

Physique/Solides, fluides : structure

Élaboration et caractérisation d'un biomatériau à base de phosphates de calcium

Foued Ben Ayed^{a,b,*}, Jamel Bouaziz^a

^a Laboratoire de chimie industrielle, École nationale d'ingénieurs de Sfax, BP W, 3038 Sfax, Tunisie

^b Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Sfax, BP 805, 3018 Sfax, Tunisie

Reçu le 18 juillet 2006 ; accepté après révision le 19 octobre 2006

Disponible sur Internet le 29 novembre 2006

Présenté par Jacques Villain

Résumé

Le composite phosphate tricalcique–fluorapatite présente une bonne aptitude au frittage à 1300 °C. Ainsi, des taux de densification de 90% ont pu être atteints pour 33,16% de fluorapatite. À 1300 °C, l'augmentation de la teneur de la fluorapatite dans le composite favorise la formation de la phase α du phosphate tricalcique. L'analyse par résonance magnétique nucléaire du solide ³¹P illustre la présence de trois types de sites tétraédriques pour le phosphate tricalcique, alors que la fluorapatite ne possède qu'un seul type de sites. Aux températures supérieures à 1300 °C, la densification est entravée par le grossissement exagéré des grains et la formation de larges pores. **Pour citer cet article :** F. Ben Ayed, J. Bouaziz, C. R. Physique 8 (2007).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Elaboration and characterisation of calcium phosphate biomaterial. The tricalcium phosphate–fluorapatite composite has a good aptitude to sintering at 1300 °C, so a densification rate of about 90% was reached with 33.16 wt% of fluorapatite. At 1300 °C, the increase of the content of fluorapatite in the composite favours the formation of the α tricalcium phosphate phase. The ³¹P MAS-NMR analysis reveals the presence of three tetrahedral P sites for the tricalcium phosphate, whereas the fluorapatite possesses only one. At temperatures higher than 1300 °C, the densification is hindered by grain growth and the formation of large pores. **To cite this article:** F. Ben Ayed, J. Bouaziz, C. R. Physique 8 (2007).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Phosphate tricalcique ; Fluorapatite, composite ; Frittage ; Densification ; Microstructure ; RMN-MAS ³¹P

Keywords : Tricalcium phosphate; Fluorapatite; Composite; Sintering; Densification; Microstructure; ³¹P MAS-NMR

* Auteur correspondant.

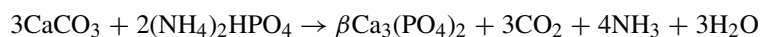
Adresse e-mail : benayedfoued@yahoo.fr (F. Ben Ayed).

1. Introduction

Le succès d'un matériau destiné à une application médicale dépend d'un grand nombre de paramètres. Le matériau doit être compatible avec les tissus. Il ne doit pas non plus être considéré comme une source persistante d'inflammation, par exemple en rejetant dans l'organisme des produits de corrosion ou de dégradation. Parmi les biomatériaux, les phosphates de calcium, et notamment le phosphate tricalcique $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ (Ptc), l'hydroxyapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (Hap) et la fluorapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ (Fap), sont les phases minérales les plus proches des tissus calcifiés [1–24]. Leur intérêt résulte de leur biocompatibilité et de leur possibilité de biodégradabilité [4,25, 26]. La vitesse de biodégradation du phosphate de calcium dépend, non seulement de sa composition, mais aussi de la surface de contact avec les tissus, de la porosité et du taux de cristallinité [7,27]. Le Ptc et l'Hap sont utilisés comme biocéramiques de revêtements à la surface de tiges fémorales de cupules acétabulaires [4–7,27]. Le défaut de ces deux apatites est observé aux températures supérieures à 1200 °C. En effet, l'Hap se décompose en Ptc et en phosphate tétracalcique [10]; en revanche, la Fap est stable à haute température [11,14,24]. De plus, l'os humain contient 1% en masse de fluor [28]. C'est dans ce contexte que nous proposons d'étudier le frittage d'un composite à base du Ptc et de la Fap à différents pourcentages massiques de fluor dans le composite (0,5, 0,75, 1, 1,25 et 1,5% respectivement en Fap : 13,26, 19,9, 26,52, 33,16 et 40%). Notre objectif est donc d'élaborer des biomatériaux denses et de déterminer les paramètres de densification du composite dans une large gamme de températures (1100–1400 °C).

2. Protocole et technique expérimentale

Le Ptc a été synthétisé par réaction à l'état solide [29], suivant la réaction :



La méthode adoptée pour la synthèse de la Fap est la voie humide [11]. Le schéma réactionnel se présente comme suit :



Après broyage et homogénéisation des deux poudres dans un mortier en agate, les échantillons ont été mis en forme par pressage uniaxial (150 MPa) sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et 4 mm environ d'épaisseur. La densification des échantillons a été réalisée à des températures comprises entre 1100 et 1400 °C pendant une heure. La vitesse de montée en température est de 10 °C/min. Les densités apparentes ont été obtenues par pesée et mesure directe des dimensions des pastilles, avant et après traitement thermique. Le taux de densification est donné par le rapport de la densité mesurée sur la densité théorique calculé du Ptc et de la Fap en fonction du pourcentage utilisé. L'incertitude de la mesure sur la valeur du taux de densification est d'environ 1%.

Les échantillons avant et après frittage ont été analysés par diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire (RMN-MAS) du phosphore et par microscopie électronique à balayage.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre à poudre Seifert XRD 3000 TT. Le rayonnement X utilisé est produit par une anticathode de cuivre, dont la longueur d'onde est celle de la raie K_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

La microstructure des échantillons a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB), à l'aide d'un appareil Philips XL 30. Afin d'assurer une bonne conduction électronique, les échantillons ont été métallisés à l'or.

Le dilatomètre utilisé est un appareil de type Adamel DI 24. Le chauffage est effectué à 10 °C/min sur des échantillons pressés à 150 MPa.

L'appareil utilisé pour l'analyse thermique différentielle est de type Setaram DTA-TG 92. Le chauffage a été réalisé avec une vitesse de 10 °C/min.

Le phosphore (^{31}P) des phosphates de calcium a été caractérisé par RMN-MAS du solide à l'aide d'un appareil Bruker 300WB. La référence utilisée est l'acide phosphorique. Les conditions d'acquisition sont : fréquence de l'ordre de 121,5 MHz et champ environ de 7,04 T.

3. Résultats

3.1. Frittage du composite Ptc–Fap

L'évolution du retrait linéaire d'un composite de proportion fixe de Fap (26,52%) en fonction de la température a été suivie. La courbe obtenue (Fig. 1a) montre qu'après une légère dilatation, un retrait linéaire se produit à partir de 1080 °C. La Fig. 1b, relative au Ptc pur, montre que le retrait linéaire se produit à partir de 1050 °C et se poursuit jusqu'à 1300 °C, alors que, sur la courbe concernant la Fap seule, le retrait linéaire se produit à partir de 715 °C (Fig. 1c). On constate que l'ajout de 26,52% de Fap entraîne une augmentation de la température de début de frittage du Ptc pur de l'ordre de 30 °C.

La courbe d'analyse thermique différentielle du Ptc comporte deux pics endothermiques (Fig. 2a) : le premier se situe vers 1285 °C et correspond à la première transformation allotropique du Ptc (β en α). Le second, apparaissant à 1475 °C, correspond à la deuxième transformation allotropique du Ptc (α en α'). La courbe d'analyse thermique différentielle de la Fap comporte deux pics endothermiques (Fig. 2b) : le premier se situe vers 90 °C et correspond au départ de l'eau d'hydratation. Le second, qui apparaît à 1180 °C, est probablement dû à la formation d'une phase liquide relative à un eutectique formé entre la fluorine (CaF_2) et la Fap [11,14]. Dans notre cas, la fluorine est présente dans la poudre comme sous produit de la réaction de synthèse de la Fap [11,14].

Le frittage du composite à différents pourcentages est étudié en fonction de la température. La durée de frittage est fixée à une heure à la température maximale. Les taux de densification et les densités relatives des différents échantillons sont consignés dans le Tableau 1.

À la lecture des résultats obtenus, on constate que :

- les taux de densification du composite Ptc–Fap sont faibles pour des teneurs en Fap inférieures ou égales à 13,26% et pour les basses températures (1100 et 1150 °C) ;

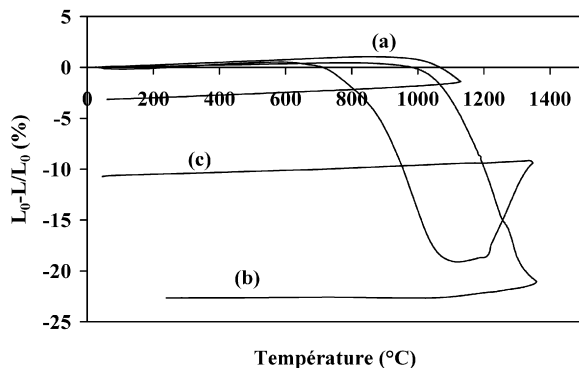


Fig. 1. Courbe de retrait linéaire (a) du composite Ptc –26,52% Fap ; (b) du Ptc pur ; (c) de la Fap pure.

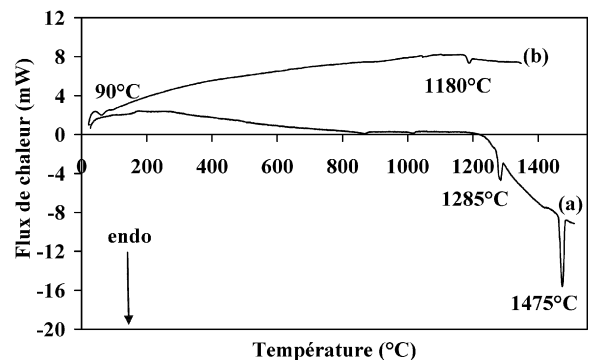


Fig. 2. Thermogrammes d'analyse thermique différentielle : (a) du Ptc ; (b) de la Fap.

Tableau 1

Évolution de la densité relative et du taux de densification du composite Ptc–Fap, fritté pendant 1 h, en fonction de la température et en fonction du pourcentage massique de la Fap (temps de palier : 1 h)

T (°C)	Densité relative/Taux de densification (%)									
1100	2,10	68,1	2,14	69,2	2,17	70,0	2,18	70,1	1,70	54,5
1150	2,26	73,2	2,44	78,8	2,42	78,0	2,30	73,9	2,14	68,6
1200	2,47	80,1	2,50	80,8	2,57	82,8	2,57	80,4	2,32	74,4
1250	2,48	80,4	2,54	82,1	2,68	86,4	2,68	86,2	2,37	76,0
1300	2,50	81,0	2,55	82,4	2,70	87,1	2,80	90,0	2,57	82,4
% massique de la Fap	13,26		19,90		26,52		33,16		40,00	
Densité théorique	3,086		3,094		3,102		3,110		3,118	

- pour obtenir des taux de densification appréciables (90%), il est nécessaire de réaliser le frittage à une température égale à 1300 °C et d'utiliser un pourcentage de 33,16% de Fap ;
- avec 40% en Fap, le taux de densification chute d'une façon significative.

À 1400 °C, les compacts sont collés à la nacelle et, à cette température, il est impossible de déterminer leur densité.

3.2. Caractérisation des échantillons frittés

Après frittage, les échantillons ont été soumis à différentes techniques de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X, la RMN-MAS du phosphore et la microscopie électronique à balayage.

À 1300 °C, les analyses par diffraction des rayons X d'un échantillon du Ptc fritté seul pendant une heure (0% Fap) montrent seulement la présence du β Ptc (fiche JCPDS n° 9-169) (Tableau 2). L'analyse radiocristallographique d'un échantillon de Fap fritté seul (100% Fap) dans les mêmes conditions que le Ptc ne révèle aucune évolution structurale avec la température. En effet, on observe que les pics caractéristiques de la Fap (fiche JCPDS n° 15-876) (Tableau 2). Pour un composite contenant 40% Fap, le spectre des rayons X illustre la présence du β Ptc et de la Fap, ainsi que des traces de la phase α du Ptc (fiche JCPDS n° 9-348) (Tableau 2).

Au-dessous de 1300 °C, l'analyse radiocristallographique ne révèle aucune évolution structurale avec la température. Toutes les raies des diffractogrammes collectés pour des échantillons frittés pendant 1 h en présence de 26,52% Fap sont relatives au β Ptc et à la Fap (Tableau 3). Au-dessus de 1300 °C, le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon fritté dans les mêmes conditions de temps et de teneur en Fap montre, en plus du β Ptc et de la Fap, la présence de la nouvelle phase α du Ptc (Tableau 3).

Sur le spectre RMN-MAS du solide ^{31}P du Ptc pur (Fig. 3a) apparaît un pic intense vers 0,16 ppm, un épaulement vers 1,19 ppm et un autre pic moins intense vers 4,70 ppm, qui sont attribués aux phosphores de trois types de sites tétraédriques Q^1 .

Des échantillons contenant 26,52% de Fap et traités à des températures différentes (1100, 1200, 1300 et 1400 °C) possèdent pratiquement la même structure. En effet, l'allure des spectres est conservée (Figs. 3b₁, 3b₂, 3b₃, 3b₄) ; on observe des pics vers 0,16, 1,19 et 4,70 ppm, qui sont relatifs au phosphore du Ptc, alors que le pic vers 2,80 ppm est relatif au phosphore de type tétraédrique (Q^1) de la Fap.

L'étude du frittage à 1300 °C des composites Ptc–Fap en fonction du pourcentage de Fap (0 ; 19,9 et 40%) montre que l'allure des spectres RMN-MAS est presque conservée (Figs. 3c, 3d₁, 3d₂). On observe les mêmes pics relatifs au

Tableau 2

Diffractogramme des rayons X du composite Ptc–Fap fritté à 1300 °C pendant 1 h et en présence de variables teneurs en Fap

1300 °C, 0% Fap					1300 °C, 40% Fap					1300 °C, 100% Fap					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{hkl}</i>	<i>I/I₀</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>		<i>d_{hkl}</i>	<i>I/I₀</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{hkl}</i>	<i>I/I₀</i>
0	2	10	2,867	100	0	2	10	(β)	2,871	93					
2	2	0	2,597	71	2	2	0	(β)	2,601	55					
2	1	4	3,192	63	2	1	4	(β)	3,195	48					
1	0	10	3,424	35				$\beta + F$	3,434	57	0	0	2	3,450	33
1	1	0	5,176	31	1	1	0	(β)	5,196	35					
1	2	8	2,746	28	1	2	8	(β)	2,751	25					
2	0	20	1,723	26	2	0	20	(β)	1,719	20					
1	0	4	6,434	24	1	0	4	(β)	6,458	32					
					2	1	1	(F)	2,796	100	2	1	1	2,811	100
					3	0	0	(F)	2,700	64	3	0	0	2,712	46
					2	1	3	(F)	1,835	34	2	1	3	1,840	30
					1	1	2	(F)	2,769	46	1	1	2	2,770	26
					2	1	0	(F)	3,060	25	2	1	0	3,076	21
					2	0	2	(F)	2,620	36	2	0	2	2,630	19
					0	3	4	(α)	2,901	26					
					0	3	1	(α)	7,284	24					
					1	3	2	(α)	3,860	21					
					2	6	1	(α)	3,676	15					

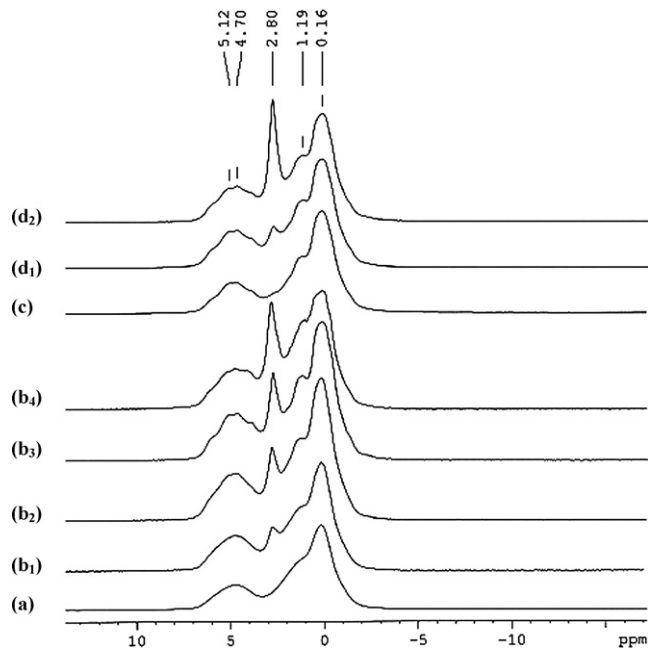
F : Fap ; α : α Ptc ; β : β Ptc.

Tableau 3

Diffractogramme des rayons X du composite Ptc –26,52% Fap fritté pendant une heure à différentes températures

1100 °C, 26,52% Fap						1400 °C, 26,52% Fap					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>		<i>d_{hkl}</i>	<i>I/I₀</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>		<i>d_{hkl}</i>	<i>I/I₀</i>
0	2	10	(β)	2,850	100	0	2	10	(β)	2,864	100
2	2	0	(β)	2,582	66				F + β	3,424	57
2	1	4	(β)	3,167	57	2	2	0	(β)	2,597	55
2	1	1	(F)	2,776	56	2	1	4	(β)	3,184	52
3	0	0	(F)	2,680	38	2	1	1	(F)	2,788	49
0	0	2	(F)	3,400	36				α + β	1,723	41
1	1	2	(F)	2,752	28	3	0	0	(F)	2,692	32
4	0	10	(β)	1,926	28	0	3	4	(α)	2,895	31
1	1	0	(β)	5,113	25	1	0	4	(β)	6,411	26
1	2	8	(β)	2,730	24	1	2	8	(β)	2,742	24
2	0	20	(β)	1,720	23	2	0	2	(F)	2,604	24
1	0	4	(β)	6,320	23	1	1	2	(F)	2,744	23
2	1	3	(F)	2,752	13	0	3	1	(α)	7,190	20
2	1	0	(F)	3,035	13	1	3	2	(α)	3,850	19
2	0	2	(F)	2,648	9	2	2	2	(F)	3,847	19
1	0	2	(F)	3,184	9	2̄	6	1	(α)	3,661	17

F : Fap; α : α Ptc; β : β Ptc.

Fig. 3. Spectre RMN-MAS solide du ^{31}P : (a) de la poudre du Ptc; (b) du composite Ptc – 26,52% Fap fritté à : (b₁) 1100 °C, (b₂) 1200 °C, (b₃) 1300 °C, (b₄) 1400 °C; (c) du Ptc pur fritté à 1300 °C; (d) du composite Ptc–Fap fritté à 1300 °C en présence de : (d₁) 19,9% Fap, (d₂) 40% Fap.

phosphore du Ptc et de la Fap, à la différence près que l'intensité du pic relatif au phosphore de Fap augmente avec le pourcentage de la Fap (Figs. 3d₁ et 3d₂). Ce résultat logique est expliqué par l'augmentation de la concentration de la Fap dans le composite.

Par ailleurs, des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées. On constate que, pour un composite contenant 26,52% Fap et fritté à 1100 °C, la microstructure est poreuse (Fig. 4a). L'augmentation de la température (1200 °C) entraîne un grossissement modéré des grains (Fig. 4b). À 1300 °C, on remarque une réduction partielle de la porosité et la présence de quelques pores fermés (Fig. 4c). À des températures supérieures à 1300 °C, on observe deux types de microstructures, l'une caractérisée par la formation de larges pores dus au départ des produits

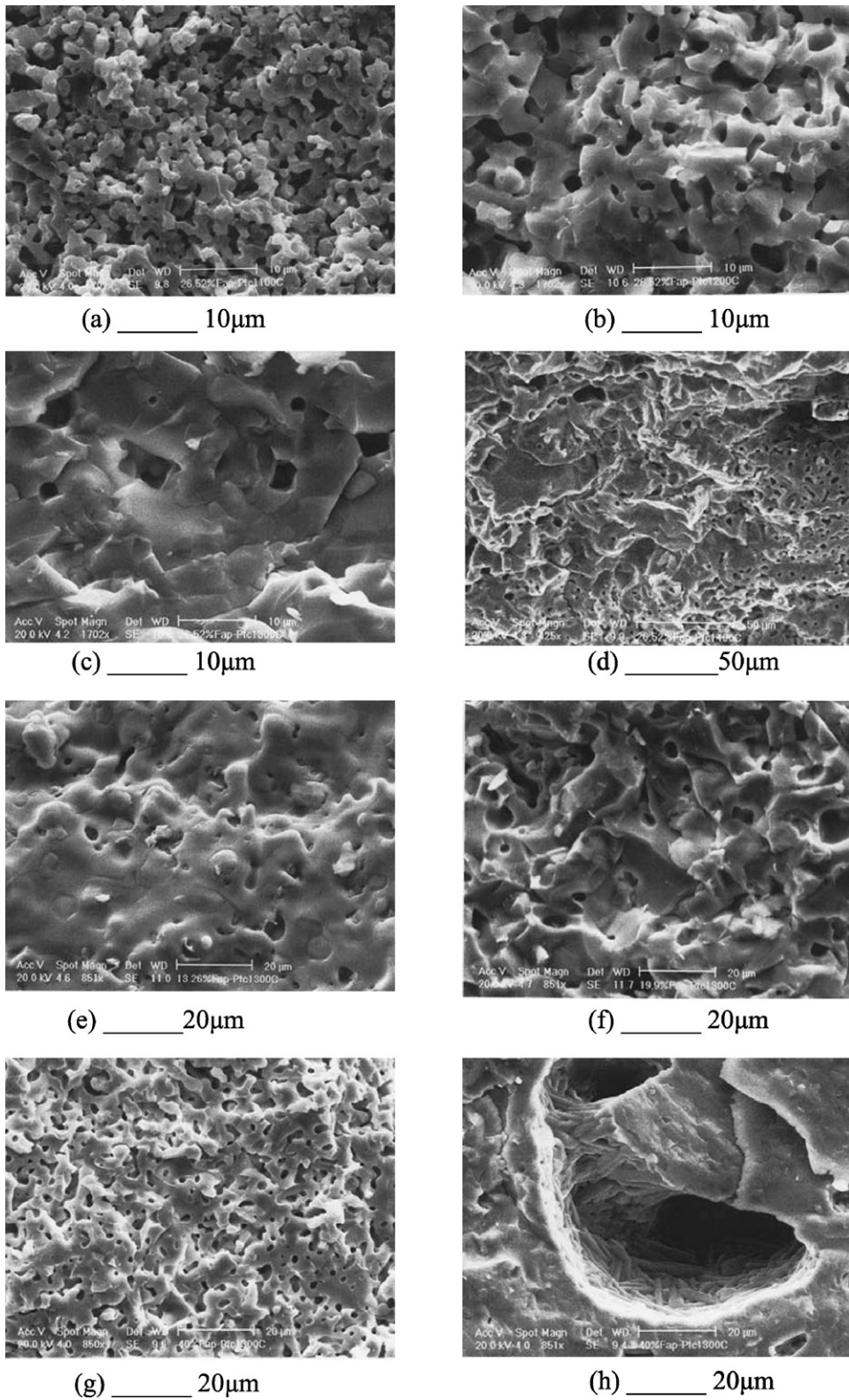


Fig. 4. Microstructure du composite Ptc-Fap fritté pendant 1 h à : (a) 1100 °C ; 26,52% Fap, (b) 1200 °C ; 26,52% Fap, (c) 1300 °C ; 26,52% Fap, (d) 1400 °C ; 26,52% Fap, (e) 1300 °C ; 13,26% Fap, (f) 1300 °C ; 19,9% Fap, (g) 1300 °C ; 40% Fap, (h) 1300 °C ; 40% Fap.

volatils engendrés par la réaction d'hydrolyse de la Fap [14] et l'autre par un grossissement exagéré des grains du matériau (Fig. 4d).

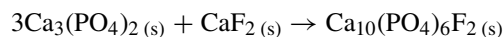
L'observation microscopique des fractures pour trois échantillons traités à 1300 °C et contenant des pourcentages massiques différents en Fap (13,26, 19,9 et 40%) corrobore l'évolution du taux de densification en fonction de la teneur en Fap. Pour un ajout de 13,26%, l'échantillon présente une porosité fermée (Fig. 4e). L'augmentation de la teneur en Fap (19,9%) entraîne une modification légère de la microstructure (Fig. 4f). Avec 40% de Fap, la microstructure est totalement modifiée ; on observe la formation d'une macroporosité (Fig. 4g). Par ailleurs, on remarque la présence de quelques pores de 30 µm environ (Fig. 4h).

4. Discussion

L'ensemble des résultats obtenus montre qu'il est possible d'obtenir par frittage naturel des composites Ptc–Fap. Des essais de frittage ont été réalisés à différentes températures pour comprendre l'évolution de la microstructure des échantillons au cours du traitement thermique. Les températures utilisées sont relativement élevées par rapport à celles utilisées pour la densification de la Fap seule [11,14,24]. En effet, la Fap présente une bonne aptitude au frittage dans la gamme de température 900–1100 °C [11,14,24]. Pour les températures élevées, le frittage du composite Ptc–Fap conduit à un grossissement exagéré des grains et une porosité fermée. En effet, des observations au MEB nous ont permis, d'une part, d'expliquer la chute de la densité relative et, d'autre part, d'illustrer le changement de la microstructure à haute température.

Aux températures supérieures à 1300 °C, la densification est entravée par le grossissement des grains et par l'effet de la transformation allotropique du Ptc. En effet, au cours du refroidissement, la variation de volume consécutive à la transformation allotropique du Ptc induit des contraintes résiduelles responsables de la formation de nombreuses fissures fragilisant le composite. Ces résultats ont été confirmés par Ryn et al. [15]. Par ailleurs, l'incorporation de la Fap dans le Ptc ne semble pas entraîner sa décomposition. En effet, dans les produits obtenus, la diffraction des rayons X n'a révélé que les deux phases de départ (β Ptc et Fap) et une nouvelle phase α du Ptc pour les températures supérieures à 1300 °C et pour les teneurs élevées en Fap (40%).

L'analyse par RMN-MAS du solide du ^{31}P montre seulement les deux phases du composite considéré. Le spectre RMN du phosphore de la Fap illustre un seul pic, tandis que le spectre RMN-MAS du Ptc révèle trois pics. Ce résultat est confirmé par Yashima et al. [30]. Ces auteurs montrent, en effet, que les atomes du phosphore du Ptc sont localisés dans trois sites cristallographiques différents : $\text{P}_{(1)}\text{O}_4$, $\text{P}_{(2)}\text{O}_4$, $\text{P}_{(3)}\text{O}_4$, dont l'angle O–P–O varie selon le site et la position de l'atome du phosphore dans le Ptc [30]. Dans les spectres RMN-MAS de la Fig. 3, on remarque une augmentation du pic relatif au phosphore de la Fap des échantillons frittés de 1100 à 1400 °C (Fig. 3b). Ceci est dû à la réaction du Ptc sur la fluorine présente dans la poudre initiale de la Fap en tant qu'impureté. En effet, la courbe d'analyse thermique différentielle de la Fap montre un pic endothermique à 1180 °C, relatif à un eutectique formé entre la Fap et la fluorine (CaF_2) [11,14,24]. La réaction solide de formation de la nouvelle quantité de Fap est la suivante :



Les spectres RMN-MAS du ^{31}P des échantillons frittés à 1300 et 1400 °C (Figs. 3b₃ et 3b₄) montrent qu'il y a eu un changement au niveau de la distribution des liaisons P–O des composés du composite. Dans la région du pic relatif au Ptc à 4,70 ppm apparaissent d'autres pics de faible intensité, en particulier à 5,12 ppm. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation du désordre avec la montée en température de 1100 à 1400 °C et l'apparition d'une distribution de sites du phosphore dans la structure, comme cela a été mentionné par Belot et al. dans leur étude portant sur les aérogels de silice [31].

5. Conclusion

Des phosphates de calcium de rapport molaire Ca/P = 3/2 et 10/6 ont été synthétisés respectivement par voie sèche et humide. L'évolution de la densité relative du composite Ptc–Fap pressé en fonction de la température de frittage a été suivie. Les conditions optimales de mise en œuvre du composite Ptc–Fap sont déterminées par l'étude de l'évolution des échantillons en fonction de la température et par la caractérisation des matériaux compactés après frittage par diffraction des rayons X, RMN-MAS du ^{31}P et MEB. Le composite Ptc–Fap présentent le maximum de

densification à 1300 °C, avec 33,16% de Fap. Par ailleurs, cette étude montre la grande stabilité du composite Ptc–Fap jusqu’à la température de 1300 °C. Au-delà de cette température, on remarque la chute des taux de densification. Cette diminution est attribuée à un grossissement exagéré des grains et à l’effet des transformations allotropiques du Ptc au cours du refroidissement. Des observations par microscope électronique à balayage permettent d’expliquer la chute du taux de densification dans le composite à partir de 1300 °C. En effet, on observe une macroporosité sous forme de larges pores.

Références

- [1] E.D. Franz, R. Telle, *High Tech. Ceram.* (1987) 31–41.
- [2] R. LeGeros, in: *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*, vol. 5, Karger, New York, 1991, p. 15.
- [3] L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (7) (1991) 1487–1510.
- [4] F. Mark, P.W. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (12) (1992) 3401–3407.
- [5] E. Angela, R. Christian, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* (1993) 292.
- [6] L.L. Hench, J. Wilson, in: *An Introduction to Bioceramics*, vol. 1, first ed., World Scientific, Gainesville, USA, 1993, p. 154.
- [7] J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatite and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.
- [8] J.D. Santos, R.L. Reis, F.J. Monteiro, J.C. Knowles, G.W. Hastings, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 6 (1995) 348.
- [9] E. Adolphsson, L. Hermansson, *Biomaterials* 20 (1999) 1263–1267.
- [10] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2377–2387.
- [11] F. Ben Ayed, J. Bouaziz, K. Bouzouita, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (8) (2000) 1069–1076.
- [12] H.K. Varma, S. Sureshbabn, *Mater. Lett.* 49 (2001) 83–85.
- [13] F. Ben Ayed, J. Bouaziz, I. Khattech, K. Bouzouita, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 26 (6) (2001) 75–86.
- [14] F. Ben Ayed, J. Bouaziz, K. Bouzouita, *J. Alloys Compd.* 322 (1–2) (2001) 238–245.
- [15] H.S. Ryn, H.J. Youn, K.S. Houng, B.S. Chang, C.K. Lee, S.S. Chung, *Biomaterials* 23 (2002) 909–914.
- [16] M.H. Prado da Silva, A.F. Lemos, J.M.F. Ferreira, J.D. Santos, *J. Non-Cryst. Solids* 304 (2002) 286.
- [17] Siva Rama Krishna, C.K. Chaitanya, S.K. Seshadriand, T.S. Sampath Kumar, *Trends Biomater. Artif. Organs* 16 (1) (2002) 15–17.
- [18] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant, *J. Biomater.* 23 (2002) 1073–1080.
- [19] D. Bernache-Assolant, A. Ababou, E. Champion, Heughebeart, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 229–241.
- [20] J.S.V. Albuquerque, J.V. Ferreira Neto, J.I.L. Almeida, D.O. Lima, R.E.F.Q. Nogueira, M.H. Prado da Silva, *Key Eng. Mater.* 240 (2003) 23.
- [21] A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assolant, E. Labore, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 269–277.
- [22] J.S.V. Albuquerque, R.E.F.Q. Nogueira, J.V. Ferreira Neto, J.I.L. Almeida, D.O. Lima, M.H. Prado Da Silva, *Key Eng. Mater.* 240 (2003) 254–256.
- [23] C.X. Wang, X. Zhou, M. Wang, *Mater. Charact.* 52 (2004) 301–307.
- [24] F. Ben Ayed, J. Bouaziz, K. Bouzouita, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 31 (4) (2006) 393–406.
- [25] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 131.
- [26] A.F. Lemos, J.M.F. Ferreira, *Mater. Sci. Eng.* 11 (2000) 35.
- [27] M. Schmitt, thèse, université de Nantes, France, 2000.
- [28] J.F. Osborn, H. Neweslety, *Biomaterials* 1 (1980) 908.
- [29] F. Ben Ayed, K. Chaari, J. Bouaziz, K. Bouzouita, *C. R. Physique* 7 (7) (2006) 825–835.
- [30] M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, *J. Solid-State Chem.* 175 (2003) 272–277.
- [31] V. Belot, R.J.P. Corriu, D.V. Leclercq, P. Muti, A. Vioux, *J. Polym. Sci.* 30 (1992) 613.