

## Frittage micro-ondes en cavité monomode de biocéramiques

### Microwaves sintering of bioceramics in a single mode cavity

Etienne Savary<sup>1,2</sup>, Anthony Thuault<sup>2</sup>, Jean-Christophe Hornez<sup>1</sup>, Michel Descamps<sup>1</sup>, Sylvain Marinel<sup>2</sup> et Anne Leriche<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés – Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, ZI du Champ de l'Abbesse, 59600 Maubeuge, France*

<sup>2</sup> *Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, 6 Bd. Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France*

**Abstract.** The main purpose of this study consists in investigating the direct microwaves sintering in a single mode cavity of two bioceramics: hydroxyapatite and tri-calcium phosphate. Thus, dense samples presenting fine microstructures are successfully obtained in less than 20 minutes of irradiation. The resulting mechanical characterizations on microwaves sintered samples evidence higher Young's modulus and hardness values than those usually reported on conventionally sintered samples. Those results are discussed according to the microstructures observed and the experimental parameters such as powders granulometries, sintering temperatures, microwaves irradiation times.

**Résumé.** Le but premier de cette étude est de montrer la faisabilité du frittage direct en cavité micro-ondes monomode de deux biomatériaux céramiques : l'hydroxyapatite et le phosphate tri-calcique. Ainsi, cette étude montre que ce procédé a permis d'obtenir, en des temps très courts, inférieurs à 20 minutes, des échantillons denses présentant des microstructures fines. Les caractérisations mécaniques sur les échantillons frittés par micro-ondes ont révélé des valeurs de module d'élasticité et de dureté supérieures à celles généralement obtenues sur des échantillons frittés de manière conventionnelle. Ces résultats sont discutés en fonction de la microstructure obtenue et des différents paramètres expérimentaux : granulométrie des poudres, température de frittage, temps d'irradiation micro-ondes.

## INTRODUCTION

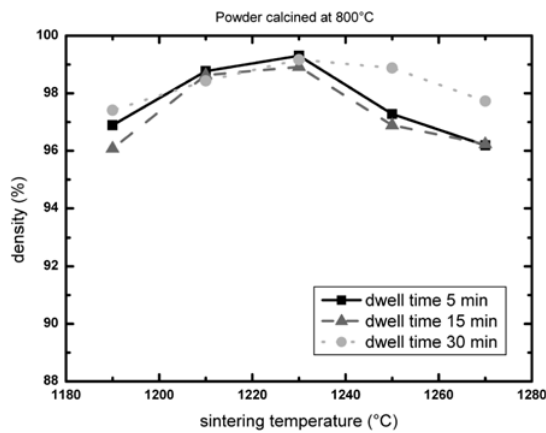
L'hydroxyapatite (HA) et le phosphate tri-calcique ( $\beta$ -TCP) sont des matériaux bien connus pour leurs applications dans le domaine de la reconstruction osseuse [1,2]. En effet, leur composition chimique, proche de celle de l'os humain leur confère une excellente biocompatibilité. Cependant, leurs faibles propriétés mécaniques ne leur permettent pas d'être utilisés pour des applications structurales. Une voie possible pour améliorer la résistance mécanique de ces biomatériaux consiste à obtenir des échantillons denses à microstructures fines. Dans cette optique, le procédé de chauffage par micro-ondes, du fait des temps de traitement très courts habituellement rapportés [3,4], constitue une alternative nouvelle.

## PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Les poudres sont préparées par précipitation en voie aqueuse à partir de solutions de phosphate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  et de nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , comme rapporté par ailleurs [5]. Les différentes poudres sont caractérisées en termes de composition chimique par diffraction des rayons X et du point de vue microstructural par mesure de surface spécifique (méthode BET) et microscopie électronique à balayage (MEB). Des pastilles de 6 mm de diamètre sont ensuite obtenues par coulage en moule de plâtre.

Les échantillons sont ensuite soumis à l'irradiation micro-ondes afin de les densifier et d'obtenir *in fine* la microstructure souhaitée. Le dispositif est, tout d'abord, constitué d'un générateur (SAIREM GMP 20 KSM) délivrant une puissance micro-ondes ajustable jusqu'à 2 kW, à la fréquence de 2,45 GHz. Le rayonnement produit se propage, ensuite, dans un guide d'ondes rectangulaire standard (modèle WR340 avec les dimensions :  $a = 86,36$  mm et  $b = 43,18$  mm). Un adaptateur d'impédance, constitué de trois vis disposées parallèlement au champ électrique, est, ensuite disposé pour minimiser la puissance réfléchie par la cavité. Enfin, cette dernière, constituant le dernier élément du banc, est composée de deux pièces métalliques mobiles, appelées iris de couplage et piston de court-circuit. La distance séparant ces deux éléments permet de travailler en mode de résonance  $\text{TE}_{105}$ , c'est-à-dire de placer l'échantillon dans un maximum de champ électrique. Afin de minimiser les pertes radiatives de l'échantillon à haute température, celui-ci est disposé à l'intérieur d'une boîte constituée d'alumine et de silice (Fiberfrax Duraboard®) transparente aux micro-ondes et permettant un chauffage homogène de la pastille.

La microstructure (taille moyenne des grains et densité) et les propriétés mécaniques (module d'élasticité et dureté) sont déterminées pour différentes températures de frittage et temps d'irradiation. La taille de grains est obtenue par la méthode de Mendelson [6] sur des micrographies MEB (Zeiss Supra 55) et la densité est calculée géométriquement. Les propriétés mécaniques sont mesurées à l'aide d'un nanoindenteur (MTS XP) équipé



**Figure 1.** Influence de la température de frittage et du temps de palier sur la densité des pastilles d'HA.

d'une pointe Berkovich dont la profondeur d'indentation a été fixée à  $10 \mu\text{m}$ .

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les microstructures et les propriétés mécaniques sont caractérisées pour chacun des échantillons en fonction des paramètres d'irradiation micro-ondes. Afin d'étudier le comportement des différentes poudres avec la température, des essais dilatométriques ont été menés et, à l'aide de ces résultats, des échantillons ont été frittés en four conventionnel, pour servir de références.

### CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES

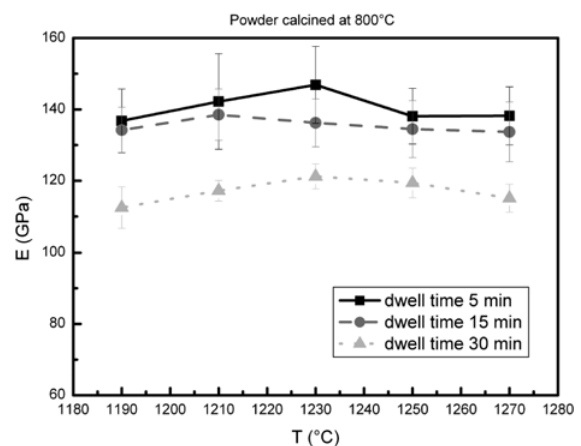
Différentes températures de frittage micro-ondes ont été définies (au voisinage de la température de frittage conventionnel) et trois temps de palier ont été fixés : 5, 15 et 30 minutes.

On constate, comme attendu, une influence de la température de frittage sur les valeurs de densité. Par exemple, pour l'HA, les valeurs de densité les plus élevées sont obtenues pour des températures comprises 1210 et 1230 °C. Par ailleurs, à ces températures, il apparaît que la durée du temps de palier n'a pas d'influence notable sur les valeurs de densité. En effet, pour l'HA, une densité supérieure à 98 % est d'ores et déjà obtenue pour un temps de palier de 5 minutes (cf. Fig. 1).

Les micrographies MEB confirment l'obtention d'échantillons denses quel que soit le procédé de frittage employé. Cependant, des microstructures significativement plus fines ont été observées sur les pastilles densifiées par micro-ondes. En revanche, dans ce cas, le temps de palier détermine fortement la microstructure : un grossissement granulaire important est observé sur les échantillons irradiés pendant 30 minutes.

### CARACTÉRISATIONS MÉCANIQUES

Il apparaît que les propriétés mécaniques sont étroitement corrélées à la microstructure des pastilles. Ainsi, les



**Figure 2.** Influence de la température de frittage et du temps de palier sur le module d'élasticité des pastilles d'HA.

valeurs de module d'élasticité  $E$  et de dureté  $H$  mesurées sur les échantillons frittés par micro-ondes ( $E = 140 \text{ GPa}$  et  $H = 9 \text{ GPa}$ ) sont plus élevées que celles obtenues sur des échantillons densifiés de manière conventionnelle ( $E = 70 \text{ GPa}$  et  $H = 4 \text{ GPa}$ ). En considérant les observations précédentes, l'augmentation du temps de palier entraîne une diminution des propriétés mécaniques de l'échantillon. Par ailleurs, les pastilles présentant les valeurs de densité les plus élevées possèdent les valeurs de module d'élasticité et de dureté les plus élevées. Pour l'HA, des valeurs de module d'élasticité de l'ordre de 140 GPa et des valeurs de dureté de l'ordre de 9 GPa ont été mesurées pour une température de frittage de 1230 °C (cf. Fig. 2).

## CONCLUSION

Le procédé de frittage micro-ondes a permis d'obtenir des échantillons d'HA et de  $\beta$ -TCP denses pour des temps très courts. En effet, des valeurs de densité supérieures à 98 % ont été obtenues pour des temps d'irradiation inférieurs à 20 minutes. En outre, des microstructures originales, à grains fins, ont été mises en évidence engendrant des propriétés mécaniques plus élevées que celles habituellement rapportées par frittage conventionnel. Cette étude préliminaire ouvre la voie à l'utilisation du procédé micro-ondes pour l'élaboration de biomatériaux céramiques à architecture complexe présentant une résistance mécanique accrue.

## Références

- [1] K.J.L. Burg, S. Porters, J.F. Kellam, Biomaterial developments for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 21 (23), 2000, 1705–1728.
- [2] N.O. Engin, A.C. Tas, Manufacture of macroporous calcium hydroxyapatite bioceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (13–14), 1999, 2569–2572.
- [3] E. Savary, F. Gascoin, S. Marinel, Fast synthesis of nanocrystalline  $\text{Mg}_2\text{Si}$  by microwave heating : a new route to nano-structured thermoelectric materials, *Dalton Transactions*, 39 (45), 2010, 11074–11080.

- [4] E. Savary, S. Marinel, F. Gascoin, Y. Kinemuchi, J. Pansiot, R. Retoux, Peculiar effects on microwave sintering of ZnO based varistor properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (21), 2011, 6163–6169.
- [5] L. Boilet, M. Descamps; E. Rguiti, A. Tricoteaux, J. Lu, F. Petit, V. Lardot, F. Cambier, A. Leriche, Processing and properties of transparent hydroxyapatite and  $\beta$  tricalcium phosphate obtained by HIP process, *Ceramics International*, 39, 2013, 283–288.
- [6] M.I. Mendelson, Average grain size in polycrystalline ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 52, 1969, 443–446.