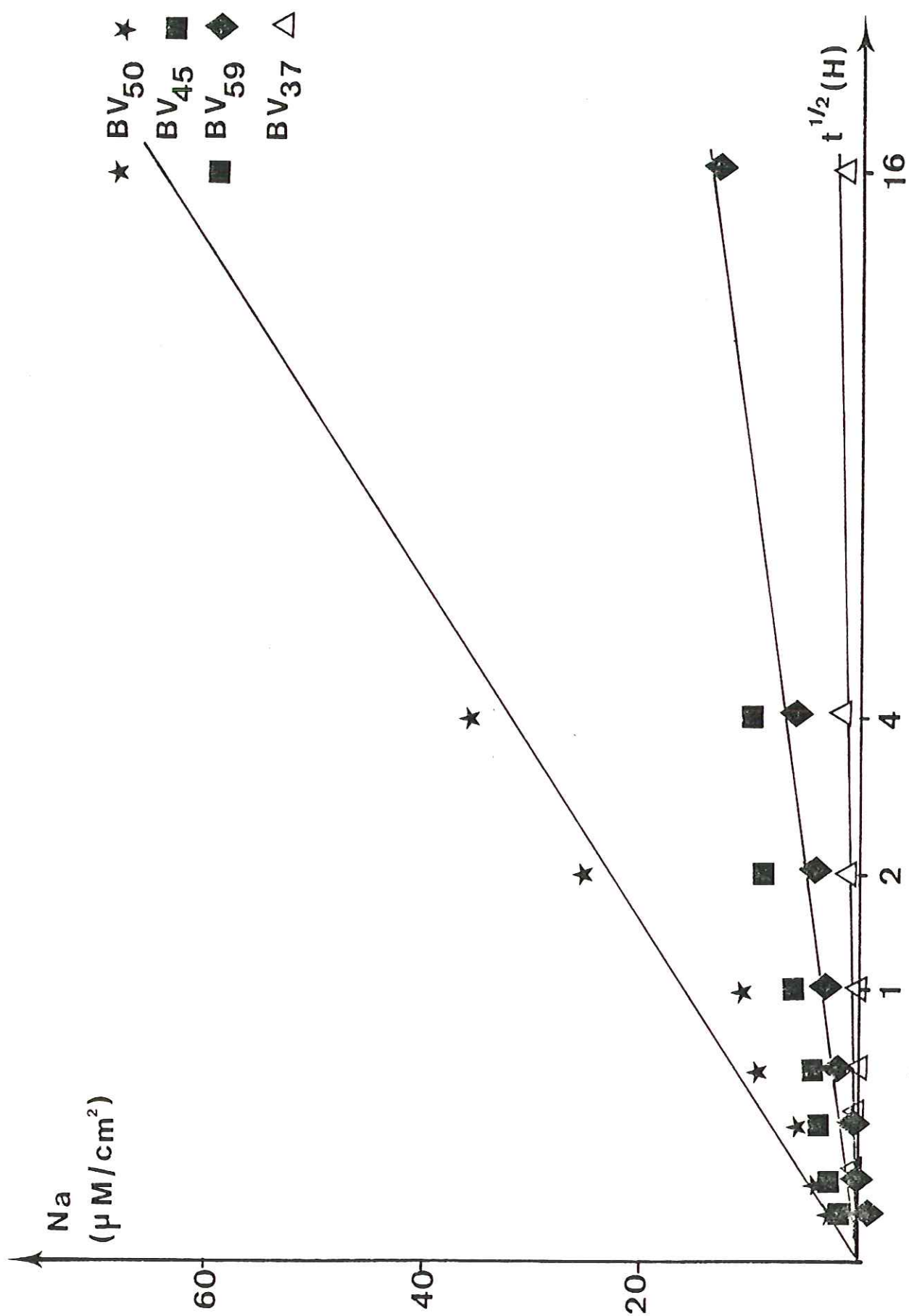


Figure 10 a : Cinétique de libération du sodium (essais dans le tampon Tris).

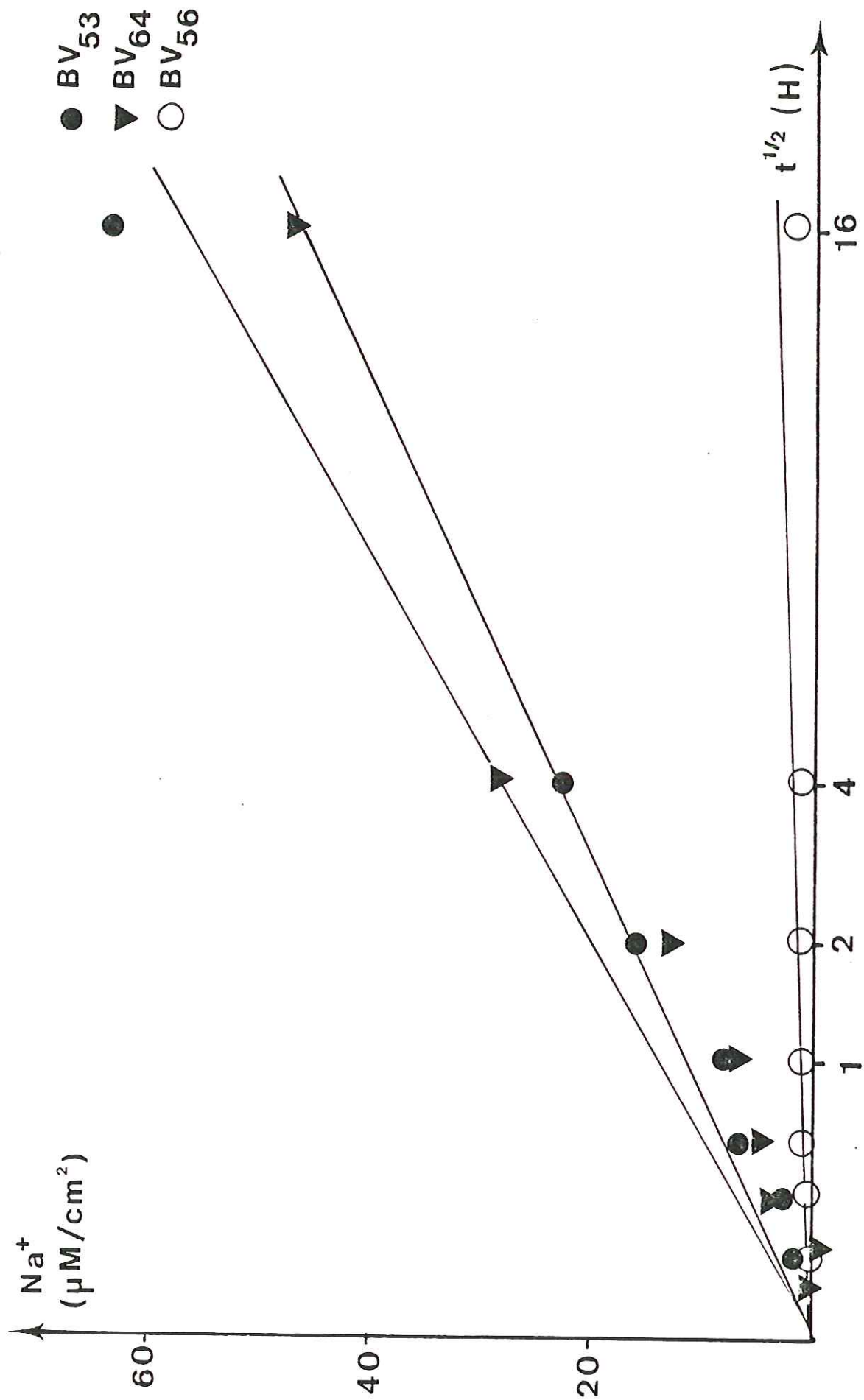


Figure 10 b : Cinétique de libération du sodium (essais dans le tampon Tris).

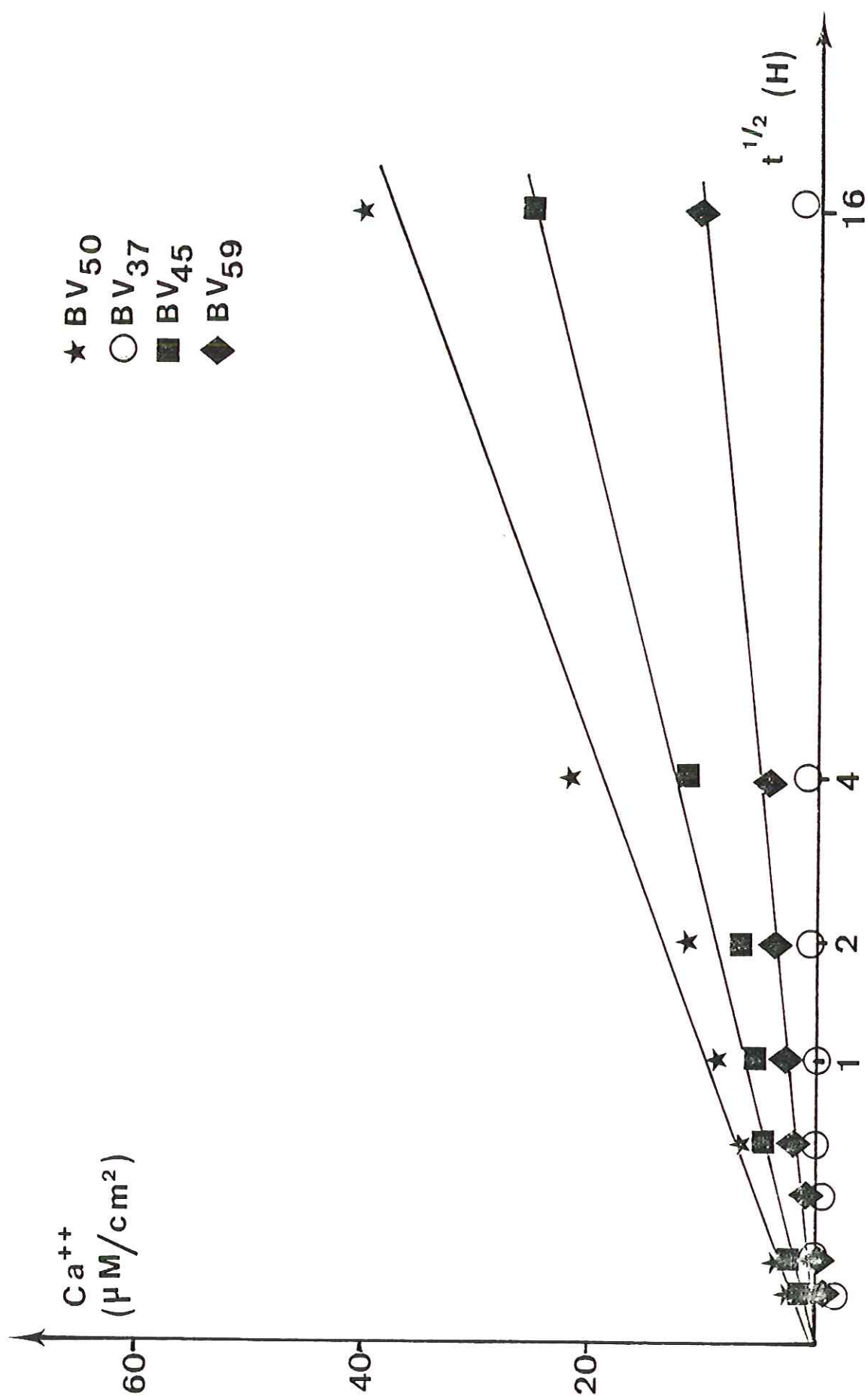


Figure 11 a : Cinétique de libération du calcium (essais dans 1e tampon Tris).

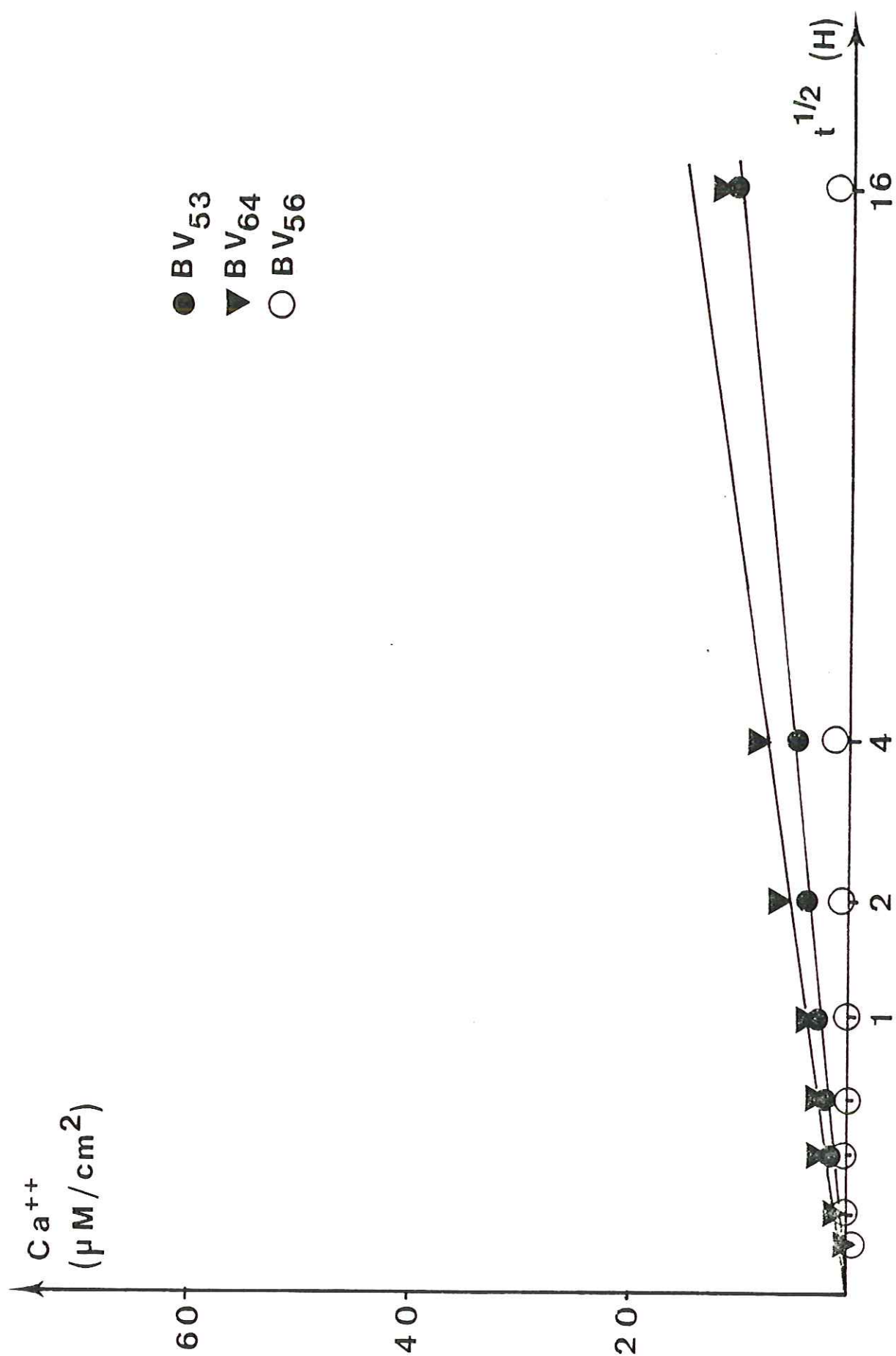


Figure 11 b : Cinétique de libération du calcium (essais dans le tampon Tris).

l'augmentation de la concentration en Ca^{++} . Dans un milieu à pH constant où le phosphate de calcium précipite, ce résultat est à première vue singulier, il sera discuté plus loin.

III.3.2.4. Courbes cinétiques X P S

Des études cinétiques ont été effectuées par X P S sur différents verres. Le rapport des pics de photo-électrons $P_{2p}/\text{Ca}_{2p}^{3/2}$ en fonction du temps de réaction est représenté sur la figure 12 pour les verres B V₅₀ et B V₅₃. On constate que ce rapport croît rapidement pour atteindre un plateau au bout d'une demi-heure. La valeur du plateau (0,32) est voisine de celle obtenue dans le cas d'une apatite naturelle (apatite de Durango). Les valeurs du rapport P_{2p}/Si_{2p} qui caractérisent l'importance du précipité, dans la mesure où celui-ci ne renferme pas trop de silicium, sont reportés dans le tableau 8a. Ces résultats nous indiquent que la précipitation semble débiter entre 1/2 heure et 1 heure pour les deux verres (50, 53).

Pour les verres B V₄₅, B V₆₄, B V₅₉ et B V₃₇, B V₅₆ les valeurs des rapports P_{2p}/Si_{2p} , $\text{Na}_{2s}/\text{Si}_{2p}$ et $\text{Ca}_{2p}^{3/2}/\text{Si}_{2p}$ restent faibles, indiquant un lessivage sélectif de ces éléments.

III.3.3. Degré de saturation de la solution

En l'absence d'une connaissance exacte des coefficients d'activité des ions dans la solution, il est très difficile de prendre comme référence le produit de solubilité de l'hydroxyapatite. Un calcul très simplifié (ne tenant pas compte des coefficients d'activité et des complexations possibles) montre un produit ionique de la solution supérieur de plusieurs ordres de grandeur au produit de solubilité de l'hydroxyapatite qui est de $10^{-57,5}$ (Walter E. Brown, 1973).

On a tout d'abord tenté de précipiter l'hydroxyapatite par mélange de solution à différentes concentrations. Les résultats figurent dans le tableau 12, dans les cas où nous avons obtenu un précipité, celui-ci a été identifié par diffractométrie aux R.X. comme étant de l'hydroxyapatite.

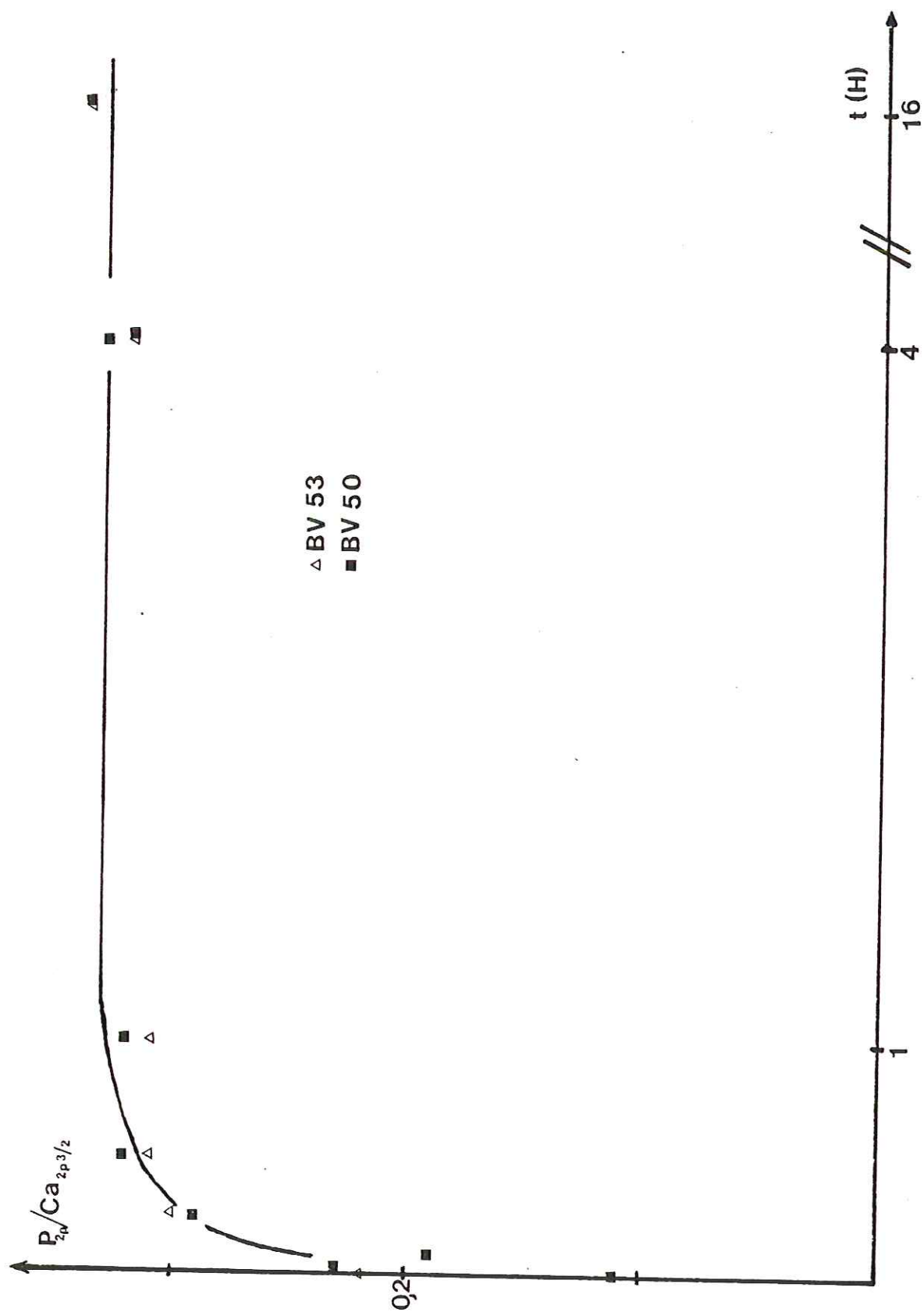


Figure 12 : Cinétique des rapports $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2}$ (essais dans le tampon Tris).

Tableau 12 - Données en solution en ppm à $t = 0$ (avant précipitation) et $t = 16$ heures (après précipitation) dans le tampon Tris.

	Ca^{++} (ppm) $t = 0$	P_2O_5 (ppm) $t = 0$	Ca^{++} (ppm) $t = 16 \text{ h.}$	P_2O_5 (ppm) $t = 16 \text{ h.}$
a	100	50	45	< 1
b	50	100	1	30
c*	50	50	50	48
d	75	75	0,9	31

* pas de précipité

On a ensuite dosé P_2O_5 et Ca^{++} dans la solution résiduelle. Il est possible de comparer ces valeurs (tableau 12) à celles obtenues pour nos essais de dissolution des verres qui sont : 60 ppm de Ca^{++} et 10 ppm de P_2O_5 . Ces résultats supérieurs aux valeurs données dans le tableau 12 (a,b,d), montrent que la solution après dissolution du verre est sursaturée par rapport au précipité. Le phénomène s'explique probablement par la difficulté d'une nucléation homogène dans la solution.

On a donc cherché à obtenir la solubilité - par dissolution du précipité d'hydroxyapatite dans le Tris. Malheureusement, la dissolution est probablement très lente si bien qu'au bout de 16 heures les teneurs en Ca^{++} et P_2O_5 de la solution étaient respectivement 3 ppm de Ca^{++} et P_2O_5 inférieur à 1 ppm.

III.3.4. Modèle réactionnel

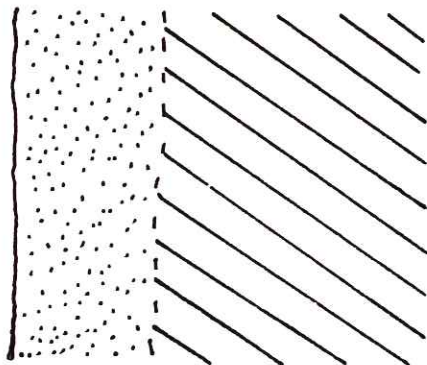
Un modèle réactionnel a pu être établi (figure 13) grâce aux divers résultats X P S en particulier grâce au "profil" effectué sur le verre B V₅₀ à l'échéance 16 Heures. Nous avons procédé à des abrasions ménagées à sec successives (SiC), cela nous a permis d'observer à des profondeurs malheureusement inconnues, 6 compositions successives du profil d'interaction (tableau 11).

Sous le précipité de phosphate de calcium, nous constatons qu'il existe une zone appauvrie en sodium très importante, cette couche correspond à la couche de verre lessivée. L'épaisseur de verre appauvrie en calcium et phosphore est moins importante.

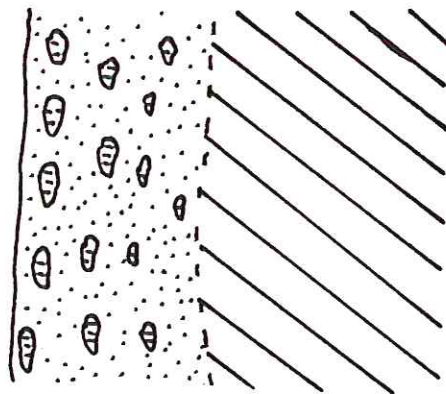
En surface, le rapport $P_{2p}/Ca_{2p}^{3/2}$ reste grand, on peut supposer dans cette zone l'existence de cristaux d'hydroxyapatite ayant germé et poussé dans la zone de silice hydratée.

Combinant ces résultats aux précédents, nous sommes conduits à l'établissement d'un modèle réactionnel illustré par la figure 13.

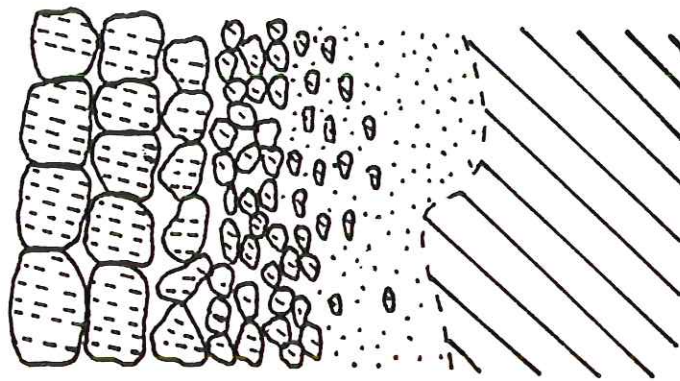
t ~ 1 min.



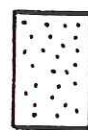
t ~ 10 min.



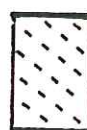
t ~ 10 h.



verre non modifié



verre lessivé



phosphate

---- front d'hydratation

Figure 13 : Schéma d'un modèle réactionnel de dissolution-précipitation dans le tampon Tris.

Un premier stade montre le lessivage du verre, un second stade, le début de la précipitation d'un phosphate de calcium au sein de la zone lessivée. Ultérieurement, on peut penser que la précipitation s'opère également à partir de la solution, pendant qu'augmente l'épaisseur de la zone lessivée.

L'accumulation en surface des cristaux d'hydroxyapatite résulte d'un phénomène de concentration différentielle par dissolution du squelette résiduel du verre et probablement d'une précipitation directe à partir de la solution.

Le transport de Na du verre sain jusqu'à la solution est réglé par un phénomène de diffusion.

Le transport du calcium l'est probablement aussi, une partie de cet élément était toutefois immobilisée sous forme de phosphate au cours du transport.

Le comportement du phosphore est plus difficile à saisir, faute de connaissances de la structure des verres silico-phosphatés. On peut supposer qu'une partie du phosphore migre très peu et que la nucléation des phosphates est directement induite par l'existence de "Clusters" (Westman, 1960) dans la structure du verre.

Le modèle ne tient pas compte des contraintes dues à la solubilité des phosphates.

III.4. COMPARAISON DES DIFFERENTS VERRES

Pour des compositions de verre voisines, on obtient des courbes de libération des éléments en solution très différentes, permettant de classer les verres en 3 catégories. Les analyses X P S permettent d'affiner ces résultats.

Une première catégorie regroupe les verres B V₃₇ et B V₅₆ qui sont très peu solubles dans le milieu Tris jusqu'à l'échéance 16 heures, on ne détecte pas la silice en solution, le sodium et le calcium en solution sont également très faibles (~ 1 ppm).

On remarque que ces deux verres sont ceux contenant le plus fort pourcentage de silice, de plus le verre B V₃₇ est un verre opale constitué de fines gouttelettes d'un verre phosphaté englobées dans une matrice d'un verre plus siliceux.

Par ailleurs, les analyses X P S indiquent que la surface de ces deux verres après réaction est constituée presque uniquement de silice hydratée, les pics P_{2p} , $Ca_{2p3/2}$ et Na_{2s} n'ayant pratiquement pas été détectés.

Dans une deuxième catégorie, nous pouvons classer les verres B V₅₀, B V₅₃ et B V₆₄ pour lesquels les valeurs obtenues au bout de 16 heures pour le dosage de la silice et du sodium sont sensiblement les mêmes, SiO_2 de l'ordre de 80 ppm, Na^+ de l'ordre de 55 ppm. Cela peut s'expliquer par le fait que ces trois verres contiennent le même pourcentage de SiO_2 et de Na_2O .

Par contre, pour le calcium et le phosphore en solution, on observe un comportement différencié du verre B V₅₀. En effet, les teneurs en calcium de la solution pour ce verre sont inférieures à celles obtenues pour les verres B V₅₃ et B V₆₄.

Par ailleurs, l'analyse X P S des verres B V₅₀ et B V₅₃ permet d'identifier la présence d'un précipité de phosphate de calcium à la surface des esquilles.

On obtient (tableau 8 b) pratiquement les mêmes valeurs du rapport $P_{2p}/Ca_{2p3/2}$ pour ces 2 verres, les rapports P_{2p}/Si_{2p} étant généralement plus faibles pour le verre B V₅₃.

Le verre B V₆₄, présente dans un cas seulement (essai 4 heures) un précipité faible de phosphate de calcium ; dans les autres cas, on n'observe pas d'enrichissement du phosphore à la surface du verre, il semble donc que la présence de fluor n'améliore pas la formation du précipité de phosphate de calcium (Hench, 1975).

La troisième catégorie regroupe les verres B V₄₅ et B V₅₉ qui présentent un comportement intermédiaire entre les verres des deux catégories précédentes.

Pour le verre B V₄₅ (dérivé du verre B V₅₀ par ajout de 5 % de CeO_2), l'analyse X P S montre un enrichissement en cérium et un accroissement du rapport $P_{2p}/Ca_{2p3/2}$ par rapport au verre non altéré, il s'agit soit d'un phosphate mixte de calcium et de cérium soit d'un mélange de deux phosphates.

Le diffractogramme X obtenu à l'échéance 7 jours montre les principales raies de l'hydroxyapatite, toutefois rien n'interdit que du phosphate de

cérium soit présent car ses raies sont très proches de certaines des raies de l'hydroxyapatite. L'hypothèse de la présence d'une britholite (phosphate de calcium rare renfermant de la silice) ne peut pas non plus être exclus.

Pour le verre B V₅₉ (dont la particularité est d'avoir un faible pourcentage de Na₂O et un pourcentage relativement élevé de SiO₂), les teneurs en solution sont relativement faibles.

D'autre part, les résultats X P S n'indiquent pas la présence d'un précipité de phosphate de calcium.

La comparaison des différents verres du point de vue de leur aptitude à développer au contact du tampon Tris un précipité phosphaté peut s'effectuer à partir de deux critères simples, la teneur en silice ou en sodium de la solution et la valeur du rapport P_{2p}/Si_{2p} (rapporté au rapport initial) déterminé par X P S au bout de 16 heures. Ces résultats sont reportés dans le tableau 13.

Tableau 13 - Rapports des intensités des pics XPS et données en solution après corrosion des verres dans le tampon Tris.

	BV ₅₀ [*]	BV ₅₃ [*]	BV ₄₅	BV ₆₄	BV ₅₉	BV ₃₇	BV ₅₆
P _{2p} /Si _{2p} réf.	0,16	0,29	0,16	0,15	0,16	0,10	0,09
P _{2p} /Si _{2p} 16 h.	3,4	4,9	0,16	0,01	~ 0,04	~ 0	~ 0
μ M/cm ² SiO ₂ (s)	35	37		31	12	< 1	< 1
μ M/cm ² Na ⁺ (s)	68	61	59	48	13	0,5	1

Les * indiquent la présence du précipité.

CONCLUSION

Les essais dans le tampon Tris ont donné de meilleurs résultats (formation du précipité de phosphate de calcium et dissolution du verre) que les expériences précédentes effectuées à pH non contrôlé.

De plus dans ces conditions, la précipitation a lieu de façon plus régulière.

Ces expériences nous ont permis de classer les différents verres phosphatés utilisés en fonction de leur aptitude à développer un précipité phosphaté superficiel, on constate que les meilleurs verres correspondent à celui proposé par Hench (B V₅₀) ainsi qu'à un autre verre (B V₅₃), plus riche en P₂O₅ et un peu moins riche en CaO.

Chapitre IV

ESSAIS EFFECTUES A pH STABILISE

INTRODUCTION

Les expériences effectuées dans le tampon Tris ($C.NH_2(CH_2OH)_3$) + HCl ayant donné des résultats intéressants : formation rapide d'un précipité de phosphate de calcium pour certains verres, nous avons essayé de déterminer quel était le composé qui dans la solution avait pu jouer un rôle favorable.

Nous avons tout d'abord pensé au rôle des chlorures. Des expériences ont été effectuées dans KCl et NaCl. Ces essais, n'ayant pas donné de résultats positifs, nous avons ensuite émis l'hypothèse que la présence simultanée d'ions chlorures et de la fonction amine pouvaient intervenir dans la formation du précipité et la dissolution du verre. Des expériences ont donc été faites dans NH_4Cl . Des essais ont ensuite été effectués dans NH_4NO_3 afin de préciser le rôle des ions NH_4^+ .

Enfin, les expériences ont été faites dans un acide aminé : la glycine ($NH_2 - CH_2 - COOH$).

Il est important de noter que tous ces essais ont été effectués à pH fixé (7,4) grâce au dispositif de pH stat (annexe 3).

IV.1. ESSAIS PRELIMINAIRES DANS H_2O , KCl , $NaCl$, NH_4Cl , NH_4NO_3

IV.1.1. Conditions expérimentales

Les matériaux utilisés ont été le verre B V_{50} et le verre "flotté" (tableau 1).

Les conditions expérimentales ont été sensiblement les mêmes que celles effectuées pour les expériences dans le tampon Tris (Chapitre III). Les quelques modifications apportées sont les suivantes : durées d'attaque de 16 heures, concentrations de 2,5 g/l pour KCl , $NaCl$, NH_4Cl et NH_4NO_3 , pH des solutions contrôlé et ajusté automatiquement à 7,4 par ajout d' HCl à $10^{-3}N$ à l'aide d'une autoburette ABU 13 radiometer couplée à un pH mètre Radiometer.

Afin de limiter l'évaporation, les béchers et les électrodes ont été recouverts d'un "parafilm".

Le volume évaporé a été mesuré par pesée lors d'une expérience particulière.

Avant l'analyse des solutions, les volumes n'ont pas été ajustés mais déterminés par calcul. En effet, il aurait fallu les jauger à 50 cm^3 ; nous avons préféré perdre un peu de précision sur le volume pour gagner en sensibilité, en particulier au début de la cinétique, moment où les diverses concentrations sont faibles.

Le volume a été calculé à partir de la relation $V = 25\text{ cm}^3 + V_{HCl} - V_{\text{évaporé}}$, l'erreur relative est inférieure à 5 %.

IV.1.2. Résultats - interprétation

En ce qui concerne les expériences effectuées dans l'eau pure, on n'observe pas la formation du précipité recherché, le verre se dissout très peu, à la limite de la détection pour SiO_2 après 16 heures de réaction.

Dans les milieux $NaCl$ et KCl , les résultats sont comparables, pas de précipité mais le verre se dissout un peu plus que dans l'eau permutée (tableau 14).

Par contre dans les solutions de NH_4Cl et NH_4NO_3 on obtient un précipité de phosphate de calcium (fortes valeurs des rapports $p_{2p}/Ca_{2p3/2}$ et P_{2p}/Si_{2p}) et le verre est beaucoup plus soluble.

Tableau 14 - Rapports des intensités des pics XPS et données en solution après réaction d'une durée de 16 heures dans divers milieux.

	$\text{Ca}_{2p3/2}/\text{Si}_{2p}$	$\text{P}_{2p}/\text{Si}_{2p}$	$\text{Na}_{2s}/\text{Si}_{2p}$	$\text{P}_{2p}/\text{Ca}_{2p}$	Na^+ ppm	Ca^{++} ppm	SiO_2 ppm	P_2O_5 ppm
Référence	1,43	0,16	0,65	0,11	-	-	-	-
H_2O	0,19	0	0,11	0	4	3	1	n.d.
KCl	1,10	0,12	0,23	0,11	7	4	6	n.d.
NaCl	1,08	0,12	0,36	0,11	n.d.	4	11	n.d.
NH_4Cl	31,1	10,4	n.d.	0,33	62	35	90	4
NH_4NO_3	52,9	17,6	n.d.	0,33	38	15	60	6
Glycine	51,5	17	n.d.	0,33	44	9	104	9
Tris	32,4	11,1	n.d.	0,34	63	64	83	6

Les essais effectués sur le verre flotté (verre de référence sans phosphore) ont montré que celui-ci était beaucoup moins réactif que les verres phosphatés dans les milieux contenant l'ion NH_4^+ .

Les ions chlorures ne semblent donc pas jouer de rôle important dans la dissolution du verre et la formation du phosphate de calcium.

Par contre, les ions NH_4^+ favorisent le processus de dissolution et la formation du précipité.

Nous n'avons pas trouvé d'explication chimique immédiate à cet effet qui est certainement lié à la présence du phosphore dans le verre puisque les expériences menées sur un verre quaternaire sans P ne montrent pas d'augmentation sensible de réactivité dans les milieux favorables à la dissolution des verres phosphatés.

Nous verrons quelle explication peut être suggérée à la fin de ce chapitre.

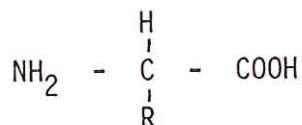
IV.2. ESSAIS DANS LA GLYCINE

Introduction

Les expériences précédentes (paragraphe IV.1. et chapitre III) nous ont amenés à attribuer l'augmentation de la solubilité à l'ion ammonium ou au radical aminé qui peut lui être assimilé sous la forme "Zwitterion".

La glycine présente 2 constantes de dissociation $\text{pk}_1 = 2$ et $\text{pk}_2 = 9,6$, si bien qu'à pH 7,4, elle est majoritairement sous forme non dissociée.

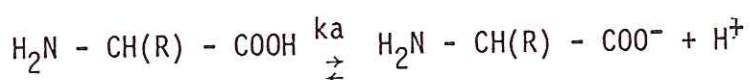
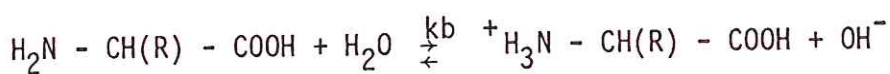
Les amino-acides sont des substances qui possèdent à la fois des propriétés caractéristiques des acides organiques et celles de bases azotées ou aminées, et dont la formule est du type



Les protéines et les peptides constituent les principales sources d'acides aminés naturels.

Les amino-acides neutres renferment autant de groupements carboxyles que de groupements aminés ; les acides aminés acides, un plus grand nombre (souvent 2) de groupements carboxyles que de groupements aminés ; les amino-acides basiques, un plus grand nombre de groupements aminés que de groupements acides. Certains amino-acides contiennent du soufre dans leur molécule (cystine, cysteine, méthionine).

En milieu acide, l'acide-amino est dissocié comme une base ; en milieu basique il se dissocie comme un acide :



Au point isoélectrique (pHi) (donné par l'intersection des 2 courbes représentant la variation du degré de dissociation en fonction du pH), l'acide-amino est à l'état de "Zwitterion" ${}^+\text{NH}_3\text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-$ à charge résultante nulle.

Ils sont en général insolubles dans les solvants organiques classiques mais presque tous solubles dans l'eau ; la solubilité étant fonction de la concentration en "Zwitterion".

IV.2.1. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales retenues sont les mêmes que celles décrites au paragraphe I.

Les échantillons étudiés sont les verres B V₅₀ et B V₅₃ (tableau 1).

Les durées de réaction ont été 1 heure, 2 heures, 4 heures et 16 heures avec une concentration de 2,5 g/l de glycine.

D'autres essais d'une durée de 16 heures ont été effectués à des concentrations variées de glycine. : 2,5g/l ; 0,25 g/l ; 0,125 g/l ; 0,025 g/l.

Afin de maintenir le pH à 7,4 nous avons utilisé une solution d'HCl de concentration $8,5 \cdot 10^{-3}$ N.

Nous avons procédé à des abrasions ménagées, à sec successives (SiC) sur 3 esquilles après réaction dans la glycine à 2,5 g/l (B V₅₀ et B V₅₃) et 0,25 g/l (B V₅₀), afin d'analyser les échantillons par X P S.

Les analyses X P S des surfaces nouvelles obtenues par ce procédé permettent d'obtenir un profil des éléments (malheureusement non étalonné en profondeur) sur une épaisseur de quelques microns.

IV.2.2. Résultats

Les résultats concernant la diffraction des R X sont donnés dans le tableau 7 a. L'analyse du précipité par cette méthode n'a été faite que pour le verre B V₅₀.

Au bout de 16 heures, on n'observe aucune raie de diffraction mais seulement des halos témoignant de la grande finesse du précipité d'hydroxyapatite. A l'échéance 7 jours par contre, on observe les raies principales caractéristiques de l'hydroxyapatite.

Les résultats concernant les dosages des solutions et les quantités d'HCl $8,5 \cdot 10^{-3}$ N ajoutées sont présentés dans le tableau (15).

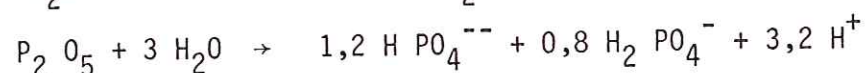
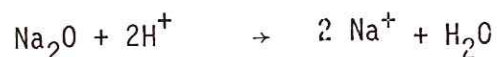
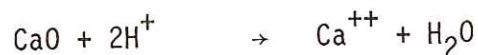
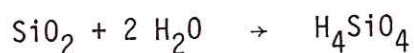
Les données X P S des profils effectués par abrasions successives sont mentionnés dans le tableau (16).

On soulignera que, dans tous les essais où on l'a recherché, on n'a pas observé la présence du pic N_{1s} traduisant une éventuelle adsorption de glycine à la surface des esquilles.

IV.2.3. Interprétations

IV.2.3.1. Relation entre les quantités d'ions libérées et de HCl introduites

Compte tenu de la composition des verres étudiés, on peut décrire formellement la dissolution par l'ensemble des réactions suivantes :



Cette dernière réaction tient compte des formes du phosphore en solution à pH 7,4 (annexe 5).

Tableau 15 - Conditions expérimentales et dosage des éléments en solution pour les essais dans la glycine à différentes concentrations.

	Surface cm ²	Volume initial cm ³	Volume ajouté HCl cm ³	Volume final cm ³	Na ⁺ μM/cm ²	Ca ⁺⁺ μM/cm ³	SiO ₂ μM/cm ²	Σ P μM/cm ²
2,5 g/l BV ₅₀ 1 h.	1,2	30	0,25	30	5,43	1,25	5,83	0,71
2 h.	1,2	30	1,2	30	8,69	1,25	18,33	3,87
4 h.	1	25	3,02	26	14,69	1,95	19,5	5,50
16 h.	0,8	20	8	22	52,60	6,18	47,66	3,48
0,025g/l 16 h.	1,2	30	1	25	8,15	1,56	1,04	n.d.
0,125g/l	1	25	3,5	23	19	4,6	18,4	n.d.
0,25 g/l	1,2	30	5,5	30	36,95	5,62	20,83	n.d.
2,5 g/l BV ₅₃ 1 h.	1	25	0,5	25	7,61	0,62	6,25	0,70
2 h.	1,2	30	0,8	30	9,78	1,25	9,58	1,76
4 h.	1	25	1,6	25	17,39	3,75	14,58	2,81
16 h.	1,2	30	9,8	34	49,27	9,20	52,88	4,78
0,025g/l 16 h.	1	25	0,7	20	6,95	3,5	5,33	1,69
0,125g/l	1,2	30	2	26	15,07	8,12	11,55	2,44
0,25 g/l	1,2	30	5	29	16,81	7,25	10,87	2,04

BV ₅₀ 0,25 g/l	Initial	1	2	3	4	5	6	7	Ref
P _{2p} /Si _{2p}	8,7	6,4	2,85	1,42	0,41	0,23	0,21	0,18	0,16
Ca _{2p3/2} /Si _{2p}	25,7	19,8	8,9	5,3	2,33	1,72	1,59	1,50	1,43
Na _{2s} /Si _{2p}	-	-	0,58	0,53	0,41	0,63	0,44	0,59	0,65
P _{2p} /Ca _{2p3/2}	0,34	0,32	0,32	0,27	0,17	0,14	0,13	0,12	0,11

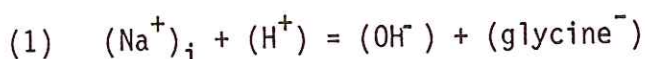
Tableau 16 - Rapports des intensités pics XPS après abrasions successives sur des essais de la glycine à l'échéance 16 h.

BV ₅₀ 2,5 g/l	Initial	1	2	3	4	Ref
P _{2p} /Si _{2p}	17	4,6	1,6	0,35	0,29	0,16
Ca _{2p3/2} /Si _{2p}	52	14,4	5,9	2,0	1,89	1,43
Na _{2s} /Si _{2p}	-	n.d.	0,55	0,49	0,42	0,65
P _{2p} /Ca _{2p3/2}	0,33	0,32	0,27	0,17	0,15	0,11

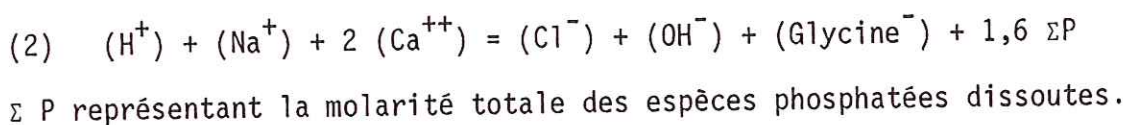
BV ₅₃ 2,5 g/l	Initial	1	2	3	4	Ref
P _{2p} /Si _{2p}	5,7	0,23	0,26	0,24	0,28	0,29
Ca _{2p3/2} /Si _{2p}	16,9	0,77	1,03	0,94	1,15	1,29
Na _{2s} /Si _{2p}	-	0,03	0,15	0,27	0,25	0,61
P _{2p} /Ca _{2p3/2}	0,34	0,29	0,25	0,25	0,24	0,22

Ces réactions, qui ne préjugent pas des mécanismes mis en jeu, montrent que dans les essais à pH constant, l'équilibre électrique de la solution est maintenu lors de la libération de Na^+ et Ca^{++} par l'accumulation de Cl^- introduit et de HPO_4^{--} et H_2PO_4^- provenant du verre.

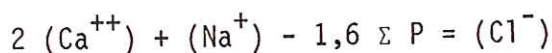
Au début de l'expérience et avant injection d' HCl , le pH augmente rapidement de 5,5 - 6 à 7,4. On a alors :



Au temps t , après un certain avancement de la réaction, on peut écrire, $(\text{Na}^+)_i$ étant négligeable devant (Na^+) :



On aura donc, quelle que soit la durée de la dissolution en soustrayant (1) de (2) et en réarrangeant l'équation :



Les résultats sont reportés sur la figure 14. On a regroupé sur ce graphe les données relatives à des essais de durée variée dans la glycine à 2,5 g/l et celles concernant des expériences de 16 heures dans des solutions de concentrations variées.

On voit que les données analytiques obtenues sont en général cohérentes. En effet, quel que soit le degré d'avancement de la réaction, les points représentatifs sont distribués autour de la bissectrice, droite théorique correspondant à l'équilibre électrique.

Par conséquent, on pourra négliger en première approximation, toutes les espèces dissoutes autres que celles qui ont été considérées.

On a vérifié que tel était bien le cas pour HCO_3^- . En effet, après 16 heures d'interaction dans la glycine à 2,5 g/l, la teneur en HCO_3^- (déterminée à l'aide de l'analyseur T.C.M. Carlo Erba) n'était que de $2 \cdot 10^{-6}$ M, valeur négligeable devant (Cl^-) qui est de l'ordre de 10^{-3} M.

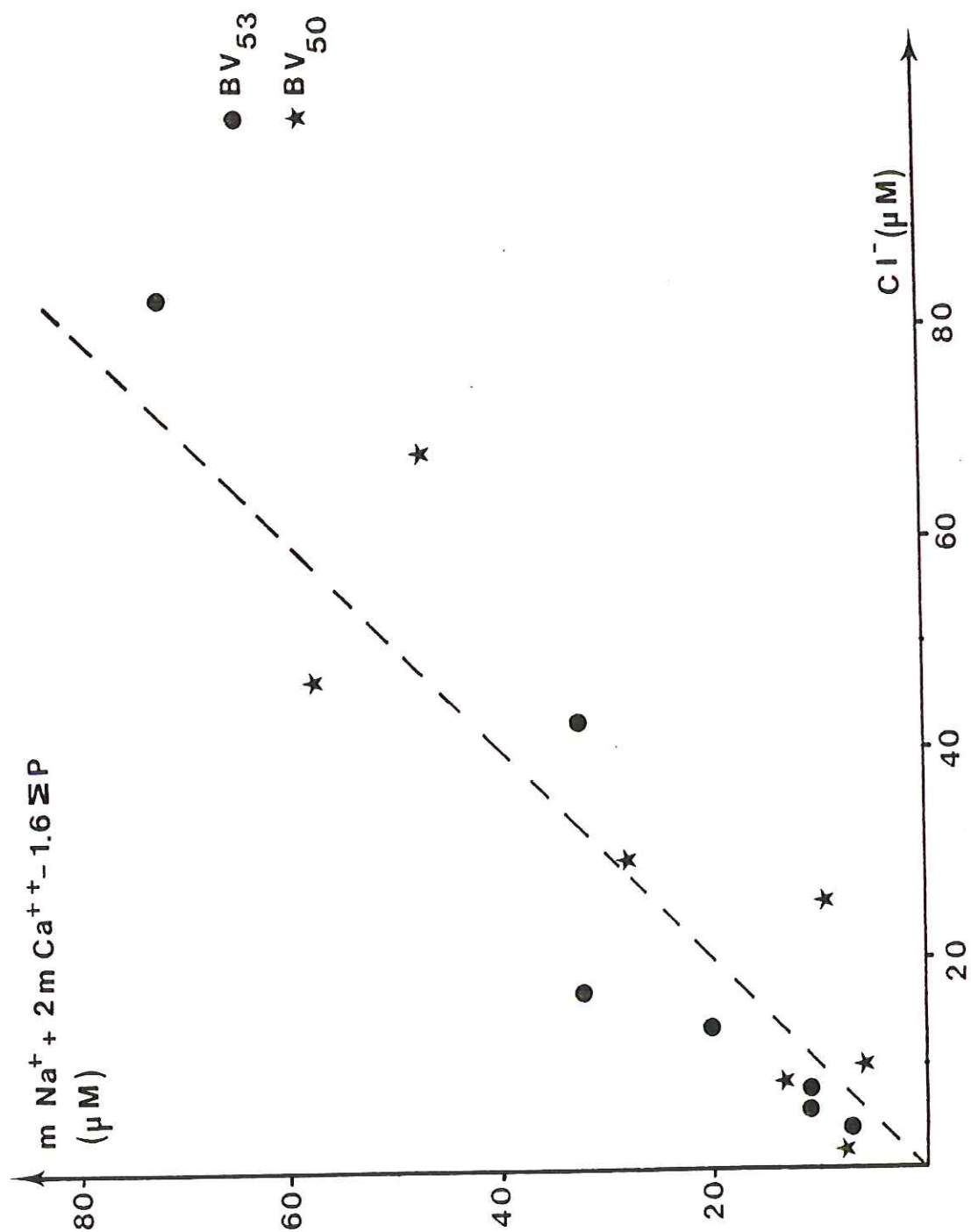


Figure 14 : Equilibre électrique calculé à partir des dosages en solution et de la quantité d'HCl ajoutée (essais dans le tampon Tris).

IV.2.3.2. Bilan massique

Le bilan massique (tableau 17) a été effectué de la même façon qu'au chapitre III, paragraphe III.1.

On constate (tableau 17 et figure 15) qu'à l'exception des 3 essais B V₅₀ B, E et G, les chiffres obtenus (colonnes 3 et 4) sont très comparables, si bien que la proportion de verre lessivé peut-être négligée par rapport à celle de verre dissous.

La poursuite du bilan concerne Ca et P ; on a noté la masse de Ca correspondante à la masse de verre dissous (colonne 5). Ce chiffre est toujours supérieur à la masse de Ca déterminée dans la solution (colonne 6) puisqu'une fraction de cet élément précipite. La masse de calcium précipitée, différence des deux chiffres précédents, figure à la colonne 7.

Malheureusement, la poursuite des calculs, s'appuyant sur la composition du précipité $(Ca/P)_{at} = 5/3$ pour déterminer la masse de phosphore immobilisée est d'interprétation délicate.

Dans plusieurs cas, en effet, la masse de phosphore libérée est insuffisante pour rendre compte des quantités de phosphore dissoutes et précipitées.

On pourrait alors suggérer un "lessivage sélectif du phosphore" qui aurait un avancement plus rapide que le lessivage de Na et de Ca.

Toutefois, les données X P S relatives aux "profils" (tableau 16) apportent d'autres informations sur les mécanismes de dissolution - précipitation qui interviennent dans les solutions de glycine.

Pour les deux verres étudiés, l'évolution de P et Ca, jugée d'après les valeurs des rapports des pics XPS $P_{2p}/Ca_{2p3/2}$, P_{2p}/Si_{2p} et $Ca_{2p3/2}/Si_{2p}$ indiquent au fur et à mesure de l'abrasion, une diminution sensible de la fraction précipitée sous forme de phosphate ($P/Ca = 0,31$) et une augmentation de la fraction de verre intact ($P/Ca = 0,11$ et $P/Ca = 0,22$ respectivement pour les verres B V₅₀ et B V₅₃).

Rien ne permet de supposer que P ait été plus mobile que Ca, et surtout que Na. L'hypothèse d'un lessivage sélectif du phosphore n'est pas confirmé par les données X P S et finalement, on retiendra que l'établissement de ce bilan massique amène à considérer avec prudence les résultats des dosages du phosphore.

Tableau 17 - Bilan massique pour les essais effectués dans la glycine.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Na ⁺ (μ g)	M (μ g)	SiO ₂ (μ g) ² _C	SiO ₂ (μ g) ² _S	Ca ⁺⁺ (μ g) ³	Ca ⁺⁺ (μ g) ⁴ _S	Ca ⁺⁺ -Ca ⁺⁺ (μ g) ⁵ _C	ΣP_C	ΣP_S
BV ₅₀ (A) 1H	150	825	372	420	144	60	84 *	22	26
(B) 2H	240	1320	596	1320	230	60	170 *	35	144
(C) 4H	338	1859	837	1170	325	78	247 *	49	171
(D) 16H	968	5325	2404	2288	928	198	730 **	139	86
(E) 0,025 g/l	225	1237	557	75	215	75	140	32	-
(F) 0,125 g/l	437	2404	1081	1104	418	184	234 *	62	-
(G) 0,25 g/l	1020	5611	2523	1500	976	270	706 *	146	-
BV ₅₃ (A) 1H	175	962	434	375	143	25	118 *	44	22
(B) 2H	270	1485	668	690	216	60	156 *	48	66
(C) 4H	400	2200	992	875	322	150	172 *	96	87
(D) 16H	1360	7481	3372	3808	1101	442	659 **	328	178
(E) 0,025 g/l	160	880	293	320	129	140	- 11	39	52
(F) 0,125 g/l	416	2288	1030	832	336	390	- 54	100	91
(G) 0,25 g/l	464	2553	1147	783	375	348	27	112	76

colonne 1 : Na⁺ en solution
colonne 2 : masse de verre dissous
colonne 3 : SiO₂ dissous
colonne 4 : SiO₂ en solution
colonne 5 : Ca⁺⁺ libéré
colonne 6 : Ca⁺⁺ en solution
colonne 7 : Ca⁺⁺_C - Ca⁺⁺_S
colonne 8 : phosphore libéré
colonne 9 : phosphore en solution

* présence du précipité

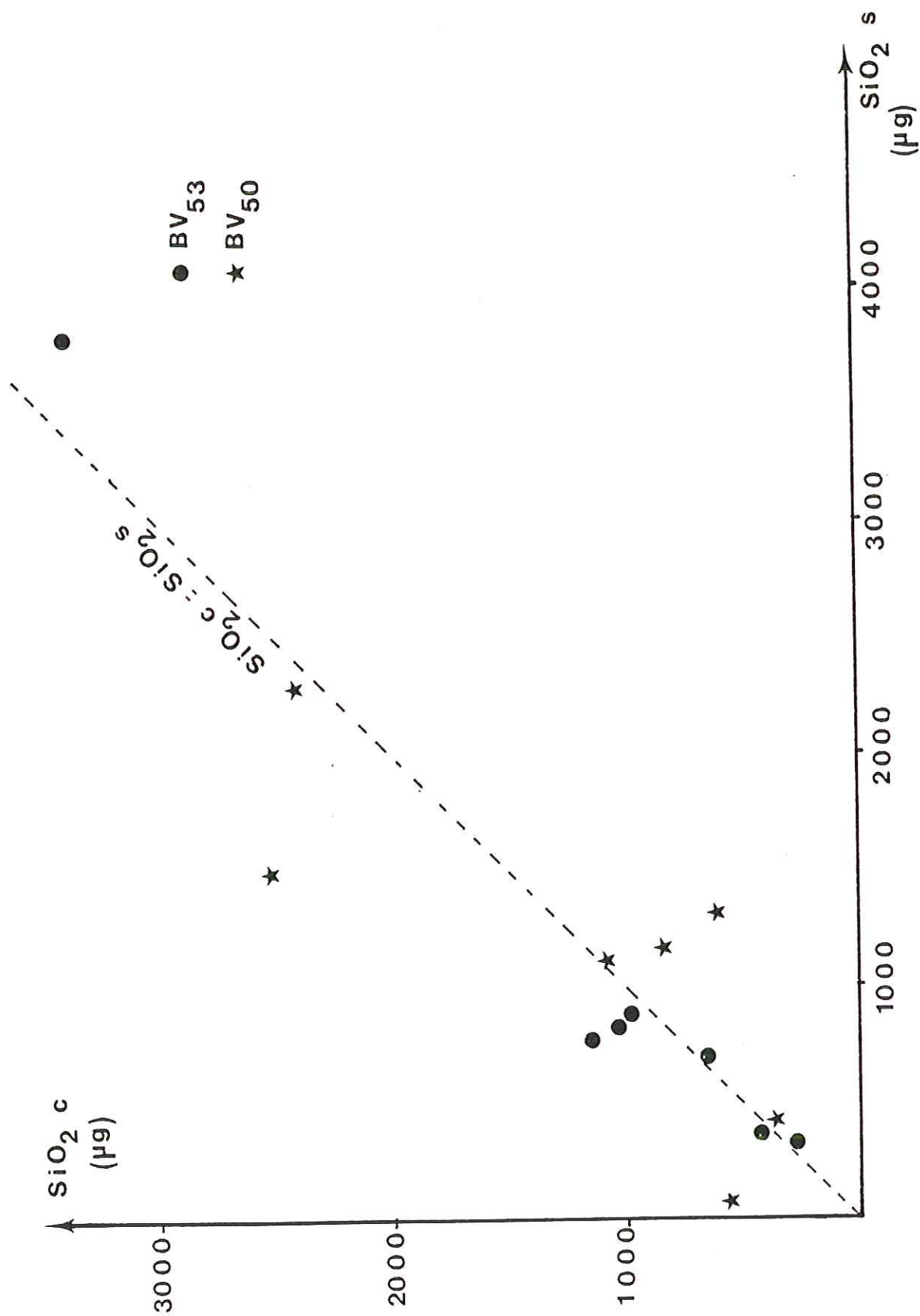


Figure 15 : Relation entre la quantité de silice calculée à partir du sodium en solution et de la quantité de silice en solution (essais dans la glycine).

De plus, les données X P S amènent à distinguer le comportement des deux verres étudiés dans les solutions de glycine.

En effet, pour le verre B V₅₀, la zone lessivée en Na paraît très faible comme l'indique la valeur du rapport $\text{Na}_{2s}/\text{Si}_{2p}$ proche de celle du verre non modifié. Au contraire dans le cas du verre B V₅₃, il apparaît une zone partiellement lessivée en Na. Ce fait est confirmé par les valeurs des rapports $\text{Ca}_{2p3/2}/\text{Si}_{2p}$ et $\text{P}_{2p}/\text{Si}_{2p}$ qui sont pour le verre B V₅₀ toujours supérieures à la valeur à coeur alors qu'elles sont inférieures pour le verre B V₅₃. Il semble donc qu'il existe une zone de silice hydratée plus importante, confirmée par l'élargissement du pic Si_{2p} , pour le verre B V₅₃ que pour le verre B V₅₀.

Cependant, la masse de cette zone hydratée est probablement faible par rapport à la masse de silice dissoute, ce qui explique les conclusions précédentes quant au comportement de Na et SiO_2 .

IV.2.3.3. Données cinétiques

IV.2.3.3.1. Variations de la quantité de HCl consommée au cours du temps

La figure 16 montre qu'en première approximation, la quantité de H^+ consommée au bout de 16 heures est reliée linéairement à $\log C$ (C = concentration en glycine). La figure 17 relative à des essais menés pour une concentration de 2,5 g/l de glycine, montre que la quantité de H^+ consommée est pratiquement linéaire en fonction du temps.

IV.2.3.3.2. Courbes de libération de Na et SiO_2 en fonction du temps

L'interprétation cinétique classique des résultats passe par l'examen des courbes de libération de Na et SiO_2 .

En général (Douglas et Isard, 1948 ; Paul, 1977) la libération des éléments "modificateurs" est quadratique en fonction du temps, ce qui reflète une diffusion dans la couche lessivée du verre.

La figure 18 montre, en coordonnées $t^{1/2}$, un bon alignement des points expérimentaux ; toutefois, un fait reste totalement inexpliqué :

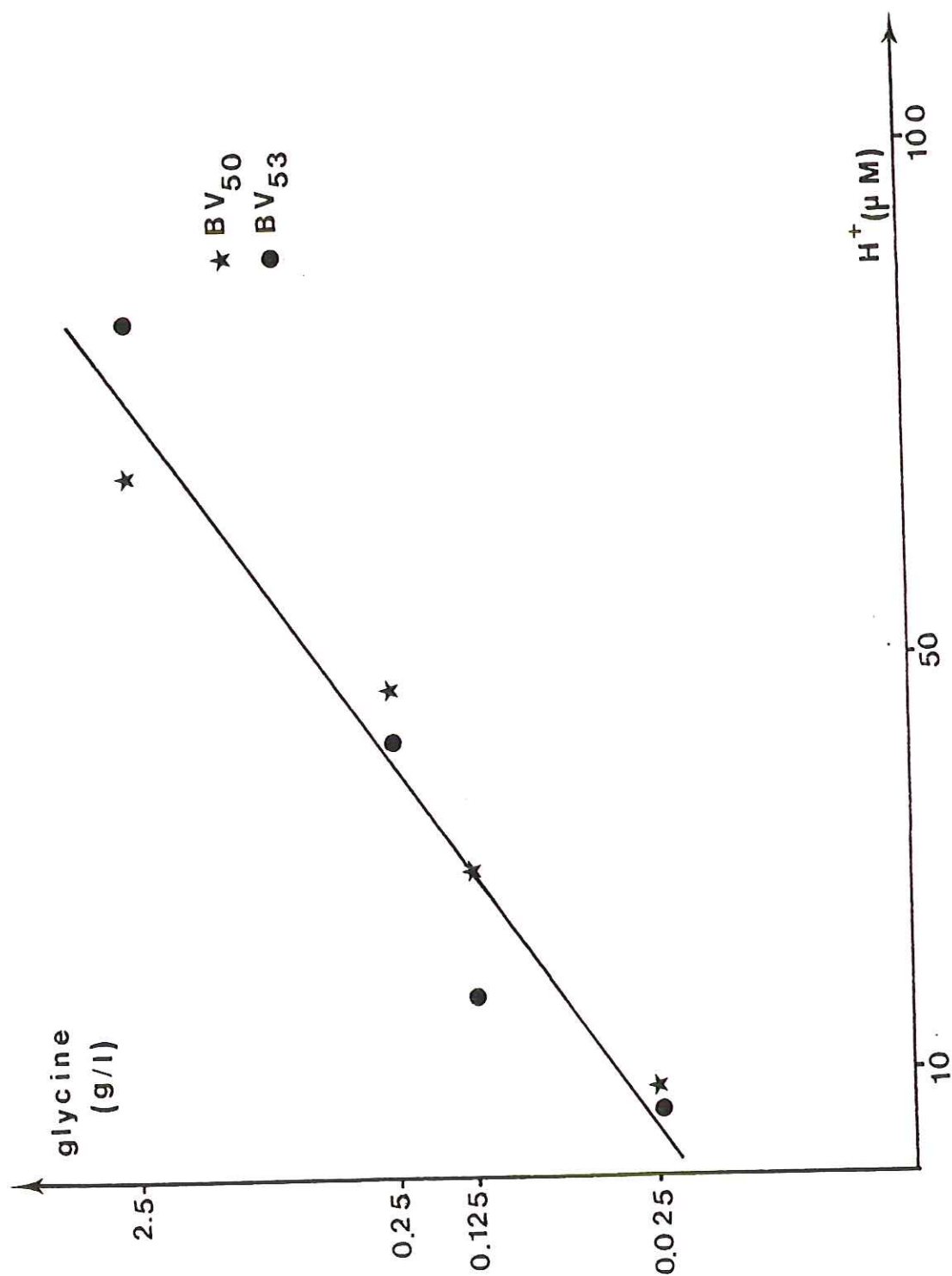


Figure 16 : Relation entre la concentration en glycine et la quantité d'HCl consommée au bout de 16 H.

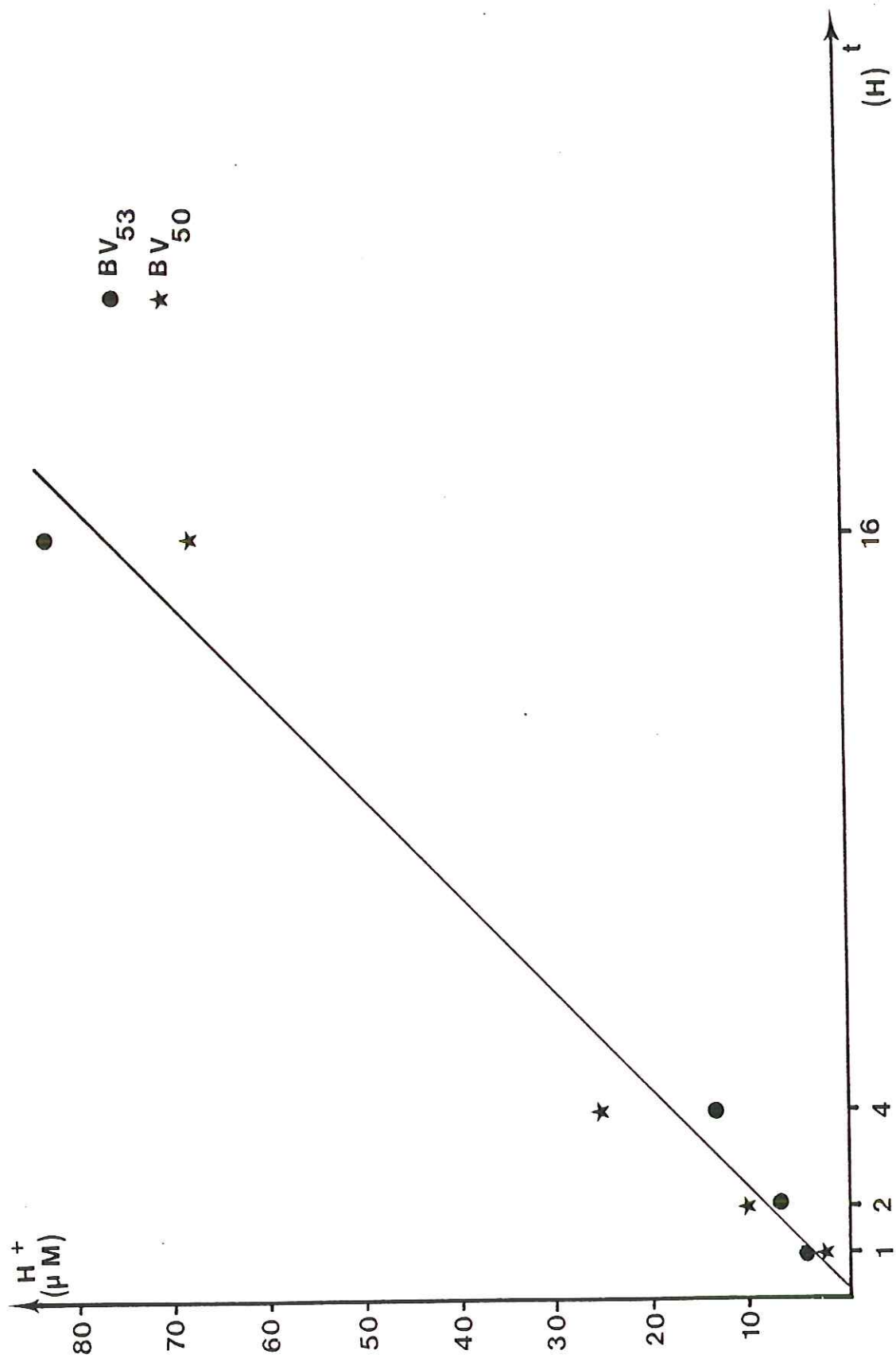


Figure 17 : Quantité de H^+ consommée en fonction du temps pour une concentration de glycine de 2,5 g/l.

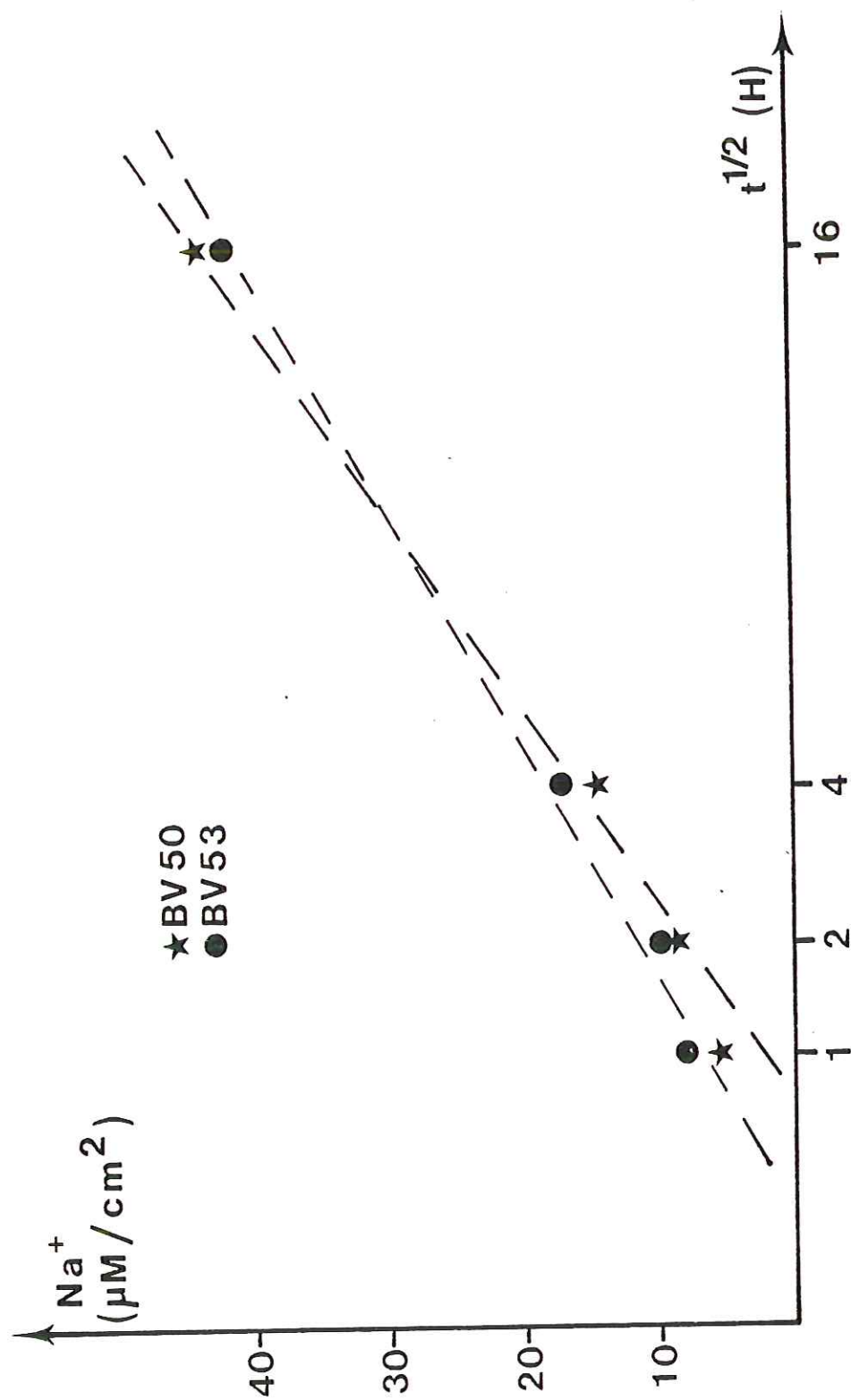


Figure 18 : Quantité de sodium en solution en fonction du temps, relation quadratique (essais dans la glycine).

"le retard initial", qui se traduit par une intersection de la courbe cinétique avec l'axe des ordonnées par suite d'un rapide échange superficiel.

Nous avons cependant vérifié, par spectrométrie X P S, que cet appauvrissement était effectif à l'échéance de 5 minutes.

On doit donc considérer que la représentation quadratique ne décrit pas les phénomènes d'une façon convenable en dépit de l'évidence graphique.

On peut par ailleurs vérifier (figure 19) qu'en fonction de t , la libération du sodium est pratiquement linéaire et s'effectue après une phase rapide d'initialisation, ce dernier point étant conforme avec les données X P S.

Il en est de même pour la silice (figure 20).

IV.2.3.3.3. Courbes de libération de Ca et p

La cinétique d'accumulation en solution de ces deux éléments est la combinaison de la cinétique de dissolution du verre et de la cinétique de précipitation du phosphate.

La courbe de libération du calcium est relativement régulière, alors que celle du phosphore paraît l'être beaucoup moins (figures 21 et 22).

Quoiqu'il en soit, on notera que les concentrations de calcium et de phosphore sont croissantes avec le temps au moins jusqu'à 4 heures, ce qui pose un problème d'ordre thermodynamique puisque l'on sait que dès 15 mn un précipité phosphaté existe et que l'on s'attend, puisque le pH est fixé, à trouver constant le produit des activités de Ca^{++} et PO_4^{--} .

IV.2.3.3.4. Variation des rapports $\text{P}_{2p}/\text{Ca}_{2p3/2}$ et $\text{P}_{2p}/\text{Si}_{2p}$ à la surface des esquilles altérées

Au bout d'un temps plus ou moins long, la valeur du rapport $\text{P}_{2p}/\text{Ca}_{2p3/2}$ atteint pour la surface des deux verres une valeur proche de celle obtenue pour une apatite de référence (apatite de Durango), (figure 23 a).

Aux courtes échéances, on constate pour les deux verres, une large dispersion qui traduit, d'un essai à l'autre, le manque de reproductibilité de la croissance du précipité.

Les valeurs de $\text{P}_{2p}/\text{Si}_{2p}$, qui restent faibles aux courtes échéances augmentent beaucoup au point 16 heures, reflétant l'épaississement du précipité (figure 23 b).

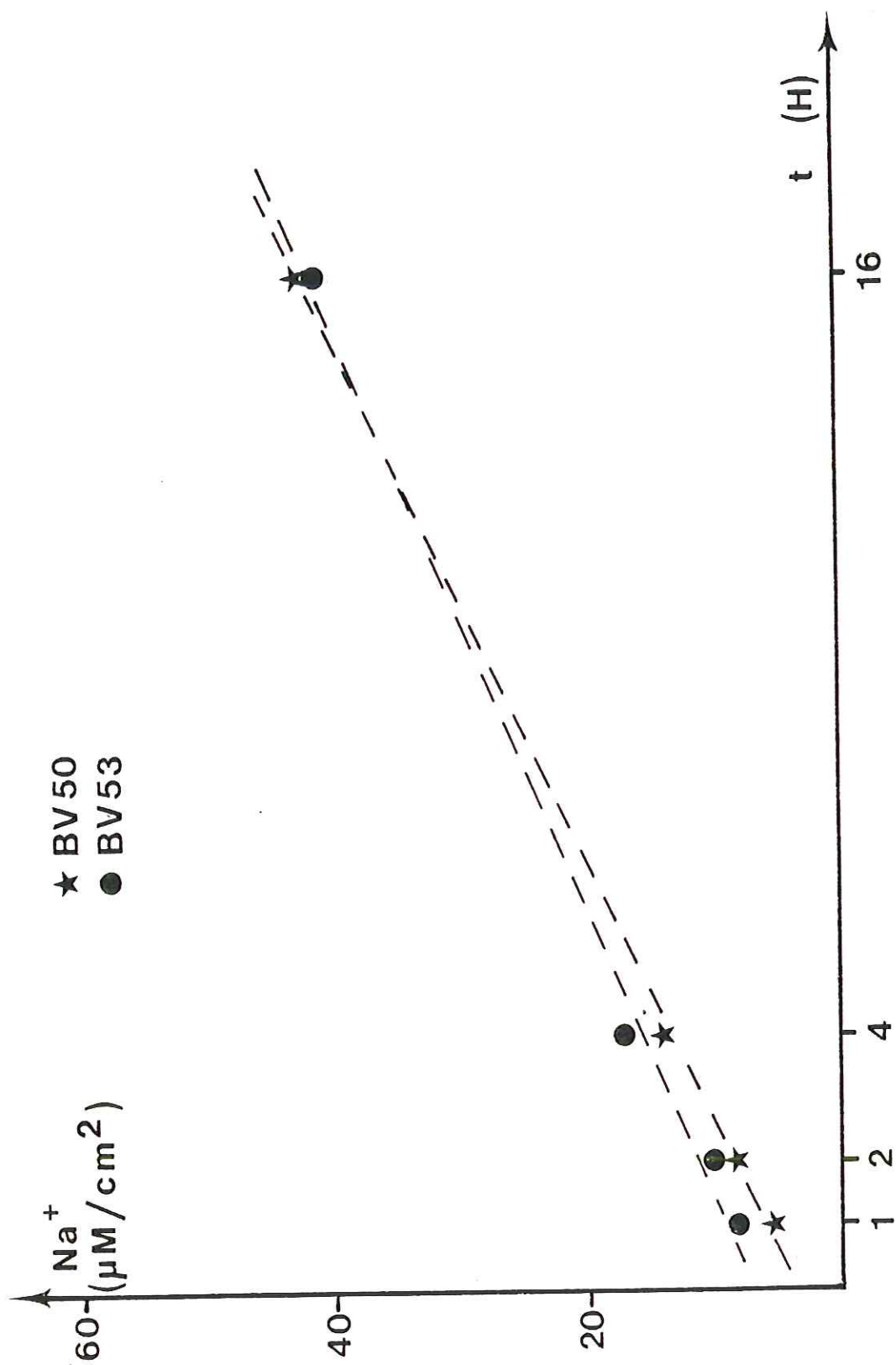


Figure 19 : Cinétique de libération du sodium (essais dans la glycine).

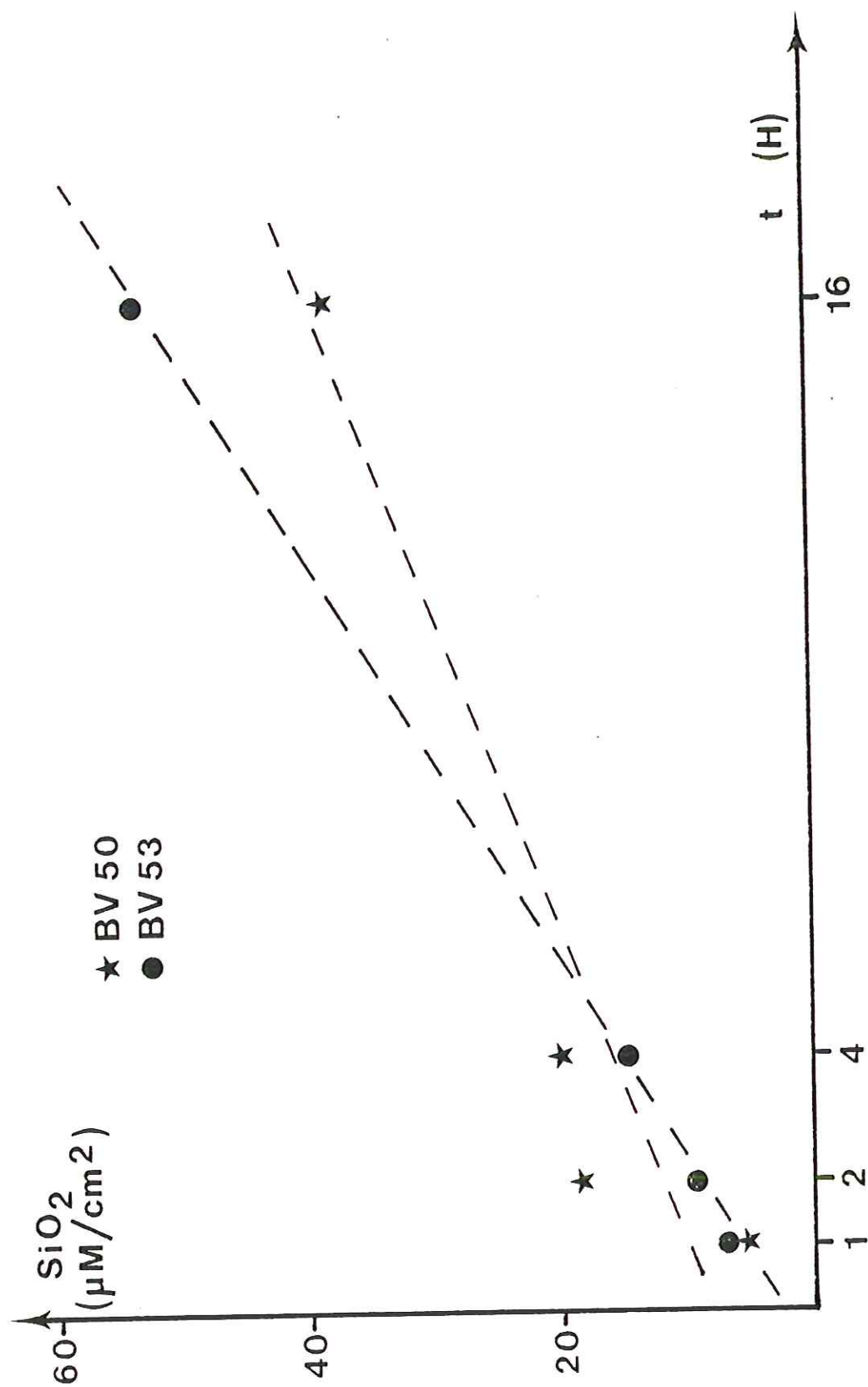


Figure 20: Cinétique de libération de la silice (essais dans la glycine).

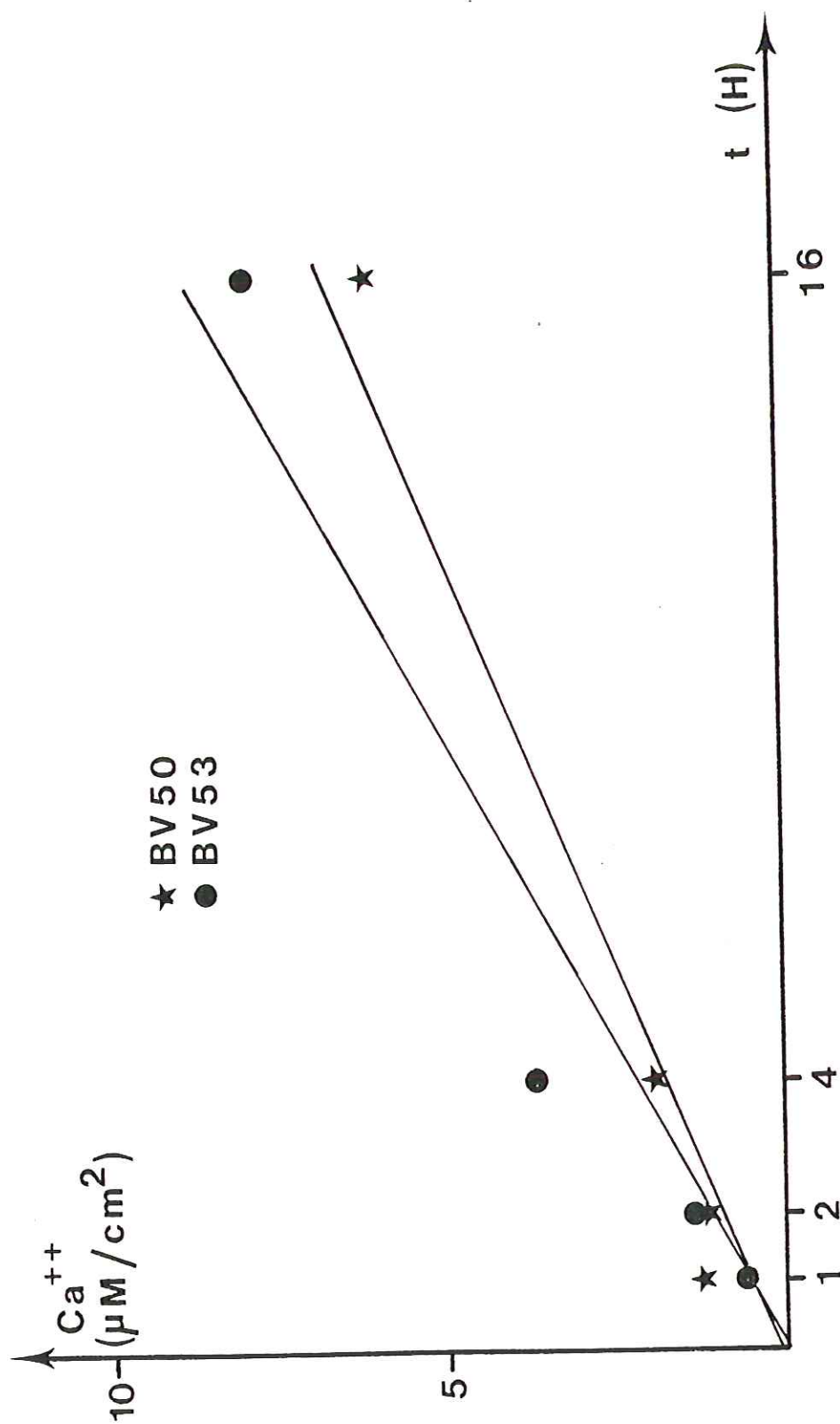


Figure 21 : Cinétique de libération du calcium (essais dans la glycine).

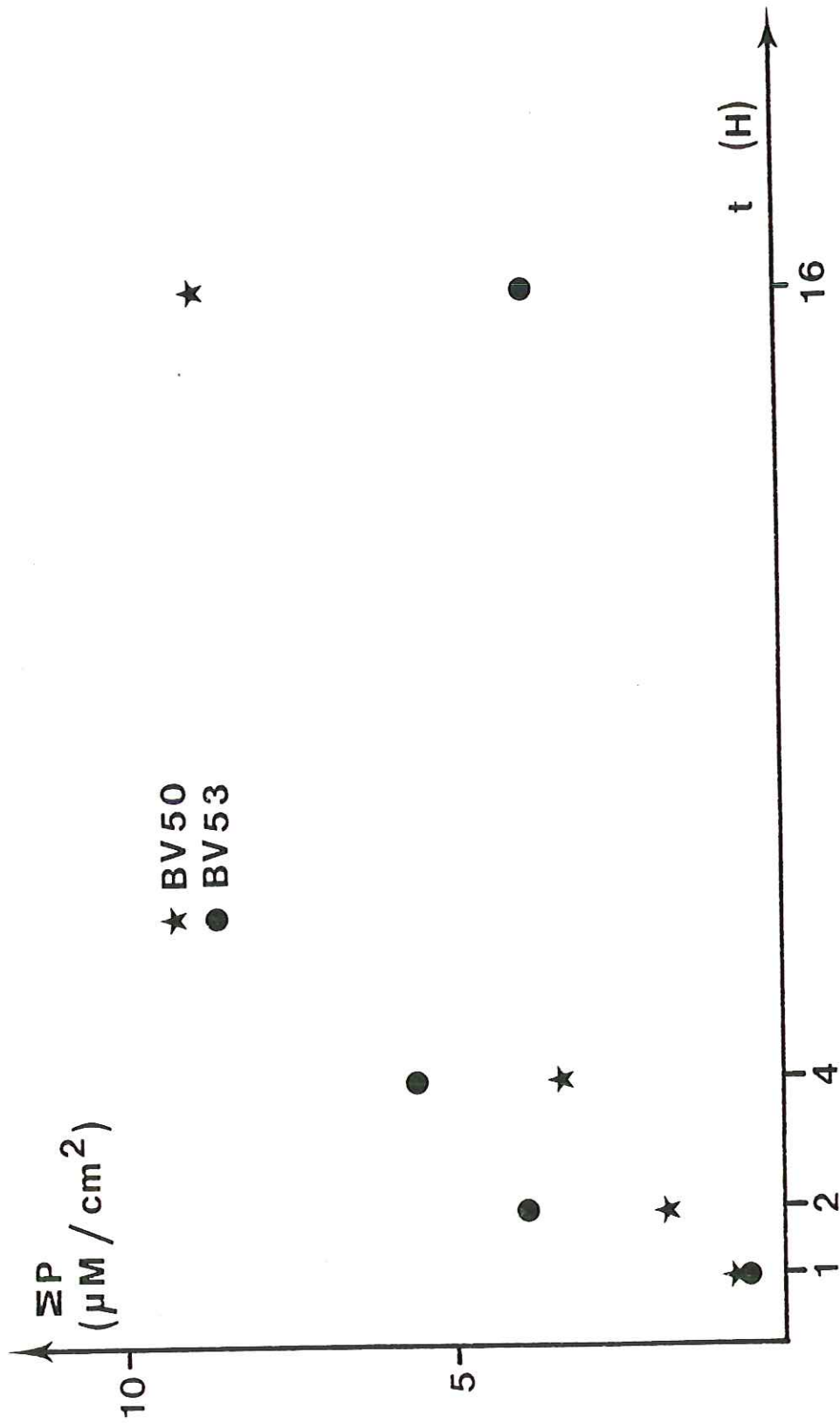


Figure 22 : Cinétique de libération du phosphore (essais dans la glycine).

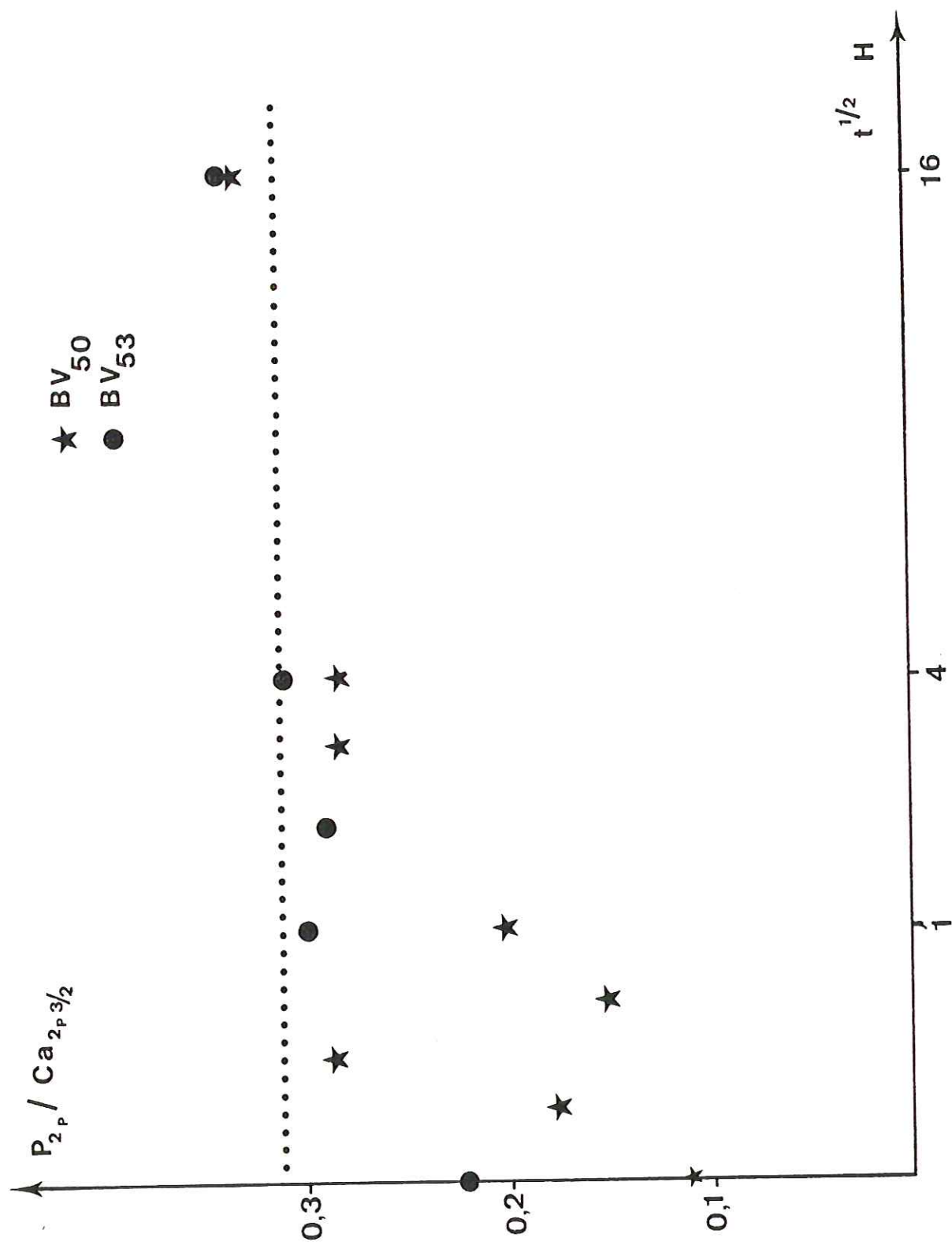


Figure 23 a : Rapports des intensités des pics XPS $P_{2p} / Ca_{2p^{3/2}}$ en fonction du temps

La droite en pointillés correspond au rapport $P_{2p} / Ca_{2p^{3/2}}$

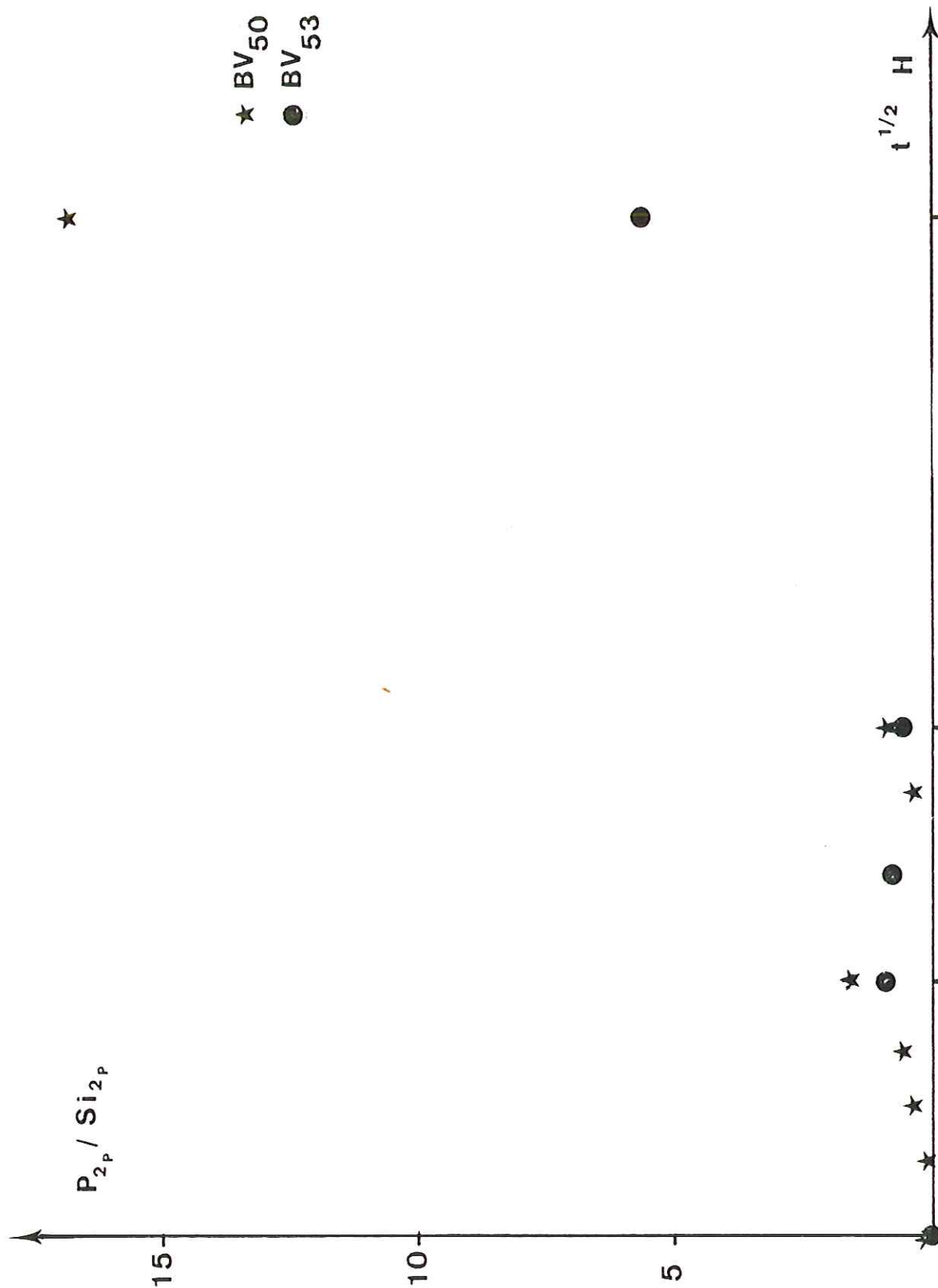


Figure 23 b : Rapports des intensités des pics XPS P_{2p}/Si_{2p} en fonction du temps pour les essais dans une solution de glycine de 2,5 g/l.

IV.2.3.4. Degré de saturation de la solution par rapport au précipité

La composition du précipité phosphatique est définie par analyse X P S, dès l'instant où la teneur en particules siliceuses résiduelles devient négligeable (figure 21). On admettra au bout de 16 heures qu'il s'agit d'un fin précipité d'hydroxyapatite diffractant les rayons X.

Rien ne prouve qu'aux échéances plus courtes, un précurseur amorphe (à rapport P/Ca = 0,74) (Eanes, 1973) ne se soit pas formé. Des expériences de précipitation du phosphate de calcium dans le Tris montrent que ce solide est le premier à se former ; après relavage dans le Tris, le précipité se dissout de manière incongruente et sa composition se rapproche de celle de l'hydroxyapatite.

Il paraît donc difficile de savoir si la solution était ou non à saturation au cours des essais. Nous avons procédé comme au chapitre précédent, nous limitant à des durées de 16 heures dans la glycine à 2,5 g/l, nous avons effectué deux catégories d'expériences qui montrent que la solution dans sa masse est sursaturée par rapport au précipité.

a) Des solutions à teneurs variables en Ca et P ont été étuvées à 40°C.

Pour des concentrations très supérieures à celles observées à la fin de nos expériences (50 ppm Ca^{++} , 23 ppm Σ P contre 10 ppm Ca^{++} et 4 ppm Σ P), la précipitation n'a pas toujours lieu.

Pour des valeurs voisines de celles observées à la fin de nos expériences (20 ppm Ca^{++} et 4 ppm Σ P) la précipitation n'a pas été mise en évidence.

b) La solubilité du précédent précipité a été déterminée dans la glycine bien que les résultats soient peu reproductibles, probablement par suite des difficultés de filtration, on obtient des teneurs en Ca^{++} et Σ P proche de 2 ppm et 3 ppm respectivement.

On peut, de ces deux séries d'expériences, conclure comme au chapitre précédent à la sursaturation de la masse de la solution par rapport au précipité jusqu'à 16 heures. Le fait s'explique par une grande vitesse de dissolution du verre et une vitesse plus faible de croissance du précipité.

IV.2.3.5. Modèle réactionnel

L'ensemble des résultats obtenus amène à proposer un scénario de dissolution (figure 24) dans lequel la formation d'une couche résiduelle est le premier phénomène observé. Rapidement (moins de 15 mn) un précipité phosphaté apparaît à la surface et probablement au sein d'une couche lessivée. D'une expérience à l'autre la variabilité du taux de recouvrement par le précipité se traduit par d'importantes variations du rapport P_{2p}/Si_{2p} .

Le front d'hydratation du verre se propageant, il y a rapidement dissolution quasi totale du verre résiduel. L'enchaînement rapide dans le temps de la libération de Na^+ par échange d'ions et de la mise en solution de la silice explique le caractère non sélectif de la dissolution.

Le caractère très inhabituel de ce phénomène à pH 7,4 suppose une explication.

En milieux basiques, la rupture des liaisons Si - O - Si devenait facile (Paul, 1977). La dissolution des verres est augmentée. On peut suggérer dans nos expériences que le film qui imprègne le précipité crée un confinement suffisant pour que le pH puisse localement s'élever (Thomassin et Touray, 1980).

Une explication plus satisfaisante serait la destruction du "réseau formateur" du verre par nucléation de l'apatite à partir des groupements phosphatiques de ce réseau conduisant à pH 7,4 à une forte solubilisation de la silice.

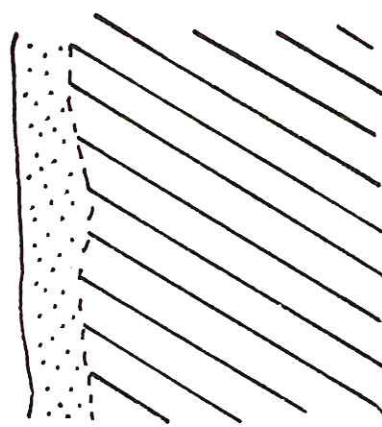
Un tel mécanisme permettrait de comprendre le rôle des radicaux aminés qui pourraient favoriser la nucléation de l'apatite au sein de la couche lessivée et indirectement, favoriser la dissolution du verre, la vitesse de destruction de cette couche devenant rapidement égale à sa vitesse de formation. Un tel processus transposé aux essais "in vivo" souligne le rôle important des composés aminés dans le processus de "digestion" des implants.

Conclusion

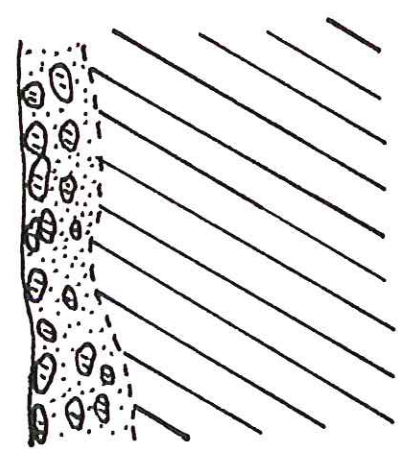
Les essais dans une solution de glycine semblent donc apporter une nouvelle hypothèse au mécanisme de dissolution - précipitation des bioverres.

De plus, ces résultats sont intéressants, la glycine étant un acide aminé très répandu dans l'organisme; le collagène est par exemple formé de 35 % de glycine.

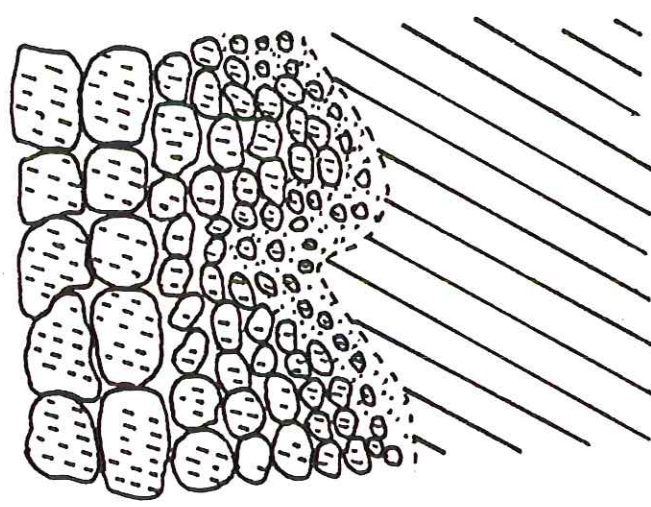
t ~ 1 min.



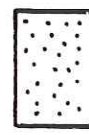
t ~ 10 min.



t ~ 10 h.



verre non modifié



verre lessivé



phosphate

--- front d'hydratation

Figure 24 : Représentation schématique proposée pour les phénomènes de dissolution-précipitation en présence de glycine.

CONCLUSION

C O N C L U S I O N

Afin d'étudier les phénomènes de dissolution - précipitation, il est apparu préférable d'opérer sur des esquilles de verre de surface mesurée plutôt que sur les poudres.

Les conditions d'expériences ont été les mieux déterminées possibles, notamment les rapports surface de verre sur volume de solution.

En milieu fermé, la régulation du pH est une des conditions les plus importantes à respecter. Elle a été réalisée d'une part par utilisation d'une solution tampon (TRIS + HCl) d'autre part à l'aide d'un pH stat.

Une étude empirique de l'influence de la composition de la solution d'attaque a montré que la présence de la fonction amine ou de l'ion ammonium dans la solution accélère beaucoup la dissolution du verre et par conséquent la formation du précipité d'hydroxyapatite. Aucune explication directe n'a pu être proposée, l'hypothèse retenue étant celle d'un rôle catalyseur du "Zwitterion" dans la nucléation de l'hydroxyapatite au sein de la zone lessivée, le phénomène provoquant la destruction et la mise en solution rapide de cette couche.

Les expériences effectuées dans le tampon Tris (chapitre III) nous ont permis d'identifier le précipité formé à la surface du bioverre. Il a été analysé tout d'abord aux RX par la méthode Debye et Scherrer (paragraphe III.2.1.). Nous l'avons identifié comme étant de l'hydroxyapatite. Les échantillons ont également été analysés au M.E.B., ce qui a permis de caractériser la morphologie du précipité de phosphate de calcium (paragraphe III.2.2. fig. 8). Ensuite, nous les avons étudiés par X P S (paragraphe III.3.2.4.). On a constaté que pour certains verres les rapports $P_{2p}/Ca_{2p3/2}$ atteignaient rapidement une valeur voisine de celle obtenue dans le cas d'une apatite naturelle. Les rapports P_{2p}/Si_{2p} (tableau 8a) caractérisant l'importance du précipité, on

note que la précipitation semble débiter entre 1/2 h et 1 h.

Pour les verres B V₅₀ et B V₅₃, à partir des données en solution, nous avons établi un bilan massique (paragraphe III.3.1.) qui montre l'existence d'une couche lessivée d'épaisseur relativement importante. Enfin grâce au "profil" X P S, la présence de la couche lessivée a été confirmée et nous avons pu envisagé un modèle réactionnel (figure 13).

Par l'étude parallèle des dosages en solution et du précipité (méthode X P S), nous avons pu établir un classement des différents verres étudiés (paragraphe III.4.), il s'avère que les verres se dissolvant le plus rapidement et où le précipité de phosphate de calcium se forme le plus facilement sont les verres B V₅₀ et B V₅₃.

Les essais effectués dans des solutions de H₂O, Na Cl et K Cl (paragraphe IV.1.) n'ont pas été concluants les bioverres ne se dissolvant pratiquement pas et ne donnant pas de précipité de phosphate de calcium.

Par contre, les expériences menées dans des solutions de N H₄Cl et NH₄ NO₃ (paragraphe IV.1.) montrent la dissolution du verre et la formation du précipité. On en a conclu le rôle important que pouvait jouer l'ion NH₄⁺ ou la fonction NH₂ du tampon Tris (chapitre III).

Les expériences effectuées dans une solution de glycine (paragraphe IV.2.) sur les verres B V₅₀ et B V₅₃ nous ont permis également d'identifier le précipité que ce soit par la méthode X P S ou par les R X. Il s'agit comme pour les essais menés dans le tampon Tris d'hydroxyapatite.

D'après les données en solution, nous avons pu établir un bilan massique (paragraphe IV.2.3.2., tableau 17) montrant une couche lessivée d'épaisseur négligeable, ceci étant confirmé par l'étude du profil X P S. D'après ces résultats, nous avons pu établir un modèle réactionnel (fig. 24). Un bilan électrique (paragraphe IV.2.3.1.) a été fait tenant compte de la quantité d'ions en solution et la quantité d'HCl versé afin d'avoir un pH stabilisé à 7,4. De plus, on a constaté que la dissolution du verre et l'importance du précipité de phosphate de calcium augmentait pour des valeurs croissantes de concentration en glycine.

Enfin, il est important de noter que lors des expériences effectuées dans le tampon Tris (paragraphe III.2.3.) ou dans la solution de glycine (paragraphe IV.2.3.4.), nous avons une sursaturation de la solution par rapport au

précipité. Ceci s'explique par une grande vitesse de dissolution du verre et une vitesse plus faible de croissance du précipité.

Les expériences que nous avons effectuées dans le tampon Tris confirment l'hypothèse émise par Hench : il se forme au début des essais, une couche importante de verre lessivé essentiellement constituée de silice hydratée. Ultérieurement sur ou dans ce gel de silice se forme un précipité de phosphate de calcium identifiable comme hydroxyapatite dans les expériences d'une durée de 7 jours.

Les essais variés dans une solution de glycine en pH stat conduisent à une conclusion différente.

Dans ce cas, la couche lessivée est moins importante que lors des expériences précédentes dans le tampon Tris. Elle paraît se détruire rapidement par suite de la précipitation de phosphate de calcium qui s'opère en son sein, au moins en partie.

Le rôle favorable d'une couche de silice hydratée propice à une colonisation par les ostéoblastes (hypothèse de Hench), paraît donc difficile à retenir si, dans l'organisme, le comportement du bioverre est du même type que dans les expériences menées en présence de glycine.

A priori, deux autres hypothèses peuvent être formulées, tenant compte de l'antagonisme entre fibroblastes et ostéoblastes.

La première est celle d'une inhibition sélective du développement des fibroblastes par l'une des substances libérées dans le milieu. On s'interrogera à cet égard sur le rôle inhibiteur éventuel de la silice et peut-être des espèces phosphatées.

La seconde est celle d'une accélération sélective du développement des ostéoblastes, soit par le précipité de phosphate de calcium soit par des espèces phosphatées libérées en solution.

Des expériences de culture de tissu devraient permettre assez facilement de confirmer la première hypothèse.

ANNEXES

- ANNEXE 1 -

SPECTROMETRIE DE PHOTOELECTRONS

(Thomassin J.H., 1977)

(Eberhart J.P., 1976)

1. INTRODUCTION

L'interaction de rayonnements de photons avec la matière libère des électrons issus des niveaux atomiques ionisés. A la sortie du matériau irradié, les électrons possèdent une énergie cinétique qui peut être reliée à celle de leur niveau d'origine. Les spectres d'énergie obtenus permettent de caractériser les atomes et de mesurer leurs niveaux d'énergie. On obtient de cette façon des renseignements sur l'état de liaison des atomes dans le matériau. Intéressant tous les niveaux, l'émission des électrons donnera lieu à un spectre beaucoup plus complexe que celui des rayons X qui ne proviennent que des couches profondes.

Au moment de leur émission, les électrons ont, en général, une énergie faible et sont très fortement absorbés par la matière. Ceux qui arrivent à sortir de l'échantillon pour être mesurés ne peuvent donc provenir que d'une pellicule superficielle très mince, la spectrométrie des électrons sera donc une méthode d'analyse des surfaces ou couches très minces superficielles.

Le rayonnement excitateur peut être de nature différente, soit un rayonnement U.V., on parle alors U.P.S. (U.V. photoélectron spectroscopy), les applications essentielles étant l'étude des niveaux de valence car l'énergie $h\nu$ est limitée à 40 eV, soit un rayonnement électronique qui provoque l'émission d'électrons secondaires et d'électrons AUGER. Il s'agit alors de spectrométrie des électrons AUGER, soit un rayonnement X qui provoque l'émission de photoélectrons et d'électrons AUGER, on parle alors de X.P.S. (X ray Photoelectron Spectroscopy) ou E.S.C.A. (Electron Spectroscopy Chemical Analysis).

2. PRINCIPE

L'énergie cinétique maximum de photoélectrons quittant un échantillon est représentée par la relation :

$$E_{\max} = E_0 - W_x - e\phi$$

L'énergie excitative E_0 étant connue, il reste à mesurer l'énergie cinétique $E_{\max}$ pour connaître l'énergie de liaison ; c'est la mesure $E_{\max}$ que réalise le spectromètre de photoelectrons.

E_0 est l'énergie du rayonnement X incident, W_x l'énergie du niveau électronique origine (c'est-à-dire, énergie de liaison d'un électron dans ce niveau), $e\phi$ le travail d'extraction. Cette relation exprime l'énergie des électrons provenant d'une couche superficielle dont l'épaisseur est inférieure à leur libre parcours moyen, λ_m (épaisseur de matière entraînant une atténuation de l'intensité $I/I_0 = I/e = 0,37$). Ceux qui sont émis à une plus grande profondeur perdent une fraction plus ou moins importante de leur énergie par interaction au cours de leur trajet vers la surface.

Le spectre d'énergie des électrons à leur sortie de l'échantillon sera donc dissymétrique et présentera un pic important à $E_{\max}$.

Si on emploie un rayonnement rigoureusement mono-chromatique d'énergie E_0 et si on connaît le travail d'extraction $e\phi$, on atteint directement l'énergie W_x des niveaux électroniques des atomes se trouvant dans la couche de matériau d'épaisseur λ_m .

Pour une énergie de l'ordre du keV, courante avec les photoélectrons, λ_m est de l'ordre de quelques dizaines d'Å. L'énergie des niveaux variant avec l'état de liaison de l'atome, on dispose ainsi d'une méthode qui, outre l'identification des atomes, permet l'étude de leurs liaisons.

3. APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est un spectromètre AEIES 200^B. La figure 25 représente le schéma de montage d'un appareil XPS. Le rayonnement issu d'un tube à rayons X irradie l'échantillon. Les électrons émis sont focalisés par des lentilles électroniques sur la fente d'entrée du spectromètre hémisphérique électrostatique. Les électrons sélectionnés par le spectromètre passent dans la fente de sortie et sont reçus sur un multiplicateur d'électrons de type

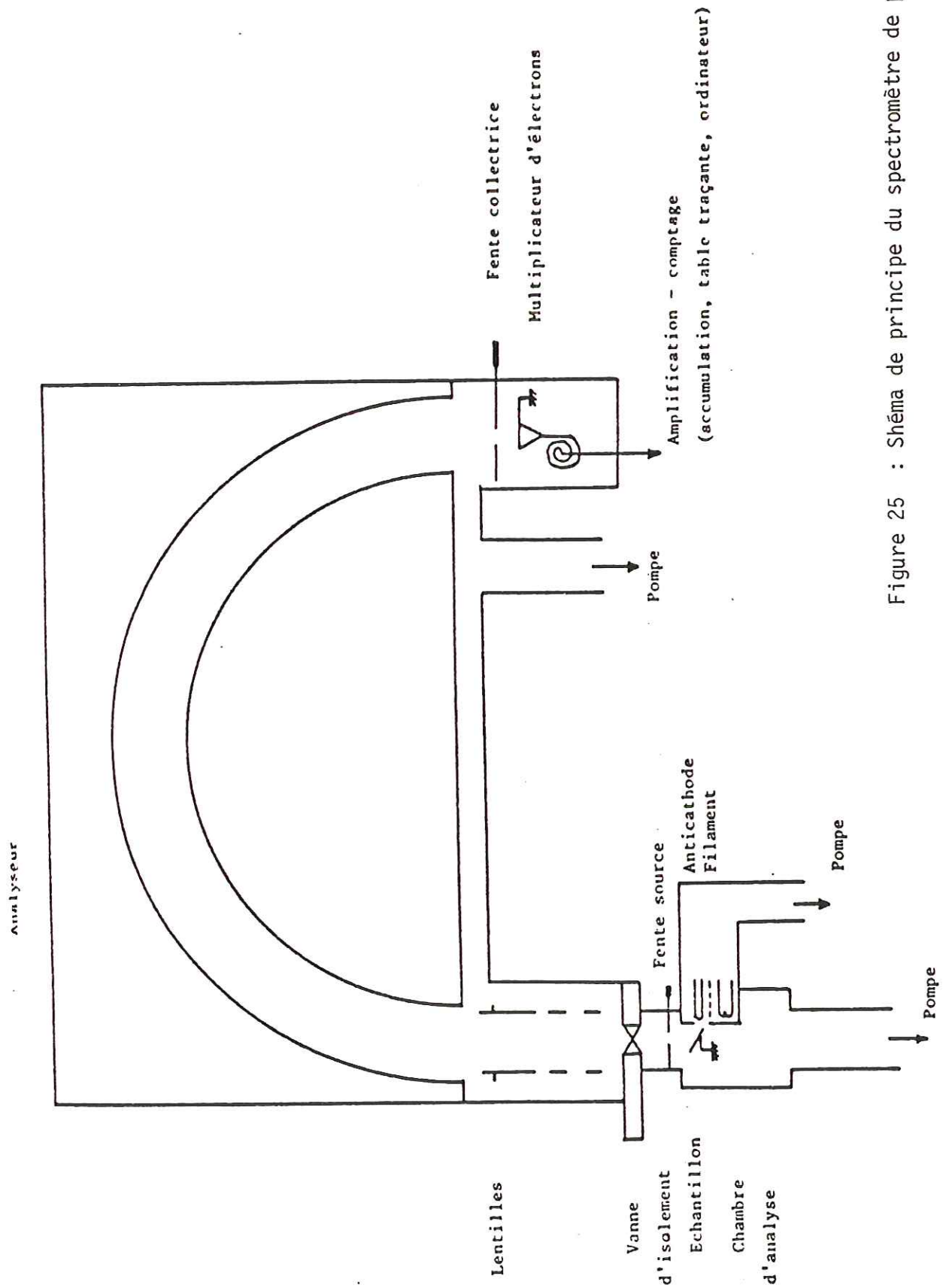


Figure 25 : Shéma de principe du spectromètre de photoélectrons AEI ES 200.

"Channeltron Mullard". Le signal est amplifié, puis enregistré en fonction du champ dispersif du spectromètre pour fournir le spectre $I(E)$ des électrons émis par l'échantillon. On utilise la raie K_{α} émise par une anticathode de magnésium 1253,6 eV.

Nous avons étudié des échantillons solides sous forme d'esquilles qui ont été placées sur un support adhésif conducteur en cuivre, la surface des échantillons étant en moyenne de $1/2 \text{ cm}^2$.

La fonction de l'analyseur est de mesurer le nombre de photoelectrons émis en fonction de leur énergie. Le spectromètre AEI 200 est équipé d'un analyseur électrostatique hémisphérique. Cet analyseur est placé dans une enceinte où la pression doit être inférieure à 10^{-5} torr pour minimiser les interactions entre les électrons et les molécules de gaz résiduels.

Le système de vide a 2 fonctions essentielles : tout d'abord de maintenir la chambre de l'échantillon et l'analyseur à une pression telle que les électrons émis possèdent un libre parcours moyen relativement grand par rapport aux diversions du spectromètre. D'autre part, il doit réduire la pression partielle des gaz (qui sont piégés à l'intérieur) à un niveau tel que la surface de l'échantillon ne soit pas trop contaminée et qu'il n'y ait pas d'interférences avec l'étude de cette surface. Ceci est réalisé par 2 types de pompes : les pompes primaires (pompes à palettes qui permettent d'atteindre un vide de 10^{-2} torr) et les pompes de diffusion, en série avec des pièges à azote liquide qui abaissent la pression jusqu'à 10^{-9} torr.

4. APPLICATION

Généralités

La méthode XPS permet donc une analyse chimique superficielle du solide.

Elle permet une analyse qualitative et quantitative. Le spectre d'électrons se présente sous la forme de pics dont les positions en énergie permettent l'analyse quantitative. La forme des pics, (élargissement, asymétrie), leur dédoublement et les très légères variations en énergie de liaison peuvent être interprétés en relation avec l'environnement et l'état de l'atome. La structure atomique de chaque élément du tableau périodique étant distincte de celle des autres, la mesure des positions d'un ou plusieurs pics permet l'identification rapide d'un élément de l'échantillon.

L'intensité d'un pic XPS est une fonction de la concentration de l'élément concerné dans l'échantillon.

Présentation des relations utilisées lors de l'étude de profils de concentration constants pour l'analyse quantitative

Le nombre de photoélectrons dN par unité de surface provenant d'une couche d'épaisseur dx située à une profondeur x , n'ayant subi aucune diffusion inélastique et comptés effectivement par le spectromètre, peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$\frac{dN}{dx} = \sigma F S C e^{-x/\lambda} \quad (1)$$

F : intensité du flux de photoélectrons X à la profondeur x ,
 C : concentration de l'élément dans le volume,
 σ : section efficace par atome pour la production d'électrons d'énergie cinétique E_c ,
 S : facteur de transmission de l'ensemble de détection.

Le spectromètre AEI ES 200 est utilisé avec le mode de balayage FRR (facteur retardateur constant). Dans ce cas, la transmission de l'analyseur n'est pas constante mais varie linéairement en fonction de l'énergie cinétique de l'électron analysé $S = KE_c$.

Le terme $e^{-x/\lambda}$ représente la fraction d'électrons de libre parcours moyen n'ayant subi aucune interaction inélastique dans la matière. La probabilité d'éjecter un photoélectron dépend de l'angle que font les directions du faisceau X et les électrons éjectés : ce facteur angulaire n'apparaît pas dans l'expression car il se simplifie du fait même de la construction.

Si $x \gg \lambda$, la relation (1) devient :

$$N = \int_{x=0}^{\infty} \frac{dN}{dx} dx = \sigma F S C \lambda \quad (2)$$

Il n'est pas possible à l'aide d'une seule mesure de remonter directement à la concentration car certains facteurs sont inconnus, par exemple, le flux de photons ; d'une façon générale, dans le cas de matériaux homogènes présentant donc un profil de concentration constant, on compare deux intensités N_1 et N_2 de deux pics caractéristiques des éléments recherchés :

$$R = \frac{N_1}{N_2} = \frac{\sigma_1 S_1 C_1 \lambda_1}{\sigma_2 S_2 C_2 \lambda_2} \quad (3)$$

Les sections efficaces et le facteur de transmission sont estimés d'après les valeurs théoriques si bien que le facteur principal limitant reste la valeur exacte du libre parcours moyen : cette difficulté peut être contournée en déterminant une constante

$$\left(\frac{\sigma_1 \lambda_1 S_1}{\sigma_2 \lambda_2 S_2} \right)$$

à partir de l'analyse d'échantillons de composition connue (B. Barbaray, 1976), le rapport S_1/S_2 étant égal à E_{c1}/E_{c2} .

Il est possible de tracer des courbes d'étalonnage théoriques pour deux éléments donnés à partir du rapport des sections efficaces et de l'énergie cinétique des électrons.

Caractérisation par la méthode XPS des verres phosphatiques

Une série de verres dont la teneur en P_2O_5 varie de 3 % à 20 % a été utilisée pour tracer une courbe d'étalonnage fig. 26 qui servira de référence pour la caractérisation des composés susceptibles de se développer à la surface des verres.

Les pics caractéristiques analysés par XPS sont les suivants :

Ca _{2p} 3/2	$E_L = 346,9 \pm 0,2 \text{ ev}$
Si _{2p}	$E_L = 102,3 \pm 0,2 \text{ ev}$
P _{2p}	$E_L = 133,3 \pm 0,2 \text{ ev}$
Na _{2s}	$E_L = 63,7 \pm 0,2 \text{ ev}$
C _{1s}	$E_L = 285,0 \text{ ev (référence)}$
O _{1s}	$E_L \sim 531 \text{ ev}$
N _{1s}	$E_L \sim 400 \text{ ev}$

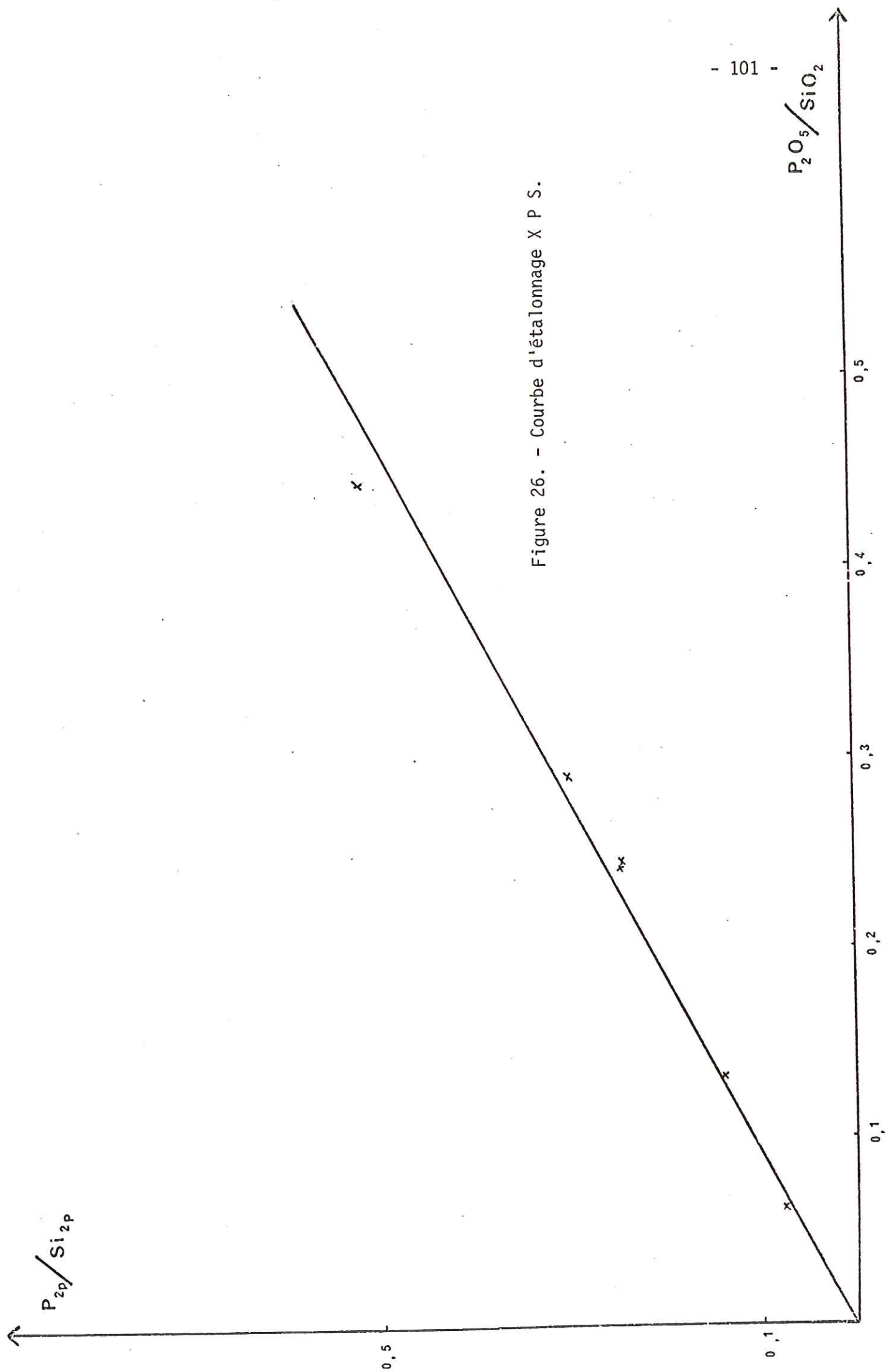


Figure 26. - Courbe d'étalonnage X P S.

- ANNEXE 2 -

MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (M.E.B.)

1. PRINCIPE

Le principe de base du M.E.B. est le même que celui du microanalyseur à sonde électronique. Tous les soins ont été apportés à un système de balayage perfectionné et à la formation des images correspondantes.

L'échantillon balayé par la sonde électronique émet des informations de diverses formes qui sont transformées en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone. Il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran à un moment donné. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage.

L'appareil comprend un système de production formé d'un canon à électrons, une tension d'accélération V_0 de quelques dizaines de keV, un système de condensateurs (2 lentilles en général).

La sonde est déplacée sur l'objet par un système de déflexion classique, alimenté par un générateur à balayage à gamme très large. L'appareil comporte en général 2 oscilloscopes dont le balayage est synchrone avec celui de la préparation.

Pour l'observation visuelle on utilise un écran à grande rémanence, pour la prise de vue on a un écran à faible rémanence à faisceau très fin.

L'échantillon est porté par un platine goniométrique permettant les divers mouvements de translation et de rotation. Les échantillons étudiés avaient une surface de l'ordre du cm^2 . Ils doivent supporter le vide et le bombardement électronique intense, présenter une conductibilité superficielle de l'électricité pour écouler les charges ; les échantillons ont donc été métallisés à l'or. Pour augmenter cette conductivité, nous avons relié l'échantillon au support par de la laque d'argent.

2. DIFFERENTS MODES DE FONCTIONNEMENT PAR REFLEXION

2.1. Emission d'électrons secondaires et rétrodiffusés

Les électrons secondaires ont essentiellement une énergie faible, avec un maximum d'intensité aux environs de 50 eV. Les électrons rétrodiffusés ont essentiellement une énergie élevée, avec un maximum au voisinage de l'énergie incidente. Ces 2 rayonnements sont formés d'électrons ayant subi des pertes d'énergie aléatoires le long de leur trajet entre l'atome émetteur et la sortie de l'objet. Leur énergie ne permet donc pas de caractériser les atomes qui les ont produits. La méthode de formation d'image donnant le plus d'informations sur la topographie d'un échantillon massif avec la meilleure résolution, est celle par émission d'électrons secondaires.

Par suite de la grande profondeur de champ utilisable grâce à la "vision indirecte" dans les cavités, elle donne un effet de relief saisissant avec des corps à topographie tourmentée. C'est l'image par électrons secondaires qui est de loin la plus utilisée en microscopie à balayage. Pour l'interprétation du contraste, il faut cependant se rappeler qu'avec le système de détection courant il y a une certaine proportion d'électrons rétrodiffusés.

L'image par électrons rétrodiffusés peut être utile pour des applications particulières : différencier des zones à composition différente et mettre en évidence par ombrage un relief très faible.

Dans notre cas nous avons utilisé les e^- secondaires.

2.2. Emission de rayons X

L'image est formée à l'aide du rayonnement X caractéristique K_α ou L_α d'un élément choisi, contenu dans l'échantillon ; elle représente donc une carte de répartition de cet élément dans une couche superficielle d'environ 1 μm d'épaisseur.

La sélection du rayonnement a lieu par un spectromètre. Pour détecter la présence d'un élément de façon significative sur une carte de répartition il faut un taux de comptage suffisant.

Dans notre travail nous avons effectué plusieurs cartes de répartition.

Le M.E.B. est un microscope à haute résolution et très grande profondeur de champ. Il est extrêmement précieux pour toute étude de micromorphologie

sur des échantillons massifs dont la seule préparation se réduit à une métallisation.

3. CARACTERISTIQUES DE L'APPAREIL UTILISE

Le M.E.B. utilisé est un M.E.B. Camebax de Cameca.

Sa colonne électronique fonctionne de 1 à 50 kV et comprend essentiellement un canon à filament de tungstène et 3 lentilles électromagnétiques.

Le mouvement objet de base est contenu dans un compartiment placé à la partie inférieure de la colonne électronique ; il peut recevoir 2 échantillons de 26 mm de diamètre et 13mm de hauteur ; il permet 4 mouvements :

translations X, Y et Z ; et inclinaison de -10° à $+55^{\circ}$.

Les spectromètres dispersifs en longueur d'onde sont du type linéaire à focalisation exacte.

Le système de vide automatique est constitué d'une pompe à diffusion, d'un "bafle" à eau et d'une réserve de vide.

Le pouvoir de résolution en réflexion est de $100 \text{ \AA}$ ce qui correspond à un grossissement de 20.000.

- ANNEXE 3 -

PRINCIPE DU pH STAT.

On utilise un pH stat afin de maintenir constant le pH des expériences.

Le système radiomètreur utilisé comprend : un pH mètre PHM 82, un titrateur TTT 80 et une autoburette ABU 13.

La valeur à laquelle le pH doit être stabilisé est affichée sur le titrateur.

Le pH de la solution est mesuré en permanence. Toute variation de pH est compensée par un ajout d'une solution acide ou basique délivrée par l'autoburette. Ceci jusqu'à ce que la valeur du pH se soit stabilisée à la valeur prévue. Le volume de réactif ajouté est affiché sur l'autoburette.

- ANNEXE 4 -

COMPOSITION DU LIQUIDE DE TYRODE

Pour 1 litre d'eau :

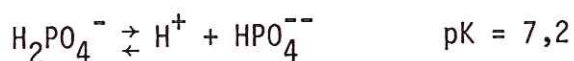
NaCl	8 g
KCl	0,2 g
CaCl ₂	0,2 g
MgCl ₂	0,1 g
NaHCO ₃	1 g

- ANNEXE 5 -

FORMES DU PHOSPHORE EN SOLUTION A pH 7,4

On peut négliger les ions complexes du type CaHPO_4^0 , $\text{CaH}_3(\text{PO}_4)_2^-$, etc... Ainsi que PO_4^{3-} et H_3PO_4 (Environmental Phosphorus Handbook).

On considère seulement H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}



A l'équilibre : $\log \frac{a_{\text{HPO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \text{pH} - 7,2$

d'où $\frac{a_{\text{HPO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = 1,6 \neq \frac{m_{\text{HPO}_4^{2-}}}{m_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}$

En posant $\Sigma p = m_{\text{HPO}_4^{2-}} + m_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ on a

$$\begin{aligned} &\sim 0,4 \Sigma P \text{ sous forme } \text{H}_2\text{PO}_4^- \\ &\sim 0,6 \Sigma P \text{ sous forme } \text{HPO}_4^{2-} \end{aligned}$$

si bien que le nombre de charges négatives associées à ΣP est :

$$0,4 \Sigma P \times 1 + 0,6 \Sigma P \times 2 = 1,6 \Sigma P$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BAUFUME, M. et FOURNIER, P., 1979. - Introduction au bioverre, étude X0621P, Saint-Gobain, Recherches.
- CHARLES, R.J., 1958. - J. Appl. Phys., 11, 1549.
- CHARLOT, J., 1974. - Chimie analytique quantitative. Ed. Masson, Paris.
- BANCROFT, G.M., BROWN, J.M., FYEE, W.S., 1976. - Quantitative X ray photoelectron spectroscopy (ESCA) : studies of Ba^{++} sorption on calcite. Chem. Geol., 19, 131-144.
- BROWN, J., 1973. - Environmental phosphorous handbook, 203-239. Ed. Griffith, New York.
- DOUGLAS, R.W., ISARD, J.O., 1949. - Action of water and sulfur dioxide on glass surfaces. Journ. of Soc. of glass Tect., 33, 289-335.
- EVANS, E.D., 1973. - Amorphous intermediates in the formation of biological apatites. Colloques internationaux C.N.R.S. physicochimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique. ed. C.N.R.S. Paris.
- EBERHART, J.-P., 1976. - Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides. Ed. Doin, Paris.
- HENCH, L.L., 1971. - Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. J. Biomed. Mat. Res. Symposium, n°2 (part 1) 117-141.
- HENCH, L.L., 1975. - Characterization of glass corrosion and durability. Journ. of non crystalline solids, 19, 27-39.

- HENCH, L.L., OGINO MAKATO, OKUCHI FUMIO, 1980. - Compositional dependance of the formation of calcium phosphate films on bioglass. Journ. of biomedical materials research, 14, 55-64.
- HOLLAND, L., 1966. - The properties of glass surface. Ed. Chapman et Hall, 1-15.
- MacKENZIE, J.D., 1960. - Modern aspects of the vitrous state I, 1-10. Ed. Butter Worths, London.
- MONTEL, G., 1973. - Conceptions actuelles sur la structure et la constitution des apatites synthétiques comparables aux apatites biologiques. Colloques internationaux C.N.R.S., physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique. Ed. C.N.R.S. Paris.
- PAUL, A., 1977. - Chemical durability of glasses, a thermodynamic approach. Journ. of materials science, 12, 2246-2266.
- STUMM, W. et MORGAN, J., 1970. - Aquatic chemistry on introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 394-397, Ed. Willey interscience, New York.
- SCHOLTZE, H. HELMREICH, D., BAKARD-JIEV, I.(1975). - Glass Tech. Ber. 48, 237.
- THOMASSIN, J-H., 1977. - Apport de la spectrométrie photoelectrons (X P S) à la cinétique géochimique. Etude de la dissolution de quelques silicates magnésiens (forstérite, talc, chrysotile). Thèse 3ème cycle, Orléans.
- THOMASSIN, J-H. et TOURAY, J-C. (1979). - Etude des premiers stades d'interaction eau-verre basaltique : données de la spectrométrie de photoelectrons (X P S) et de la microscopie électronique à balayage. Bull. Minér. 102, 594-599.
- TOURAY, J-C., THOMASSIN, J-H., BAILLIF, P., CHAMPOMIER, F., NAUDIN, F., 1980. - Interaction eau-verre, comportement des traces d'aluminium. Journ. of non crystalline solids 38 et 39, 643-648.
- TOURAY, J-C. THOMASSIN, J-H. BAILLIF, P., SCHERRER, S., NAUDIN, F., FOURNIER, P., CHAMPOMIER, F., 1981. - Analyse des profils d'altération de

verre en milieu aqueux : utilisation conjointe des techniques
S.I.M.S. et E.S.C.A., Verre refract. 35, n°1, 80-83.

WESTMAN, R., 1960. - Modern aspects of the vitrous state.I. , 63-91.
Ed. Butter Worths. London.

YARIU, S. CROSS, J., 1979. - Geochemistry of colloid systems, 266-270.
Ed. Springer-Verlag. Berlin.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

	page
<u>Fig. 1</u> - Différentes formes de la silice dissoute à 25°C en fonction du pH (aquatic chemistry, Werner Stumm, James J. Morgan, 1970)	4
<u>Fig. 2</u> - Cinétique de libération du calcium (expérience sur poudre).	13
<u>Fig. 3</u> - Mesure du pH en fonction de la concentration en SiO ₂ de la solution (essais sur poudre).	16
<u>Fig. 4</u> - Rapports XPS (P _{2p} /Ca _{2p3/2} obtenus après altération des verres dans le liquide de Tyrode, dans l'eau pure et dans les solutions NaCl KL ₂ en fonction du temps. - courbe A : précipitation d'un phosphate de calcium ; - courbe B : formation d'une couche résiduelle riche en silice ; - courbe C : altération du verre BC.	20
<u>Fig. 5</u> - Corrélation entre les rapports XPS P _{2p} /Ca _{2p3/2} et P _{2p} /Si _{2p} .	22
<u>Fig. 6</u> - Profils SIMS du phosphore et du silicium obtenus sur le verre BV ₅₀ altéré 4 h. dans l'eau pure.	24
<u>Fig. 7</u> - Profils SIMS du calcium et du sodium.	25
<u>Fig. 8a</u> - Clichés MEB obtenus sur les verres BV ₅₀ après dissolution dans le tampon Tris.	37
<u>Fig. 8b</u> - Clichés MEB obtenus sur les verres BV ₅₀ , BV ₄₅ et BV ₅₉ après dissolution dans le tampon Tris.	39
<u>Fig. 9</u> - Cinétique de libération de la silice pour les essais dans le Tris.	50
<u>Fig. 10a</u> - Cinétique de libération de Na ⁺ pour les essais dans le Tris. (verre BV ₅₀ , BV ₄₅ , BV ₅₉ , BV ₃₇).	51
<u>Fig. 10b</u> - Cinétique de libération de Na ⁺ pour les essais dans le Tris (verres BV ₅₃ , BV ₆₄ , BV ₅₆).	52
<u>Fig. 11a</u> - Cinétique de libération du Ca ⁺⁺ pour les essais dans le Tris (verres BV ₅₀ , BV ₃₇ , BV ₄₅ , BV ₅₉).	53

- Fig. 11b - Cinétique de libération du Ca^{++} pour les essais dans le Tris (verres BV₅₃, BV₆₄, BV₅₆). 54
- Fig. 12 - Cinétique des rapports XPS $\text{P}_{2p}/\text{Ca}_{2p3/2}$. (Essais dans le Tris). 56
- Fig. 13 - Représentation schématique d'un modèle réactionnel de dissolution-précipitation dans le tampon Tris. 59
- Fig. 14 - Equilibre électrique calculé à partir des dosages en solution et de la quantité d'HCl ajoutée (essais dans la glycine). 74
- Fig. 15 - Relation entre la quantité de SiO_2 calculé à partir du Na^+ en solution et la quantité de SiO_2 en solution (essais dans la glycine). 77
- Fig. 16 - Relation entre la concentration en glycine et la quantité d'HCl consommée au bout de 16 heures. 79
- Fig. 17 - Quantité de H^+ consommée en fonction du temps pour une concentration de glycine de 2,5 g/l. 80
- Fig. 18 - Quantité de Na^+ en solution en fonction du temps, relation quadratique (essais dans une solution de glycine). 81
- Fig. 19 - Cinétique de libération de Na^+ (essais dans la glycine). 83
- Fig. 20 - Cinétique de libération de SiO_2 (essais dans la glycine). 84
- Fig. 21 - Cinétique de libération de Ca^{++} (en présence de glycine). 85
- Fig. 22 - Cinétique de libération de ΣP (en présence de glycine). 86
- Fig. 23 - Rapports des intensités des pics XPS $\text{P}_{2p}/\text{Ca}_{2p3/2}$ et $\text{P}_{2p}/\text{Si}_{2p}$ (fig. 23a et 23b) en fonction du temps pour les essais dans une solution de glycine de 2,5 g/l ; la droite en pointillés correspond au rapport $\text{P}_{2p}/\text{Ca}_{2p3/2}$ obtenu sur une fluorapatite naturelle (Durango, Mexique) (dans la glycine). 87 & 88

- Fig. 24 - Représentation schématique proposée pour les phénomènes de dissolution-précipitation à différentes échéances en présence de glycine. 91
- Fig. 25 - Schéma de principe du spectromètre de photoélectrons AEI ES 200. 97
- Fig. 26 - Courbe d'étalonnage XPS. 101

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

	page
Tableau 1 : Composition pondérale (pourcentage d'oxydes) des verres étudiés.	11
Tableaux 2, 3, 4 : Résultats de l'analyse des solutions donnés en ppm.	14
Tableau 5a : Données de l'analyse XPS obtenues sur le verre BV ₅₀ .	18
Tableau 5b : Données de l'analyse XPS pour les verres BV ₄ , BV ₅ et BC.	19
Tableau 6 : Volumes de solution en cm ³ pour les différentes expériences dans le tampon Tris.	31
Tableau 7a : Données du Fichier ASTM (valeurs des distances inter-réticulaires de Å) et intensité des raies I/I ₁ de l'hydroxyapatite, fluorapatite, britholite et monazite.	33
Tableau 7b : Valeurs des distances inter réticulaires (d) données en Å obtenues par la méthode Debye et Scherrer pour les différents essais dans le Tris et dans la glycine. Les d(Å) sont donnés par ordre des rapports d'intensité (I/I ₁) correspondants décroissants.	34
Tableau 8a : Variation du rapport XPS P _{2p} /Si _{2p} en fonction du temps de réaction en présence du tampon Tris.	40
Tableau 8b : Variation des rapports XPS P _{2p} /Ca _{2p} 3/2 en fonction du temps dans le Tris.	41
Tableau 8c : Cinétique des rapports XPS P _{2p} /Si _{2p} dans le Tris.	42
Tableau 9a : Données en µmoles/cm ² des teneurs en Na ⁺ de la solution Tris après corrosion des différents verres.	43
Tableau 9b : Données en µmoles/cm ² des teneurs en Ca ⁺⁺ de la solution Tris après corrosion des différents verres.	44
Tableau 9c : Données en solution de SiO ₂ après attaque des différents verres dans le Tris.	45

Tableau 10 : Bilan massique en μg calculé à partir des dosages en solution.	
Colonne 1 : Na^+ solution	
Colonne 2 : masse de verre correspondante	
Colonne 3 : SiO_2 calculée à partir de Na^+ en solution	
Colonne 4 : SiO_2 en solution	
Colonne 5 : Ca^{++} calculé à partir de Na^+ en solution	
Colonne 6 : Ca^{++} en solution	
Colonne 7 : Différence entre Ca^{++} calculé et Ca^{++} en solution	
Colonne 8 : ΣP calculé à partir de Na^+ en solution	
Colonne 9 : ΣP en solution.	47
Tableau 11 : Rapport des intensités des pics XPS obtenus sur les surfaces nouvelles après abrasion pour le verre BV_{50} dans le tampon Tris à l'échéance 16 h.	
La surface n° 1 a été obtenue après grattage de la couche superficielle, les autres surfaces ont été obtenues après abrasion sur un polissoir au carbure de silicium.	48
Tableau 12 : Essai de précipitation d'hydroxyapatite dans le tampon Tris après une durée de 16 h, à partir d'une solution de CaCl_2 et de Na_2HPO_4 . Données en solution en ppm à $t = 0$ et à $t = 16$ h après filtration.	57
Tableau 13 : Rapports XPS $\text{P}_{2p}/\text{Si}_{2p}$ des différents verres après 16 h de corrosion dans le Tris. Données en solutions correspondantes de SiO_2 et Na^+ . Les astérisques indiquent la présence du précipité.	63
Tableau 14 : Rapport des intensités des pics XPS et dosage des solutions après réaction d'une durée de 16 h dans divers milieux.	67
Tableau 15 : Conditions expérimentales et dosage des éléments en solution pour différentes durées à une concentration de 2,5 g/l de glycine et pour différentes concentrations de glycine à une échéance de 16 h.	71
Tableau 16 : Rapports des intensités des pics XPS obtenus sur les surfaces nouvelles après abrasion pour le verre BV_{50} 2,5 g/l et 0,25 g/l 16 heures, et le verre BV_{53} 2,5 g/l, 16 heures. La surface n° 1 a été obtenue après grattage de la couche superficielle, les autres surfaces ont été obtenues après abrasion sur un polissoir au carbure de silicium. La couche superficielle est plus importante pour le verre BV_{53} .	72

Tableau 17 : Bilan massique pour les essais effectués dans la glycine, établi de la même manière que le tableau 10. Les astérisques indiquent l'importance du précipité.

RESUME

Les phénomènes de dissolution-précipitation des bioverres du système ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$) ont été étudiés préférentiellement sur des esquilles, dans des conditions biologiques simulées ($\text{pH} \simeq 7,4$, température $\simeq 40^\circ\text{C}$, milieu : tampon Tris ou glycine), les rapports surface de verre sur volume de solution étant constants.

Pour les expériences effectuées dans le tampon Tris, nous avons mis en évidence pour certains verres un précipité (XPS) d'hydroxyapatite (RX) et une couche d'épaisseur importante de verre lessivé (XPS). La cinétique de libération de la silice est pratiquement linéaire en fonction du temps, celles de la libération du Ca^{++} et du Na^+ sont linéaires en $\sqrt{t}$, la cinétique de libération de ces éléments étant contrôlée par diffusion à travers une couche de verre lessivé.

Pour les essais menés dans une solution de glycine, on observe également un précipité d'hydroxyapatite mais dans ce cas, l'épaisseur de la couche de verre lessivé est négligeable. Elle semble se détruire au fur et à mesure de la formation du précipité ; l'importance d'une telle couche pour la précipitation de l'hydroxyapatite (hypothèse de L.L. Hench) paraît dans ce cas limitée.

Par ailleurs, la présence de l'ion ammonium ou d'une fonction amine dans la solution d'attaque accélère la dissolution du verre et par conséquent la nucléation du précipité.

En conclusion, qu'il s'agisse des expériences effectuées dans le tampon Tris ou dans une solution de glycine, le Ca^{++} et le ΣP en solution augmentent en fonction du temps malgré la formation du précipité de phosphate de calcium ; le phénomène de précipitation semble donc plus lent que le phénomène de dissolution du verre.

MOTS CLES :

- Bioverre
- Dissolution
- Apatite
- Amine