

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie

Département Ingénierie des Systèmes Électriques

Génie Biomédical

Polycopié de cours

BIOMATÉRIAUX

Polycopié de cours destiné aux étudiants de L3 Génie

Biomédical

Rédigé par :

Dr. Benlatreche Mohamed Salah

Année Universitaire : 2022/2023

Semestre: 6

Unité d'enseignement: UEF

3.2.1 Matière: Biomatériaux

VHS: 45h 00(Cours: 1h30, TD: 1h30)

Crédits: 4

Coefficient: 2

Objectifs de l'enseignement:

Permettre à l'étudiant de connaître les différentes classes de biomatériaux et de relier leurs propriétés aux domaines de leurs utilisations possibles. Il sera ainsi en mesure de comprendre les phénomènes qui pourraient se produire lors de l'interaction du biomatériau avec le tissu biologique.

Connaissances préalables recommandées:

Eléments de physique dispensés durant la première année.

Contenu de la matière:

Chapitre 1. Notions de sciences des matériaux (4 semaines)

Arrangement structural des solides homogènes et ses conséquences sur les propriétés du solide (propriétés thermiques, propriétés mécaniques, propriétés électrochimiques).

Chapitre 2. Notions de biocompatibilité (2 Semaines)

Surfaces des solides et adhésion, tissus et cellules biologiques, effets de l'hôte sur l'implant et de l'implant sur l'hôte, dégradation des matériaux dans un environnement biologique.

Chapitre 3. Exigences des biomatériaux (2 Semaines)

Exigences mécaniques pour les biomatériaux, Mécanismes de dégradation des biomatériaux et ses conséquences (Corrosion, usure, vieillissement, en dissolution, oxydation, biodégradation, ...).

Chapitre 4. Biomatériaux métalliques (1 Semaine)

Structure des métaux, classification, principaux biomatériaux métalliques, propriétés, caractérisation et applications principales.

Chapitre 5. Biomatériaux céramiques et composites (2 Semaines)

Structure, composition, fabrication, frittage, concept de biomatériaux

inertes/bioactifs. Chapitre 6. Biomatériaux polymériques (2 Semaines)

Propriétés de service de polymères, réactions de polymérisation, matériaux thermoplastiques et thermodurcissables, élastomères, principaux biomatériaux polymériques, biodégradabilité.

Chapitre 7. Biomatériaux naturels (1 Semaine)

Biomatériaux naturels et interactions biomatériaux/organisme et matrice (cellules extracellulaire et leurs interactions, biomatériaux naturels, biomimétisme).

Chapitre 8. Applications des matériaux (1 Semaine)

Applications des matériaux dans la conception des dispositifs médicaux, des organes artificiels (implants et dispositifs cardiovasculaires, endovasculaires, orthopédiques et dentaires).

Mode d'évaluation:

Contrôle continu: 40%, Examen : 60%.

Références bibliographiques :

-
1. J. Park, R. S. Lakes, "Biomaterials: An Introduction", Springer Science & Business Media, 2007.
 2. M. Degrange, L. Pourreyron, "Société Francophone des Biomateriaux Dentaires (SFBD)" (Livre en ligne (<http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/>)).
 3. B. Ratne et al, "Biomaterials science: An Introduction to Materials in Medicine", Academic Press, 1996.

Table des matières

Chapitre I : Introduction à la physique du solide

1. Atomes et liaisons atomique
- 1-1. Les différents états de la matière
- 1-2. Classification par type d'ordre et par type de liaison chimique
- 1-3. Liaisons chimiques □
- 1-4. Rappels de Physique atomique et moléculaire
 - 1.4.1 Physique atomique □
 - 1.4.2 Physique moléculaire
2. Structure du cristal parfait
- 2-1. Rappels de cristallographie
3. Propriété physique des solides
- 3-1. Propriétés thermiques
- 3-2. Propriétés mécaniques
- 3-3. Propriétés électrochimiques

Chapitre 2. Notions de biocompatibilité

1. Surfaces des solides et adhésion, tissus et cellules biologiques,
2. Effets de l'hôte sur l'implant et de l'implant sur l'hôte,
3. La dégradation des matériaux dans un environnement biologique.

Chapitre 3. Exigences des biomatériaux

1. Exigences mécaniques pour les biomatériaux,
2. Mécanismes de dégradation des biomatériaux et ses conséquences (Corrosion, usure, vieillissement, en dissolution, oxydation, biodégradation, ...).

Chapitre 4. Biomatériaux métalliques

1. Structure des métaux, classification,
2. Principaux biomatériaux métalliques, propriétés,
3. Caractérisation et applications principales.

Chapitre 5. Biomatériaux céramiques et composites

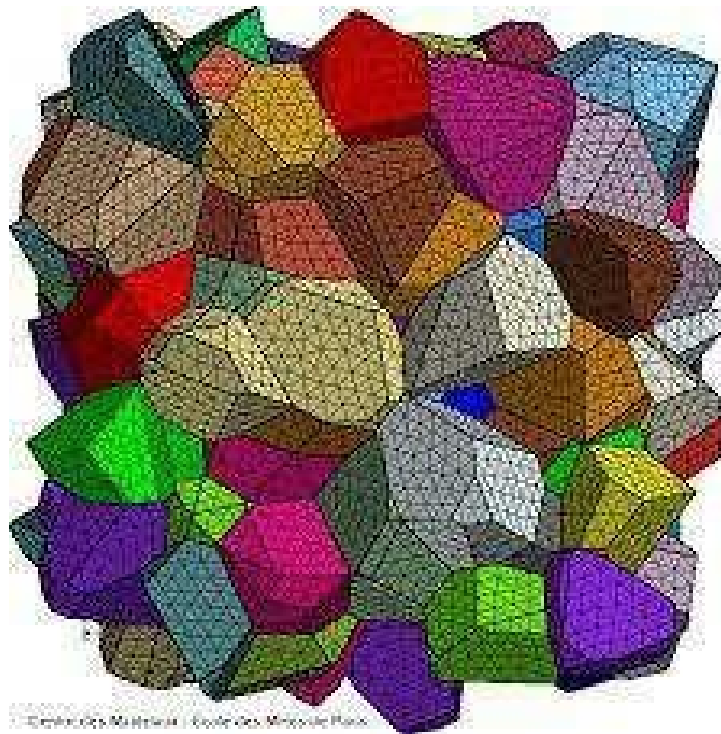
1. Structure, composition, fabrication, frittage,

-
2. Concept de biomatériaux inertes/bioactifs.

Chapitre 6. Biomatériaux polymériques

1. Propriétés de service de polymères,
2. Réactions de polymérisation, matériaux thermoplastiques et thermodurcissables, élastomères,
3. Principaux biomatériaux polymériques, biodégradabilité.

- 1) Rappels de Physique atomique et moléculaire
- 2) Liaisons chimiques et physiques
- 3) Arrangement structural des solides cristallins
- 4) Le cristal réel
- 5) Exercices
- 6) References



Exercices Matériaux - Ecole des Mines de Paris

1. Rappels de Physique atomique et moléculaire

La portée des interactions entre atomes neutres n'excède 2-3nm. Ce raisonnement montre aussi qu'à basse pression et basse température les distances entre atomes (ou molécules) peuvent dépasser plusieurs microns.



Fig. 1.1 – Distance interatomique typique dans un gaz ; $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$

Les densités correspondantes sont de l'ordre de 10^{28} – 10^{29} m^{-3} .

Dans l'état désordonné, les atomes ou molécules constituant la matière sont disposés de façon essentiellement aléatoire. L'état ordonné ou *cristallin*, les éléments constitutifs (atomes, ions ou molécules) sont répartis de façon régulière suivant les trois directions de l'espace.

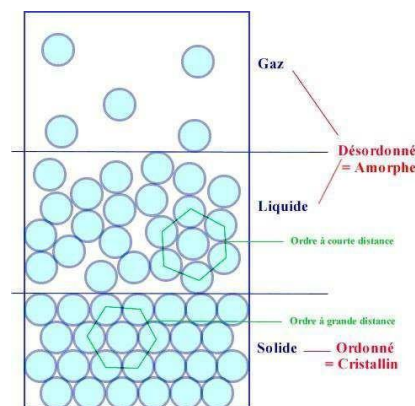


Fig. 1-2 : les différents états de la matière.

Le plus souvent, en revanche, les matériaux cristallins sont des agrégats (sont appelés *grains*) d'une multitude de cristaux parfois très petits (de quelques microns à quelques centaines de microns). Dans ces polycristaux, le caractère ordonné de la matière, présent à l'échelle de chaque cristal, n'apparaît plus au niveau macroscopique.

2. Liaisons chimiques et physiques.

2.1. Liaisons chimiques

Toutes les **liaisons** ont une origine commune : l'attraction électrostatique entre les charges positives du noyau atomique et les charges négatives des électrons. L'équilibre entre cette force de répulsion et la force d'attraction électrostatique conduit à l'existence d'une distance d'équilibre entre deux atomes, caractéristique de la liaison considérée.

L'énergie de liaison interatomique est l'énergie qu'il faut fournir pour briser la liaison (électrons-Volts (eV) par atome).

- **Les liaisons chimiques** : elles donnent naissance à une nouvelle entité chimique. Cette liaison est très forte (énergie de liaison), de plusieurs électrons Volt. Ex : H (gaz) et O (gaz) donnent de l'eau H₂O (liquide).

- **Les liaisons physiques** : ce sont des forces mais qui se développent entre molécules. Le résultat est un «état physique» (et non une nouvelle entité chimique), conduisant à une variation des propriétés physiques. Ces forces sont faibles, quelques dixièmes d'eV .

Exemple :

(1) M molécules d'eau à -10°C se rassemblent pour former de la glace.

(2) L'eau (H₂O) devrait être un gaz à la T° ambiante (comme H₂S, H₂Se) or ce n'est pas le cas. Pourquoi ? parce qu'il se développent des forces entre les molécules d'eau qui n'existent pas entre les molécules H₂S et H₂Se (cf Liaison hydrogène).

2.2. Principe : Règle de l'octet

On a remarqué que certains gaz (Ne, Ar, Kr, Xe) ont tous, sur leur couche périphérique, 8 électrons et sont chimiquement inertes. Et, dans leurs diverses combinaisons, les atomes ont tendance à acquérir la configuration électronique du gaz rare (8 électrons sur leur couche périphérique).

8 e⁻ : inertie ; < 8 e⁻ : la molécule réagit. Les atomes réagissent pour obtenir ces 8 électrons soit par : perte ou gain d'électrons : **liaison ionique**, mise en commun d'électrons : **liaison covalente**, **cas intermédiaires** (covalent + ionique), **liaison métallique**.

2.3. Type de liaisons :

2.3.1. La liaison ionique : La liaison ionique = métal fort + non-métal fort

La liaison ionique est basée sur le transfert effectif d'un à plus d'un électron de la couche périphérique du métal fort sur la couche périphérique du non-métal fort ; le métal (*cation*) est donneur potentiel d'électron(s), le non-métal (*anion*), accepteur.

*Le **métal fort**, le plus fort de tous, se trouve à gauche et tout à fait en bas du tableau de Mendeleïev : le **césium**. Le **non-métal fort**, le plus fort de tous, est à trouver à droite et tout à fait en haut : le **fluor**.*

Exemple : Na a 8e⁻ au total et 1e⁻ sur la couche périphérique, le Cl a 7 e⁻ sur la couche périphérique. Ce qui donne le NaCl (chlorure de sodium, sel de cuisine). Il se constitue un édifice très stable, très compact (**Figure 1-3**).

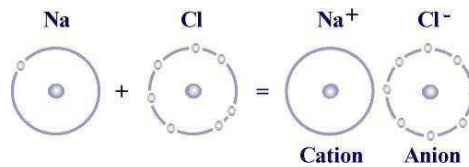


Figure 1-3: Liaison ionique - NaCl

2.3.2. La liaison covalente : La liaison covalente = un non-métal + un non-métal

Basée sur un échange bilatéral d'un à plus d'un électron célibataire entre les deux non-métaux concernés, ayant la même électronégativité, chacun d'eux étant à la fois donneur et à la fois accepteur d'électron(s) (Figure 1-4). La liaison covalente H-H réalise un judicieux compromis entre les forces d'attraction entre noyaux et électrons et les forces de répulsion entre noyaux (Figure 1-4).

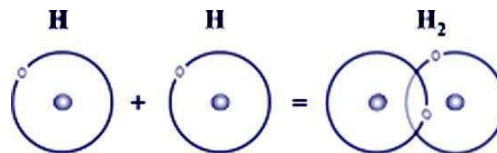


Figure 1-4 : Liaison covalente - H2

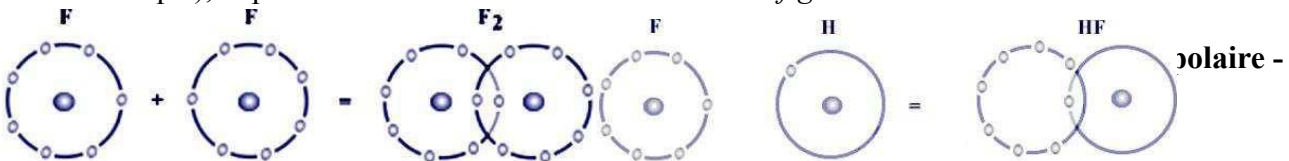
Les deux atomes ont des électronégativités différentes, le plus électronégatif donne une paire d'électrons. Le non-métal le plus souvent impliqué dans ces liaisons est l'oxygène (porteur d'une lacune électronique, périphérie sextétiale) – Exp. HClO₂.

2.3.3. La liaison intermédiaire

Le modèle de liaison le plus répandu c'est la liaison covalente polaire ou polarisée ou hétéropolaire. Elle est partiellement covalente et partiellement ionique.

Une **molécule covalente polaire** résulte de la mise en commun d'électron(s) dans un échange bilatéral d'au moins un électron en provenance de chacun des deux partenaires accusant une différence d'électronégativité comprise entre 0,5 et 1,7.

Exemples : HCl - L'hydrogène a 1 e- et le Chlore 7. L'H ne donne pas son e- sinon il n'en a plus. Il met à disposition son e- et il y a mise en commun d'un doublet entre l'hydrogène et le Chlore. Ce doublet statistiquement n'est pas au milieu, la probabilité est beaucoup plus grande de trouver le doublet près du chlore. L'hydrogène est fortement positif. Pour le NaCl (liaison ionique), la probabilité est de 100% autour du chlore figure 1-5.



2.4. Électronégativité.

C'est la tendance plus ou moins grande d'un atome à attirer les électrons dans un édifice moléculaire. Ceci entraîne une polarisation de certaines molécules. La molécule se comporte alors comme un dipôle, c'est-à-dire comme deux charges opposées.

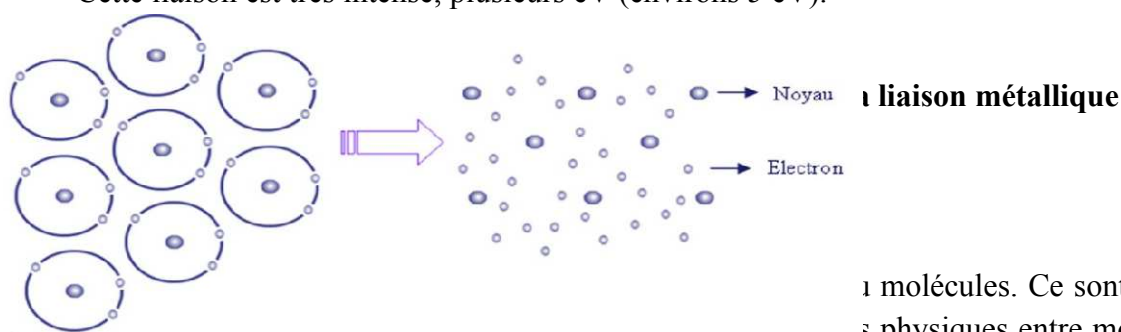
Lorsque l'un des deux atomes est beaucoup plus électronégatif que l'autre, la polarisation de la molécule est si importante que l'on est en présence de deux ions (ex : NaCl). Tout se passe comme si le sodium avait perdu son électron périphérique en devenant un ion positif Na^+ et le chlore avait gagné cet électron, en devenant un ion négatif.

2.5. La liaison métallique

La liaison métallique concerne des atomes possédant un faible nombre d'électrons sur la couche externe, situation rencontrée dans le cas des métaux.

Ces électrons sont faiblement liés au noyau et ils peuvent facilement en être arrachés. Les atomes sont alors transformés en ions positifs. Les électrons arrachés aux atomes sont mis en commun entre tous ces atomes. Ils constituent un « nuage » ou « gaz » électronique qui assure la cohésion de l'ensemble (**Figure 1-6**).

La liaison métallique est donc un ensemble d'ions $+$. Chaque charge $+$ est entourée par une charge $-$. Cette liaison est très intense, plusieurs eV (environs 5 eV).



1 molécules. Ce sont des liaisons physiques entre molécules. Les charges vont se repousser et s'attirer = *Liaisons secondaires*.

D'un point de vue électrique, quand on est hors de la molécule, tout se passe comme si ces charges positives étaient au barycentre des charges $+$ et tout se passe comme si les charges négatives étaient au barycentre des charges négatives. D'un point de vue électrique, c'est un **dipôle électrique**.

Toutes ces forces sont des forces de **Van der Waals**. Elles sont faibles mais suffisantes pour créer un état liquide.

2.6.2. La liaison hydrogène

Lorsque, déjà uni à un premier élément très électronégatif dans une liaison covalente polarisée, tout hydrogène peut établir un second lien avec un élément très électronégatif et peu volumineux :

-Le Fluor ou l'oxygène ou l'azote. Ce second lien, symbolisé par un trait interrompu, s'appelle liaison ou pont hydrogène.

-Le terme « pont » voulant signifier qu'il s'agit d'un lien moins fort qu'un lien de covalence normale.

Ex : Acide carboxylique (R-COOH). Il a une certaine adhérence à l'émail (hydroxyapatite contenant du calcium) : Le calcium reste dans l'émail, l'acide reste acide mais il (OH)

s'établit une certaine liaison du type hydrogène c'est-à-dire que les électrons (OH chargé -) sont attirés par l'ion Ca^{++} et les deux molécules ont tendance à rester proche l'une de l'autre. Ceci explique l'adhérence (pas très grande) de l'acide sur la paroi.

Table 2-1. Strength of Different Chemical Bonds as Reflected in Their Heat of Vaporization

Bond type	Substance	Heat of vaporization (kJ/mol)
van der Waals	N_2	13
Hydrogen	Phenol	31
	HF	47
Metallic	Na	180
	Fe	652
Ionic	NaCl	1062
	MgO	1880
Covalent	Diamond	1180
	SiO_2	2810

Reprinted with permission from Harris and Bunsell (1977). Copyright © 1977, Longman.

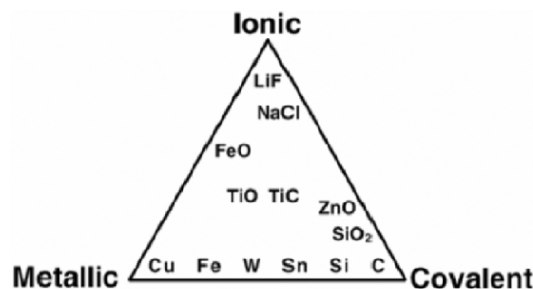


Figure 1-7. Certains matériaux présentent une liaison covalente, métallique ou ionique presque idéale, mais la

plupart des matériaux présentent un hybride de types de liaison différents [4].

3. Arrangement structural des solides cristallins

3.1. le cristal parfait

Le **cristal idéal** ou parfait est constitué d'une répartition régulière des atomes, des ions ou des molécules suivant les trois dimensions de l'espace et l'arrangement régulier des atomes s'étend pratiquement à l'infini.

A notre échelle, on a des macrocristaux caractérisés par leur aspect géométrique caractéristique : faces planes, arêtes vives, angles entre les faces bien déterminés (**Figure 1-8**).

Un cristal peut être décrit à l'aide d'une entité mathématique, le *réseau*, et d'un contenu matériel, le *motif*. « L'assemblage » constitue le cristal.

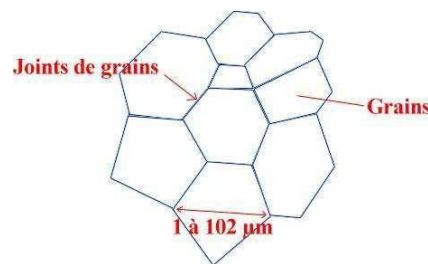


Figure 1-8 : Représentation schématique de la structure des macrocristaux d'un métal

3.2. Réseau cristallin

3.2.1. Définitions

Le *réseau cristallin* est décrit par une entité mathématique de base appelée **RESEAU**. Ce n'est pas un cristal. C'est un ensemble de points qui n'a aucune matérialité. L'ensemble des points M forme les **NOEUDS** du réseau, occupés ou non par des particules (**Figure 1-9**).

L'origine O est un nœud, donné par $p = q = r = 0$. Les vecteurs de base ne sont pas uniques pour un réseau donné ; ainsi le réseau plan ci-dessous pourrait bien être défini par les vecteurs de base a et $a + b$, par exemple.

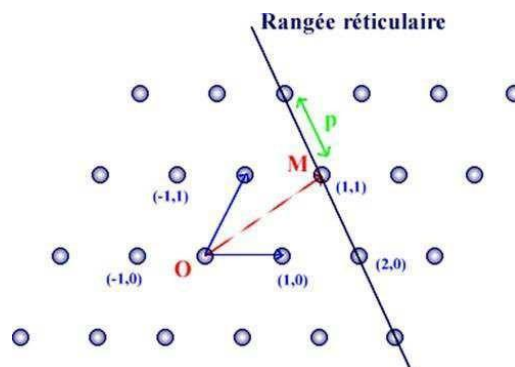


Figure 1-9: Représentation schématique d'un réseau plan

3.2.2. Mailles élémentaires

Maille élémentaire = tout polyèdre ayant pour sommets des nœuds du réseau, et tel que l'empilement de polyèdres tous identiques au premier puisse remplir tout l'espace sans vide ni recouvrements de matière

Ex : carrelages – la maille élémentaire = petit carreau.

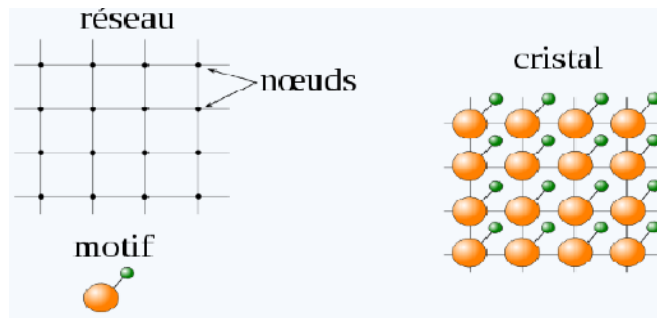


Figure 1-10: réseau et motif, et exemple de mailles élémentaires (a) rectangle, (b) parallélogramme, (c) hexagone.

- Décompte du nombre de nœuds (dans un réseau 3D, tel que dans la réalité) contenus dans une maille élémentaire (toujours un nombre entier) :

Exemple : Si on considère un cube ...

On peut compter les particules qui se trouvent dans une maille : (1) si un atome est dans la maille, il y est à 100% et il compte donc pour 1. (2) si l'atome est au centre de la face, une partie est dedans et l'autre est dehors : l'atome compte pour 1/2. (3) si l'atome est centré sur le sommet, il compte pour 1/8 (Il y a 4 cubes au-dessus et 4 cubes au-dessous). (4) si un atome est au centre d'une arête, il compte pour 1/4. (**Figure 1-11**).

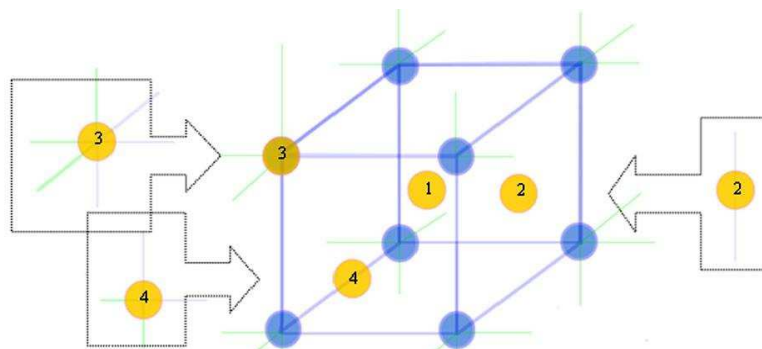


Figure 1-11-a: Densité des nœuds du réseau

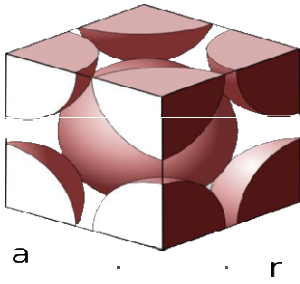


Figure 1-11-b. Illustration du nombre d'atomes appartenant à la maille de la structure (cc).-(1) atome dans la maille (=1), (2) atome au centre de la face (= 1/2), (3) atome centré sur le sommet de la maille (=1/8), (4) atome au centre d'une arête (=1/4).

3.2.3. Types de réseaux cristallins

Il existe **7 systèmes cristallins**. Bravais (1848) a montré qu'il y avait en fait 14 systèmes cristallins et tous les cristaux appartiennent à ces systèmes :

- **Système cubique :** atomes présents uniquement aux points du réseau.-
- Système cubique simple : Système

cubique centré (système CC) : il y a un atome supplémentaire au centre du cube. - Système cubique faces centrées (système CFC) : chaque face comporte un atome au centre de celle-ci.

- **Système hexagonal** : le losangique. système hexagonal peut se décomposer en prismes à base

- **Système orthorhombique** : simple, à 2 faces centrées, à faces centrées, à prismes centrés. -
- **Système clinorhombique** : simple, à faces centrées ● **Système rhomboédrique** : 1 seul système ● **Système quadratique** : simple, centré ● **Triclinique** : 1 seul système.

3.3. Structure cristalline

Le **motif** constitue le contenu matériel du cristal, par opposition au réseau, entité purement mathématique qui décrit la géométrie de l'édifice cristallin. Les constituants élémentaires du motif peuvent être de différents types, correspondant à différentes catégories de cristaux.

Dans le réseau (entité mathématique), il peut y avoir des atomes absents des points et des atomes en des points qui ne sont pas des nœuds du réseau.

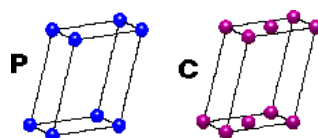
Le **motif d'un cristal (métallique)** est donc les atomes contenus dans une maille élémentaire (à spécifier dans chaque cas), le cristal résultant de la répétition tridimensionnelle de ce motif suivant les translations du réseau associé.

Goldschmidt (1926) a proposé de représenter les atomes sous forme de sphères.

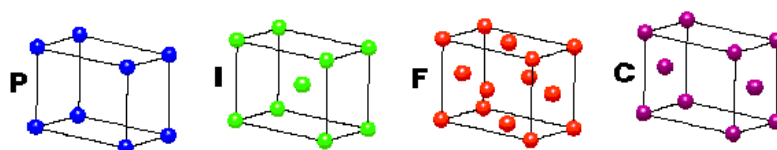
Tableau 2.2. Les 7 systèmes cristallins.

Système	Groupe H du réseau	Caractéristiques du réseau	Métrique du réseau
Triclinique	1(C_i)	1 centre	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinique	$2(C_{2h}) m$	1 direction binaire (axe ou miroir normal à cette direction)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $b \neq a, c$
Orthorhombique	$mmm(D_{2h})$	3 directions binaires	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$3m(D_{3d})$	1 direction ternaire	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tétragonal	$4mm(D_{4h}) m$	1 direction quaternaire	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$6mm(D_{6h}) m$	1 direction sénaire	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 120^\circ, \gamma = 90^\circ$
Cubique	$m3m(O_h)$	4 directions ternaires	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

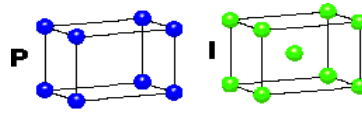
Triclinique



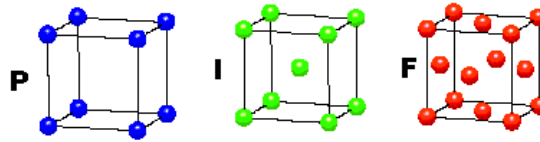
Monoclinique



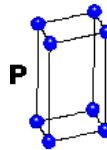
Orthorhombique



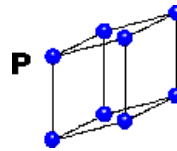
Quadratique



Cubique



Hexagonal Maille simple



Trigonal

4. Le cristal réel

Un cristal comporte des **défauts** (défauts de réseau) même s'ils sont peu nombreux. Ces défauts ont une importance considérable puisqu'ils déterminent grand nombre de un

propriétés importantes des solides cristallins, telles que les propriétés plastiques. Il existe quatre sortes de défauts cristallins : défauts **ponctuels**, défauts **linéaires**, défauts **plans** et défauts **à trois dimensions**.

4.1. Défauts ponctuels

Un **défaut ponctuel** entraîne un défaut autour d'un point, mais les voisins sont également perturbés. Introduire un atome, c'est introduire une force. Ces défauts ponctuels entraînent donc des défauts autour d'un point (**Figure 1-12**).

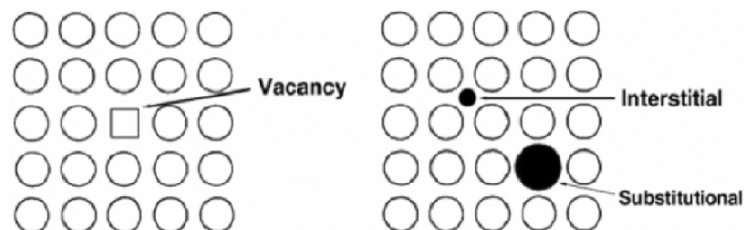


Figure 1-12. Défauts ponctuels sous la forme de postes vacants et d'interstitiels.

Tableau 2 : Résumé des défauts ponctuels d'un cristal

Défaut ponctuel	Caractéristique	Type	Conséquence
LACUNE	Atome absent en un nœud du réseau cristallin	Solide métallique ou covalent = Lacune Solide ionique = Lacune anionique (défaut de schottky) ou lacune cationique (défaut de Frenkel)	Permet la mobilité des atomes = diffusion des atomes à l'état solide. Augmente la résistance électrique en freinant la propagation des e- . Elle diminue la densité du cristal. Idem lacune "simple". Dans ce cas-ci, il y a toujours 2 lacunes au voisinage l'une de l'autre afin de maintenir la neutralité électrique du cristal
INTERSTITIEL	Atome en excès entre les sites cristallins du réseau	Auto-interstitiel = atome de même nature Hétérointerstitiel = atome de nature différente = impuretés (corps étrangers) ou éléments d'addition dans alliages	Distorsion très forte du réseau - Rare Le diamètre de l'atome doit être petit pour pouvoir s'insérer = H,C,O,N,B
REEMPLACEMENT	Atome étranger de substitution		Légère distorsion du réseau provoqué par la dimension différente des atome

(s)

(p)

(c)

(q)

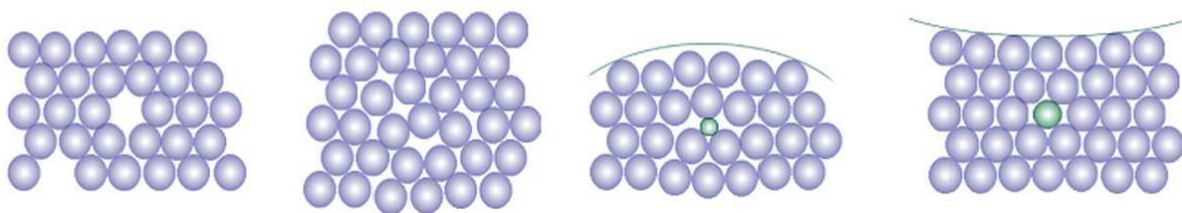


Figure 1-13: Exemples de défauts ponctuels dans les solides cristallins (a) lacune, (b)

autointerstitiel, (c) hétérointerstitiel, (d) atome de remplacement (solution solide de substitution).

4.2. Défauts linéaires :

Les défauts linéaires concernés ici sont appelés **DISLOCATIONS**. Il en existe de deux types : la **dislocation coin** et la **dislocation vis**.

4.2.1. Dislocation coin

(« *coin de bucheron* ») correspond à la présence d'un demi-plan atomique inséré dans le réseau cristallin qui se termine par une ligne de dislocation (ligne de dislocation perpendiculaire à la feuille, signalée par un T) (**Figures 1-14**).

Tout se passe comme si la rangée était une rangée supplémentaire qui s'enfonce dans le cristal, d'où l'origine du nom « coin ».

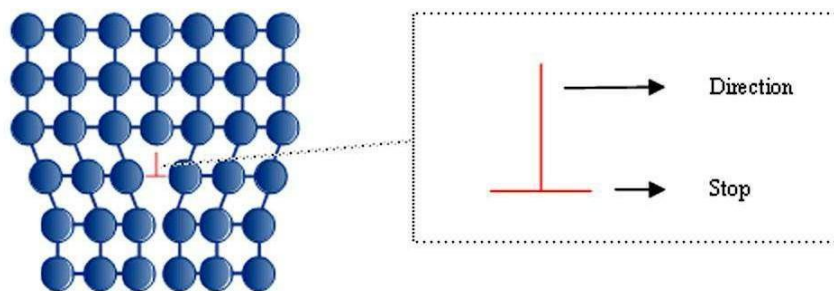


Figure 1-14 : Représentation schématique d'une dislocation coin

4.2.2. Dislocation vis

Une dislocation vis transforme l'ensemble des plans atomiques qui lui sont perpendiculaires en une rampe hélicoïdale (lorsqu'on parcourt le circuit autour d'une dislocation, on se retrouve une marche « plus haut » ou « plus bas »). C'est le résultat d'un mouvement de cisaillement **Figure 1-15**.

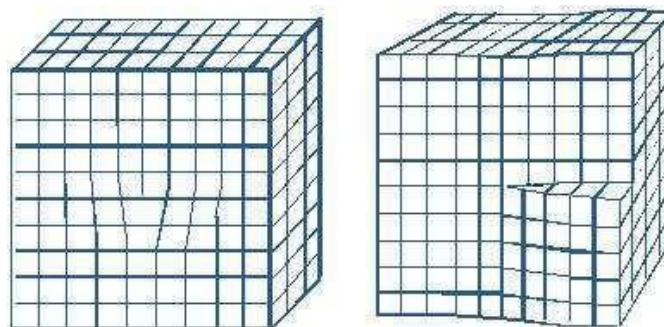


Figure 1-15: Représentation schématique d'une dislocation coin (a) et d'une dislocation vis (b)

4.2.3. Mouvement des dislocations

Sous l'effet des contraintes, les dislocations se déplacent. Cette déformation est définitive (déformation plastique). C'est grâce à ces mouvements que la déformation plastique des matériaux peut se produire. Les **dislocations** jouent donc un rôle primordial dans les **propriétés mécaniques** des matériaux. Le déplacement s'arrête lorsqu'il arrive au « bord » du cristal = joint de grains. Le **joint de grains** est donc un **piège à dislocation**.

4.3. Défauts plans

Les défauts à deux dimensions comprennent les joints de grains, (les joints de) macles, les sous-joints et les parois d'antiphase. Nous ne verrons que les joints de grains et les macles.

4.3.1. Les joints de grains

Un **joint de grains** est, par définition, la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin.

En réalité, c'est plutôt une région assez désorganisée, de largeur non négligeable (de l'ordre de 2 à 3 distances interatomiques). Elle joue le rôle de barrière au mouvement des dislocations et peut en émettre dans certaines conditions. Les joints de grains sont des pièges à dislocation mais ce sont aussi des sources de dislocations. Par conséquent, les joints de grains interviennent dans les problèmes de déformation plastique et dans les mécanismes de durcissement.

4.3.2. Les macles

Les **macles** sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes. Une **macle** est une partie d'un grain symétrique du reste du grain (ou cristal mère) par rapport à un plan cristallographique. Le **joint de macle** sépare deux parties du grain d'orientation symétriques (**Figure1-16**).

Au cours de la solidification d'un métal liquide ou de la recristallisation d'un solide, l'ordre des plans peut s'inverser : par-dessus une couche A, par exemple, il y aura une couche C au lieu d'une couche B, ce qui produit une faute d'empilement. L'empilement global des couches devient alors CABCACBAC ... Le plan A est le plan de maclage, et la partie maclée du cristal (CBAC ...) est l'image miroir de la partie non maclée, le plan de maclage faisant office de plan miroir. Les défauts d'empilement ont des incidences sur les propriétés mécaniques.

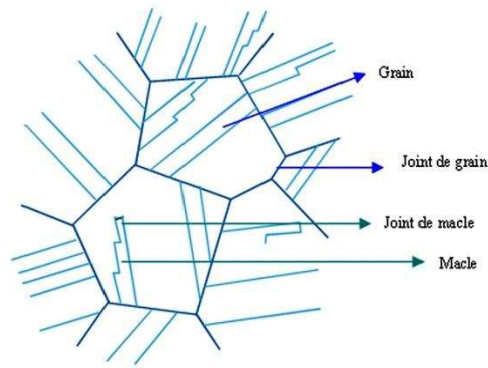


Figure 1-16: Représentation schématisée de macles (partie symétrique du grain) de recuit et de joints de macles

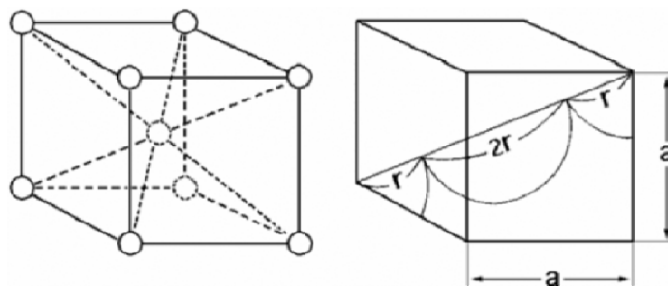
4.4. Défauts à trois dimensions

On a un défaut à trois dimensions quand une partie du cristal est remplacée par un volume d'un composé différent ; la différence est de nature chimique et peut ou non être accompagnée de différences cristallographiques. La partie étrangère du cristal est soit un **précipité**, soit une **inclusion**. Les précipités sont de petites particules de seconde phase qui se sont formées entre le métal de base et un élément d'alliage. Les inclusions sont des « impuretés » dans le métal, qui proviennent de son élaboration à l'état liquide; ce sont le plus souvent des oxydes, des sulfures ou des silicates.

La taille des précipités et la distance entre eux ont une très grande influence sur les propriétés mécaniques.

Example 1.1[4]

Iron (Fe) has a bcc structure at room temperature with atomic radius of $1.24 \text{ \AA}$. Calculate its density (atomic weight of Fe is 55.85 g/mol).



$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}, \text{ and the density } (\rho) \text{ is given by}$$

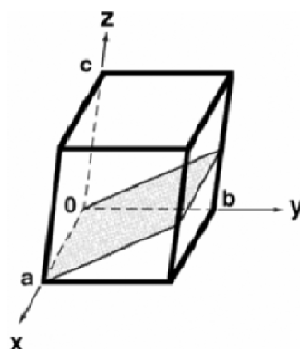
$$\rho = \frac{\text{weight/unit cell}}{\text{volume/unit cell}}$$

$$= \frac{2 \text{ atoms/u.c.} \times 55.85 \text{ g/mol}}{(4 \times 1.24 / \sqrt{3} \times 10^{-24} \text{ cm})^3 / \text{u.c.} \times 6 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}}$$

$$= \underline{7.87 \text{ g/cm}^3}.$$

Example 1-2[4]:

Determine the Miller indices for the plane shown:



Usually five steps are used to determine the Miller indices for a plane.

	x	y	z
Intercepts	∞	$-b$	$c/2$
Intercepts in lattice spaces	∞	-1	$1/2$
Reciprocal	0	-1	2
Reduction (not necessary)			
Enclosure		$(0\bar{1}2)$	

Note that the -1 is expressed as $\bar{1}$.

5. Exercises

Identify the type of bond (ionic or covalent) in the following compounds. (a) ammonia (NH_3), (b) salt (NaCl), (c) carbon tetrachloride (CCl_4), (d) hydrogen peroxide (H_2O_2), (e) ozone (O_3), (f) ethylene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), (g) water (H_2O), (h) magnesium oxide (MgO), and (i) diamond (C).

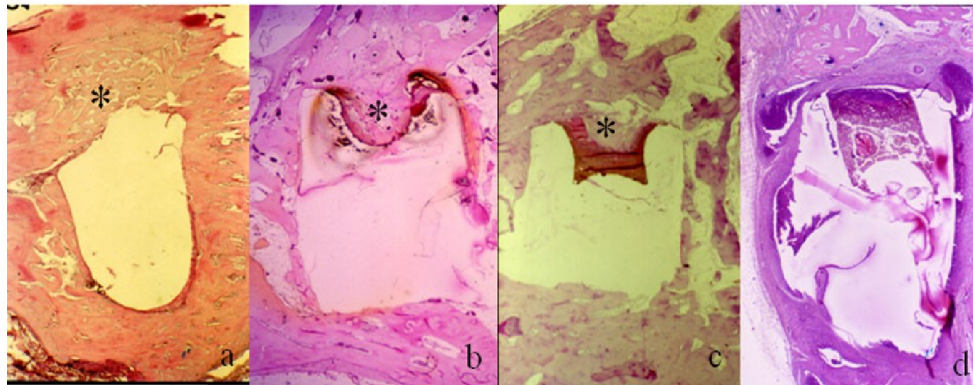
- 2-3. Calculate the diameters of the smallest cations that have a 6- and 8-fold coordination.
- 2-2. Calculate the number of atoms present per cm^3 for alumina (Al_2O_3), which has a density of 3.8 g/cm^3 with O^{2-} ions (see Table 6-1 and Figure 2-10).
- 2-4. Steel contains carbon, which forms iron carbide (Fe_3C). Determine the weight percentage of carbon in Fe_3C .

6. References

1. *Propriétés physiques des matériaux dentaires*, **P. Millet, P. Weiss**, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires **2009-2010**
2. *Biomaterials An Introduction*, Joon Park R.S. Lakes. Springer Science 2007
3. *Cours et exercices de cristallographie*, **Abbas Belfar**, USTO-MB 2014/2015

Chapitre 2. Notions de biocompatibilité

4. Introduction
5. Définition de la biocompatibilité :
6. Surfaces des solides et adhésion,
7. Tissus et cellules biologiques,
8. Effets de l'hôte sur l'implant et de l'implant sur l'hôte,
9. Reference



Réaction absente (a), légère (b), modérée (c) et sévère (d) après implantation intra-osseuse chez le lapin.

1. Introduction :

Un dispositif médical (DM) implantable c'est un biomatériau composé de matériaux synthétiques, la notion « d'implantable » correspond à une durée d'utilisation dans le corps humain de plus de 30 jours. Cette notion reste critiquable car des effets délétères peuvent être susceptibles d'apparaître avant ces 30 jours

2. Définition de la biocompatibilité :

La biocompatibilité est la capacité d'un matériau ou un dispositif de rester biologiquement inactifs lors de période l'implantation.

Les biomatériaux ne doivent pas produire effets indésirables locaux ou systémiques, ou être cancérogènes ou de produire des effets néfastes sur la reproduction ou le développement, ni directement, ni par la libération de leur matériel constituants.

3. Surfaces des solides et adhésion.

3.1. Quelques définitions

Une surface : Partie extérieure (d'un corps), qui le limite en tous sens et qui est directement accessible. C'est donc la frontière physique entre une phase liquide ou solide et sa propre vapeur, ou un vide (l'air). A l'échelle microscopique c'est un nombre de couches atomiques dans lesquelles les propriétés sont différentes de celles des couches internes.

Une interface est définie comme étant une discontinuité soit de l'arrangement atomique, soit de la structure électronique soit de la composition chimique. C'est la frontière physique entre deux phases condensées (ex. solide-solide, liquide-liquide). Ou entre une phase condensée et une vapeur autre que la sienne.

L'adhésion : est un ensemble de phénomènes physicochimiques qui prennent naissance lorsque deux surfaces sont mises en contact [26-27]. L'adhésion est liée à l'adhésivité (aptitude à créer des forces d'interaction entre deux surfaces), à l'état de surface des deux constituants (morphologie, porosité, pollution) et à la mouillabilité (aptitude à créer un contact entre deux surfaces). La mouillabilité est un facteur à considérer lorsqu'on définit l'adhésion. Elle est l'une des propriétés les plus importantes d'une surface solide. Elle caractérise l'affinité que possède un liquide pour une surface solide.

Énergie de surface

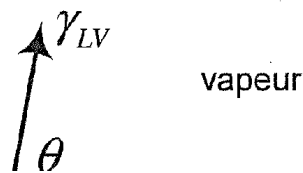
Lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur une surface solide plane, lisse et homogène, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact statique, θ_c (voir la Figure IL6). La mesure de cet angle permet de déterminer

l'énergie de surface (ou mouillabilité) du liquide ou du solide : surface hydrophobe ($\theta_c > 90^\circ$, faible énergie de surface), ou hydrophile ($\theta_c < 90^\circ$, grande énergie de surface). Un angle de contact égal à 0° correspond à un mouillage total. Lorsque $\theta_c > 150^\circ$, la surface est dite superhydrophobe.

Les tensions interfaciales solide/liquide γ_{SL} , solide/vapeur γ_{SV} et liquide/vapeur γ_{LV} . La relation entre ces trois tensions et l'angle de contact, dit aussi angle de contact statique, est décrite par l'équation de Young, représentée par la relation suivante:

solide/liquide γ_{SL} , solide/vapeur γ_{SV} et liquide/vapeur γ_{LV} . La relation entre ces trois tensions et l'angle de contact, dit aussi angle de contact statique, est décrite par l'équation de Young, représentée par la relation suivante [60] :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_c = 0$$



Représentation schématique de l'énergie de surface sur une surface plane.

3.2. Liaisons aux interfaces

3.2.1. Liaisons intramoléculaires

Liaison ionique. Elle résulte de l'association de deux ions de charges opposés.

Liaison ion-dipôle. Un moment dipolaire sur une molécule non ionique peut apparaître lorsque le barycentre des charges positives et négatives ne coïncide pas. Il peut y avoir une interaction entre un ion et une molécule non chargée (appelée dipôle). Suivant que l'orientation de ce dipôle soit fixe ou mobile, l'énergie d'interaction s'exprime respectivement par :

(Dipôle fixe)

$$U_m(z) = -\frac{ze\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{eq 2-1}$$

Liaison covalente. Elle résulte d'une distribution des électrons périphériques qui se déplacent sur des orbitales communes. La liaison covalente est directionnelle avec une direction pilotée par l'orbitale de l'atome. Son énergie est comprise entre 600 et 1000 kJ/mole.

Liaison métallique. La liaison métallique correspond à une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Son énergie est comprise entre 100 et 400 kJ/mole et la distance d'interaction est de 25 à 30 angströms.

3.2.2. Liaisons intermoléculaires

Liaison hydrogène : La petitesse de cet atome (hydrogène) (0.03nm) lui permet de s'approcher suffisamment d'un doublet électronique libre sans être repoussé par le reste de la molécule. Le plus souvent, on associe cette liaison à l'atome d'oxygène, car c'est dans l'eau que cet effet a été découvert. Sa force de liaison est de l'ordre de 10 à 40 kJ/mole.

Liaison de Van der Waals. Les liaisons de Van der Waals sont dues à des interactions électriques entre les molécules.

3.3. Interactions de deux surfaces

Pour comprendre l'interaction d'objet macroscopique, il faut maintenant être capable de sommer toutes les interactions individuelles à l'échelle des surfaces. Pour les forces de Van der Waals, il existe deux approches, une microscopique et l'autre macroscopique. Nous nous intéresserons uniquement au cas microscopique qui suppose l'additivité des forces uniquement dispersives (London) en négligeant le reste.

L'approche de Hamaker (1937) l'interaction entre un atome et un plan infini peut être obtenue (voir Figure 1-2) de manière exacte.

Si l'on considère un plan infini, la distance est suffisamment grande pour remplacer la sommation par une intégrale triple sur le demi-espace et l'énergie s'écrit donc :

$$W = - \frac{A}{6\pi D^3} \quad \text{eq 2-2}$$

Avec ρ , la densité atomique du plan infini supposée uniforme et D la distance entre l'atome et le plan. Pour deux plans, une intégration sur l'épaisseur doit être effectuée et l'on obtient l'expression suivante de l'énergie :

$$\frac{A}{12\pi D^2} = \quad \text{eq 2-3}$$

Avec A la constante de Hamaker définie par $A = \frac{3}{2} \pi^2 \rho^2 \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3$. On retrouve les expressions entre différentes surfaces dans la Figure 6 en fonction du rayon de courbure R de la surface. Dans les années 1950, de nombreuses expériences ont eu lieu pour vérifier la valeur des attractions

entre corps macroscopiques. L'avancée la plus importante est due principalement à la construction d'un appareil de mesure de force de surface, plus connu sous le nom de SFA. Nous reviendrons sur cet appareil au dernier chapitre.

3.4. PROPRIETES DE SURFACE ET ADHESION

Les propriétés de surface sont importantes car tous les implants sont en interface avec les tissus à leur surface. La propriété de surface est directement liée à la propriété en bloc car la surface est la limite discontinue entre différentes phases. Si la glace est en train de fondre, il y a deux surfaces créées entre trois phases : liquide (eau), gaz (air et vapeur d'eau) et solide (glace).

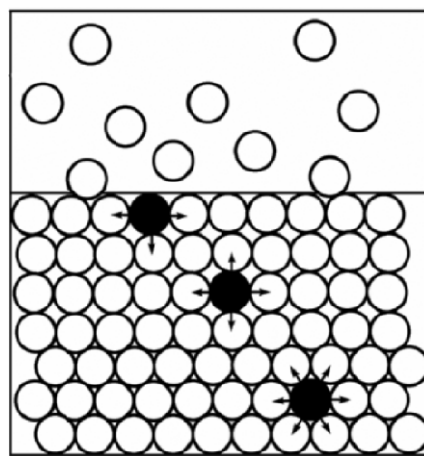


Figure 2-1. Représentation bidimensionnelle d'une surface. Les molécules de surface ne sont pas soumises aux forces équilibrées des atomes environnants dans le solide et sont donc plus réactives.

La tension superficielle se développe à proximité des limites de phase car les arrangements de liaison à l'équilibre sont perturbés, ce qui entraîne un excès d'énergie qui minimisera la surface, ainsi qu'illustré à la Figure 2-2. Un autre moyen de minimiser l'énergie de surface consiste à attirer des matériaux étrangers (adsorption) et à les lier avec un adsorbant (chimisorption). L'énergie libre de surface (dG) peut être exprimée comme suit:

$$dG = dw = \gamma dA, \quad \text{eq 2-4}$$

Où w est le travail effectué pour un changement de surface dA , et γ représente l'énergie de surface du matériau.

Les unités conventionnelles utilisées pour décrire les surfaces sont les **dynes par cm** ou les **ergs par cm²** pour l'énergie de surface (ou la tension), mais ces unités sont exactement les mêmes car un erg est égal à un dyne*cm. L'unité SI est N / m, comme indiqué dans le tableau 2-1.

Substances	Temperature (°C)	Surface tension (N/m)
Mercury		
Lead	20	0.465
	327	0.452
Zinc	419	0.785
Copper		
Gold	1470	1.103
	1420	1.128

1 N/m = 10^4 ergs/cm² = 10^3 dynes/cm

Tableau 2-1. Tension de surface des matériaux

Si un liquide tombe sur une surface solide, la gouttelette se répandra ou formera un globule sphérique, comme illustré à la Figure 2-2. A l'équilibre, la somme des tensions superficielles (GS, LS et GL) entre les trois phases (gaz, liquide et solide) dans le plan solide doit être nulle, car le liquide est libre de se déplacer jusqu'à ce que l'équilibre des forces soit établi. Donc,

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \cos \theta = 0, \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}}, \quad \text{eq 2-5}$$

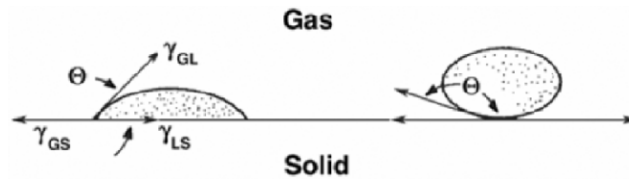


Figure 2-2. Mouillage et non mouillage d'un liquide sur la surface plane d'un solide. Notez l'angle de contact.

Où θ est appelé l'angle de contact. La caractéristique de mouillage peut être décrite comme :

$$\begin{aligned} \theta &= 0 \quad (\text{complete wetting}), \\ 0 < \theta < 90^\circ & \quad (\text{partial wetting}), \\ \theta > 90^\circ & \quad (\text{non-wetting}) \end{aligned} \quad \text{eq 2-6}$$

Notez que Eq (2-5) donne uniquement des rapports plutôt que des valeurs absolues de tension superficielle. Certaines valeurs d'angle de contact sont données dans le tableau 2-2.

La tension superficielle la plus basse d'un liquide (γ_{GL}) en contact avec une surface solide avec un angle de contact (θ) supérieur à zéro degré est appelée tension superficielle critique (γ_c). La surface critique la tension peut normalement être utilisée comme tension superficielle d'un solide, comme indiqué dans le tableau 2-3, pour certains polymères. La tension

superficielle critique peut-être mesurée en mesurant les angles de contact avec divers liquides d'énergie de surface connue. L'extrapolation de la courbe à un angle de contact nul équivaldrait à l'énergie de surface du matériau du substrat. Le graphe s'appelle le graphe de Zisman, comme le montre *la figure 2-3*.

Liquid	Substrate	Contact angle(°)
Methylene iodine, (CH ₂ I ₂)	Soda-lime glass	29
Water	Fused quartz	33
Mercury	Paraffin wax	107
	Soda-lime glass	140

Tableau 2-2. Angle de contact

Polymer	γ_c (dyne/cm)
Polyhexamethylene adipamide, nylon 66	46
Polyethylene terephthalate	43
Poly(6-amino caproic acid), nylon 6	42
Polyvinyl chloride	39
Polyvinyl alcohol	37
Polymethylmethacrylate	33–44
Polyethylene	31
Polystyrene	30–35
Polydimethyl siloxane	24
Poly(tetrafluoroethylene)	18.5

Tableau 2-3. Tension de surface critique des polymères.

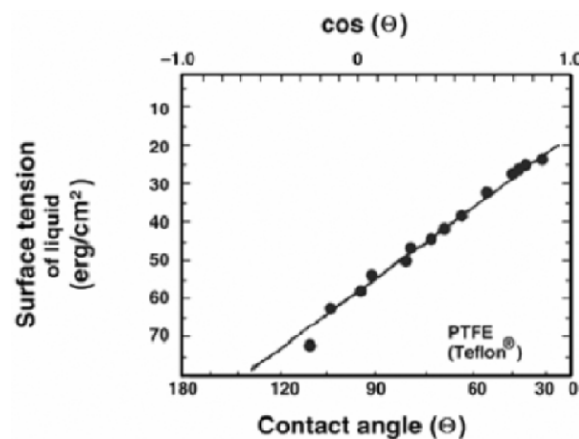


Figure 2-3. Diagramme de Zisman des angles de contact: le substrat en PTFE avec divers liquides (Baier, 1980).

Lorsque deux surfaces sont liées l'une à l'autre, on parle d'adhésion si les deux matériaux sont différents et de cohésion si ce sont les mêmes. Toutes les surfaces cimentées avec un agent de cimentation sont liées par adhérence ; par conséquent, l'agent de cimentation est un adhésif.

Pour une résistance interracial maximale, l'épaisseur de la couche adhésive doit être optimale.

Dans les applications dentaires et médicales, les adhésifs doivent être considérés comme un remède temporaire, car les tissus sont vivants, remplaçant les anciennes cellules par des nouvelles et détruisant ainsi la liaison initiale. Ce problème a conduit au développement d'implants poreux, ce qui permet aux tissus de se développer dans les interstices (pores), créant ainsi un système viable de verrouillage mutuel entre les implants et les tissus.

3.5. L'adhésion sur les biomatériaux :

3.5.1. Adhésion et Récepteur

L'adhésif est une substance (macromolécule superficielle, généralement des lectines ou des pro-téines de type lectine ou glucides) produite par des bactéries considérées comme spécifiques à cette adhésion. D'une manière générale, toute structure responsable d'activités agricoles peut être appelée adhésif. Les bactéries peuvent avoir de multiples adhésions pour différentes faces (différents récepteurs). Un récepteur est un composant (connu et putatif) à la surface des biomatériaux ou des tissus hôtes qui est lié par le site actif d'un adhésif pendant le processus d'adhésion spécifique.

3.5.2. Facteurs influençant l'adhésion bactérienne

L'adhésion des bactéries est un processus très compliqué qui dépend de nombreux facteurs, notamment les caractéristiques des bactéries elles-mêmes, la surface de la cible et des facteurs environnementaux, tels que la présence de protéines sériques et de substances bactéricides. Pour aider à mieux comprendre le comportement unique de certaines bactéries, les caractéristiques de surface du matériau et l'environnement, il est possible de contrôler le processus d'adhérence en modifiant ces facteurs.

4. Tissus et cellules biologiques:

Quelle que soit la qualité du biomatériau reste un corps étranger et son introduction dans l'organisme, entraîne une réaction plus ou moins importante du tissu environnant.

La réaction tissulaire constitue une réaction inflammatoire *a minima*, où l'on retrouve les cinq phases classiques de l'inflammation, les trois premières étant généralement faibles et inapparentes :

- phase initiale d'induction,
- phase d'hyperhémie et de stase sanguine,
- phase d'exsudation plasmatique,
- phase d'infiltration cellulaire
- phase de réparation.

Cependant ce type de réaction dépend du tissu cible et de la durée de contact avec ce tissu. Au sein d'une cavité naturelle c'est la muqueuse et plus spécifiquement l'épithélium qui joue le rôle d'interface entre l'organisme et le matériau.

La phase de réparation peut se faire de trois façons :

- Intégration harmonieuse et colonisation par des tissus vivants.
- Encapsulation par une coque fibreuse et tolérance.
- Élimination spontanée dans des délais variables, notamment en cas d'infection.

5. Effets de l'hôte sur l'implant et de l'implant sur l'hôte

5.1. Effet de l'implant sur l'hôte

5.1.1. Test de cytotoxicité

Des essais de culture de cellules sont utilisés pour évaluer la biocompatibilité d'un matériau ou d'un extrait par l'utilisation de cellules isolées in vitro. Ces techniques sont utiles pour évaluer le potentiel de toxicité ou d'irritation des matériaux et produits chimiques. Ils fournissent un excellent moyen de l'écran de matières avant les tests

Il existe trois tests de cytotoxicité couramment utilisés pour les dispositifs médicaux

- : 1- Essai est placé directement sur les cellules en croissance sur milieu de culture
- 2- Le test de diffusion en gélose est approprié pour les matériaux à haute densité, telles que les fermetures en élastomère.
- 3- Le test d'élution MEM utilise différents médias extraction et les conditions d'extraction pour tester des dispositifs selon les conditions réelles d'utilisation ou à exagérer ces conditions.

5.1.2. Déterminer les effets cytotoxiques

Par des moyens soit qualitative ou quantitative. L'évaluation quantitative de la cytotoxicité est préférable. Des moyens qualitatifs sont appropriés aux fins de dépistage.

-Évaluation qualitative : Examiner les cellules au microscope optique avec coloration cytochimie si désiré. Évaluer les changements, par exemple, la morphologie, la vacuolisation générale, le détachement lyse cellulaire, et l'intégrité des membranes. Le changement de morphologie normale doit être consignée dans le rapport de test de manière descriptive ou numériquement. La méthode d'évaluation et les résultats de l'évaluation doivent être inclus dans le rapport d'essai. La réalisation d'une note numérique supérieure à 2, est considérée comme un effet cytotoxique.

-L'évaluation quantitative : la mort des cellules de mesure, l'inhibition de la croissance cellulaire, la prolifération cellulaire ou la formation de colonies. Le nombre de cellules, la quantité de protéines, de la libération d'enzymes, la libération de colorant vital, la réduction du colorant vital ou tout autre paramètre mesurable peut être quantifiée par des moyens objectifs. La mesure objective et la réponse doit être enregistrée dans le rapport d'essai. Réduction de la viabilité cellulaire de plus de 30% est considérée comme un effet cytotoxique. D'autres critères, y compris les différents points de coupure ou d'un ratio acceptable d'essai à la suite de contrôle doit être justifiée par des lignées de cellules de remplacement ou de tissus multicouches constructions.

5.1.3. Genotoxicologie mutagenicite

L'OCDE est l'Organisation de coopération et de développement économiques, écrit les méthodes d'essai que nous suivons de génotoxicité, cancérogénicité, toxicité pour la reproduction et les tests.

a. Génotoxicité :

Soit dit en passant, un cancérigène chimique premier a été identifié par un chirurgien britannique, Sir Percival Pott (1713-1788). Il a observé une incidence élevée de cancer de la

peau du scrotum chez les patients qui avaient été ramoneurs que les garçons-étaient l'agent cancérigène de goudron de houille. Il est intéressant que le produit chimique cancérogène aujourd'hui la plus courante soit une fumée de tabac liées au composé.

b. Les gènes et les chromosomes :

Une séquence de nucléotides est appelé un gène. Lire en groupes de trois, les nucléotides dans un gène de fournir un alphabet qui code pour des polypeptides. Cela nous amène à une règle de base de la biologie: un gène, un polypeptide .

c. Mutations :

Agents génotoxiques sont également connus comme mutagènes, le mot pour les agents ou les événements que les mutations cause. Les mutations sont des modifications de l'ADN qui se traduisent par un gène, c'est à dire mal exprimée, un polypeptide dysfonctionnel. Si le polypeptide est essentiel à la vie, la cellule va mourir. Si le nouveau polypeptide est bénéfique à la vie, la mutation pourrait entraîner une forte cellule; si la cellule est un sperme ou d'ovules, la mutation pourrait entraîner une espèce plus forte. Si le polypeptide dysfonctionnel altère la capacité de la cellule pour réguler sa propre croissance, la mutation pourrait provoquer le cancer. La plupart des mutations sont réparées par le toilettage de la cellule et les mécanismes de réparation. Mais la mutation peut être exprimée lors de la réparation est manquée. Un seul événement mutationnel pourrait devenir un cancer cliniquement décelable dans environ six ans.

5.1.4. Des tests de génotoxicité :

Alors que nous pouvons tester soit génotoxicité ou de carcinogénicité, de tests de génotoxicité est beaucoup plus rapide et moins coûteuse : quelques mois et ~ 100.000 \$, comparativement à 24 mois et ~ \$ 1, 000,000. Il est aussi plus humain parce qu'il ne cause pas de souffrance aux animaux vivants. Il existe plusieurs types de tests de génotoxicité: (seize ou alors sont décrites par l'OCDE) . -

5.1.5. Stratégie essai de génotoxicité:

Les cellules bactériennes et de mammifères sont utilisés comme systèmes d'essai, et les deux mutations du gène et la clastogénicité sont évalués en tant que paramètres.

Dans l'essai in vivo et in vitro:

Les tests in vitro sont les tests effectués dans les systèmes cellulaires, des tests in vivo sont les tests effectués en totalité, les animaux vivants. Les tests in vitro sont préférés à des tests in vivo, car ils ne pas exposer l'animal entier à la douleur ou des souffrances.

6. Reference:

1. *Biomaterials An Introduction*, Joon Park R.S. Lakes. Springer Science 2007

Chapitre 3. Exigences des biomatériaux

3. Exigences mécaniques pour les biomatériaux.
4. Mécanismes de dégradation des biomatériaux et ses conséquences (Corrosion, usure, vieillissement, en dissolution, oxydation, biodégradation, ...).
5. Reference.



1. Exigences mécaniques pour les biomatériaux,

Parmi les propriétés les plus importantes pour l'application de matériaux en médecine et en dentisterie figurent les propriétés mécaniques. Nous étudierons les propriétés mécaniques fondamentales qui seront utilisées dans les chapitres suivants.

1.1. Stress et contrainte :

La contrainte est définie comme une force par unité de surface, qui est généralement exprimée en newtons par mètre carré (Pascal, Pa):

$$\text{Stress} (\sigma) = \frac{\text{force}}{\text{cross-sectional area}}$$

equ 3-1

Il est possible de désigner la déformation par le rapport à la longueur totale, c'est-à-dire longueur déformée / longueur d'origine. Les déformations associées aux différents types de contraintes sont appelées déformations en traction, en compression et en cisaillement (voir Figure 3-1).

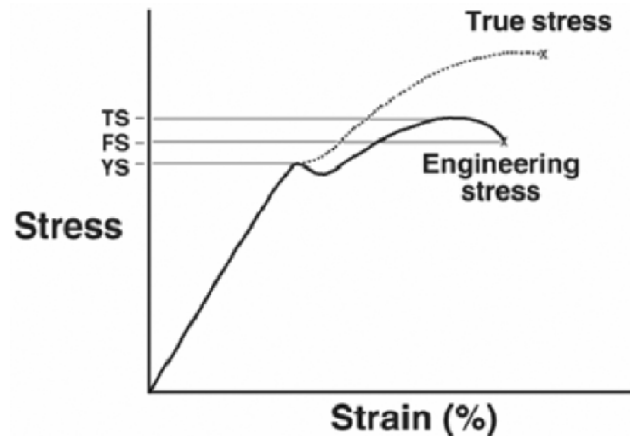


Figure 3-1. Comportement sous contrainte(Stress)-déformation(Strain) d'un matériau idéal.

Le graphe de contrainte-déformation c'est une réponse continue du matériau à la force imposée peut être obtenue, comme illustré à la figure 3-1. La courbe contrainte-déformation d'un solide est délimitée par la limite d'élasticité (y ou YP) en régions élastiques et plastiques.

Dans la région élastique, la contrainte augmente directement proportionnellement à la

contrainte appliquée suivant la loi de

Hooke:

$$\sigma = E \epsilon$$

equ 3-2

La pente (E) de la courbe contrainte / déformation traction / compression est appelée module de Young ou module d'élasticité. Plus un matériau est rigide, plus la valeur de E est élevée et plus il est difficile de la déformer. Une analyse similaire peut être réalisée pour la déformation par cisaillement, dans laquelle le module de cisaillement (G) est défini comme la pente initiale de la courbe de contrainte de cisaillement en fonction de la contrainte de cisaillement. L'unité du module est la même que celle de la contrainte car la déformation est sans dimension. Le module de cisaillement d'un matériau isotrope est lié à son module de Young par :

Avec ν est le coefficient de Poisson du matériau.

Le coefficient de Poisson est défini comme le rapport négatif de la contrainte transversale à la contrainte longitudinale pour le chargement en traction ou en compression d'un barreau. Le coefficient de Poisson est proche de 1/3 pour les matériaux rigides courants et légèrement inférieur à 1/2 pour les matériaux de base et les tissus biologiques mous. Par exemple, étirez

un élastique de 10% de sa d'environ 5%.

longueur initiale et les dimensions de la section diminueront

Dans la zone plastique, les

variations de contrainte ne sont plus proportionnelles à la

contrainte appliquée. En outre, lorsque la contrainte appliquée est supprimée, le matériau ne reprendra pas sa forme d'origine mais sera déformé de manière permanente, ce qui s'appelle une déformation plastique. La figure 3-2 est une illustration schématique de ce qui se passera à l'échelle atomique lorsqu'un matériau est déformé.

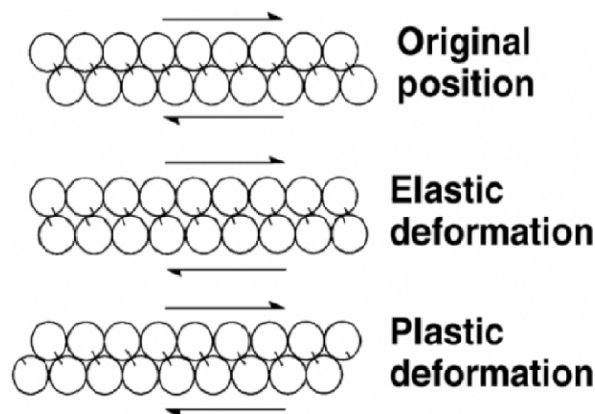


Figure 3-2. Diagrammes schématiques d'un modèle atomique bidimensionnel après déformation élastique et plastique.

En revenant à la Figure 3-1, on peut voir un pic de contrainte souvent suivi d'une diminution apparente jusqu'à atteindre un point de rupture du matériau. La contrainte maximale est connue sous le nom de résistance à la traction ou ultime résistance à la traction (TS); la contrainte à l'origine de la défaillance est appelée défaillance ou résistance à la rupture. Dans de nombreux matériaux tels que les aciers inoxydables, il y a des points critiques d'élasticité. Ce point est caractérisé par une augmentation temporaire de la charge sans augmentation supplémentaire du stress. Il est parfois difficile de déchiffrer la limite d'élasticité car la déviation par rapport au comportement linéaire peut être masquée par le

bruit dans les données. Par conséquent, une limite d'élasticité (généralement de 0,2 à 1,0%) est utilisée à la place de la limite d'élasticité d'origine. Plus précisément, le seuil d'élasticité basé sur l'offset est la contrainte à laquelle une déformation résiduelle de 0,2% (ou 1%) se produit après le retrait de la charge.

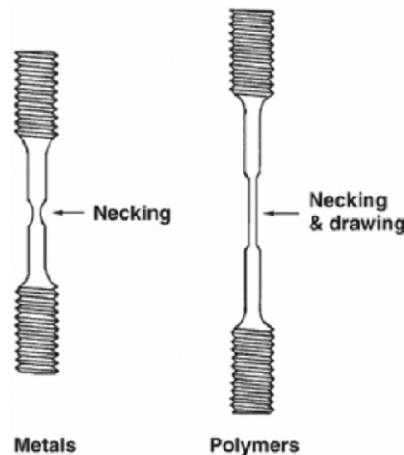


Figure 3-3. Caractéristiques de déformation des métaux et des plastiques sous contrainte. Notez que les métaux se rompent sans autre allongement après la striction; Au contraire, dans les plastiques, la région étranglée subit une déformation supplémentaire appelée étirage.

6. Mécanismes de dégradation des biomatériaux et ses conséquences.

6.1. Dégradation statique

Une défaillance mécanique survient généralement par fracture. La rupture d'un matériau peut être caractérisée par la quantité d'énergie par unité de volume requise pour produire la défaillance. La quantité est appelée dureté et peut être exprimée en termes de contrainte et de déformation:

6.2. Corrosion implants métalliques

La corrosion est la réaction chimique indésirable d'un métal avec son environnement, entraînant une dégradation continue en oxydes, hydroxydes ou autres composés. Le fluide tissulaire dans le corps humain contient de l'eau, de l'oxygène dissous, des protéines et divers ions tels que des chlorures et des hydroxydes. En conséquence, le corps humain présente un environnement très agressif vis-à-vis des métaux utilisés pour l'implémentation. La résistance à la corrosion d'un matériau d'implant métallique est par conséquent un aspect important de sa biocompatibilité.

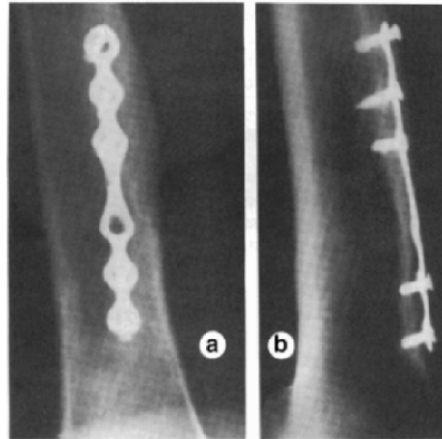


Figure 3-4. Corrosion d'un métal obsolète: (a) vue de dessus, (b) vue de côté.

Radiographie d'une plaque d'os en acier au vanadium en place depuis 30 ans. Les vis ont perdu leur contour net en raison de la corrosion. Réimprimé avec la permission de Bechtol et al. (1959). 1959, Balliere, Tindall, & Cox.

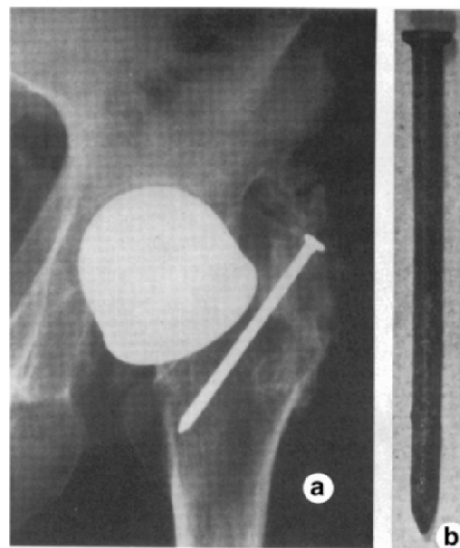


Figure 3-5. Corrosion due à l'utilisation de métaux inappropriés. (a) Radiographie d'une arthroplastie de la hanche liée à un moule CoCrMo. Un clou de fer ordinaire a été utilisé pour rattacher le grand trochanter ostéotomisé. (b) Le clou récupéré est extrêmement rouillé. Réimprimé avec la permission de Bechtol et al. (1959). © 1959, Balliere, Tindall, & Cox

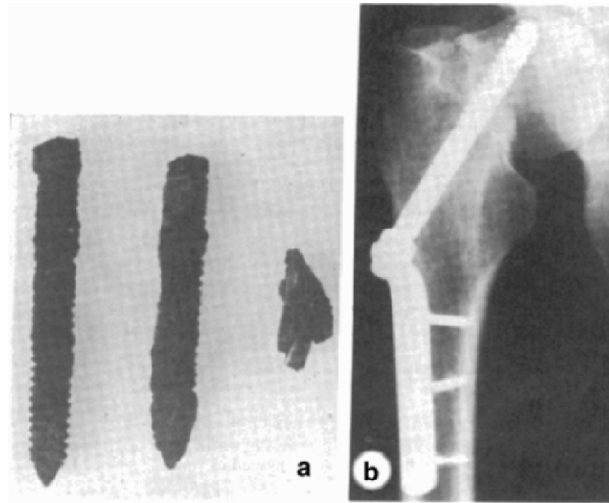


Figure 3-6. Implantation involontaire de métaux mélangés: (a) vis cassées et corrodées et foret cassé retirés d'un patient; (b) Radiographie du dispositif de fixation de la fracture montrant les vis et le foret. Réimprimé avec la permission de Bechtol et al. (

L'expérience acquise en orthopédie suggère que la corrosion est minimisée comme suit :

1. Utilisez des métaux appropriés.
2. Évitez d'implanter différents types de métaux dans la même région. dans le processus de fabrication, fournir des pièces appariées du même lot de même variante d'un alliage donné.
3. Concevez l'implant de manière à minimiser les creux et les crevasses.
4. En chirurgie, évitez le transfert de métal des outils vers l'implant ou le tissu. Éviter contact entre les outils métalliques et l'implant, sauf si des précautions particulières sont prises.
5. Reconnaître qu'un métal résistant à la corrosion dans un seul corps peut se corroder dans une autre partie du corps.

L'expérience en milieu dentaire a conduit aux suggestions suivantes corrosion :

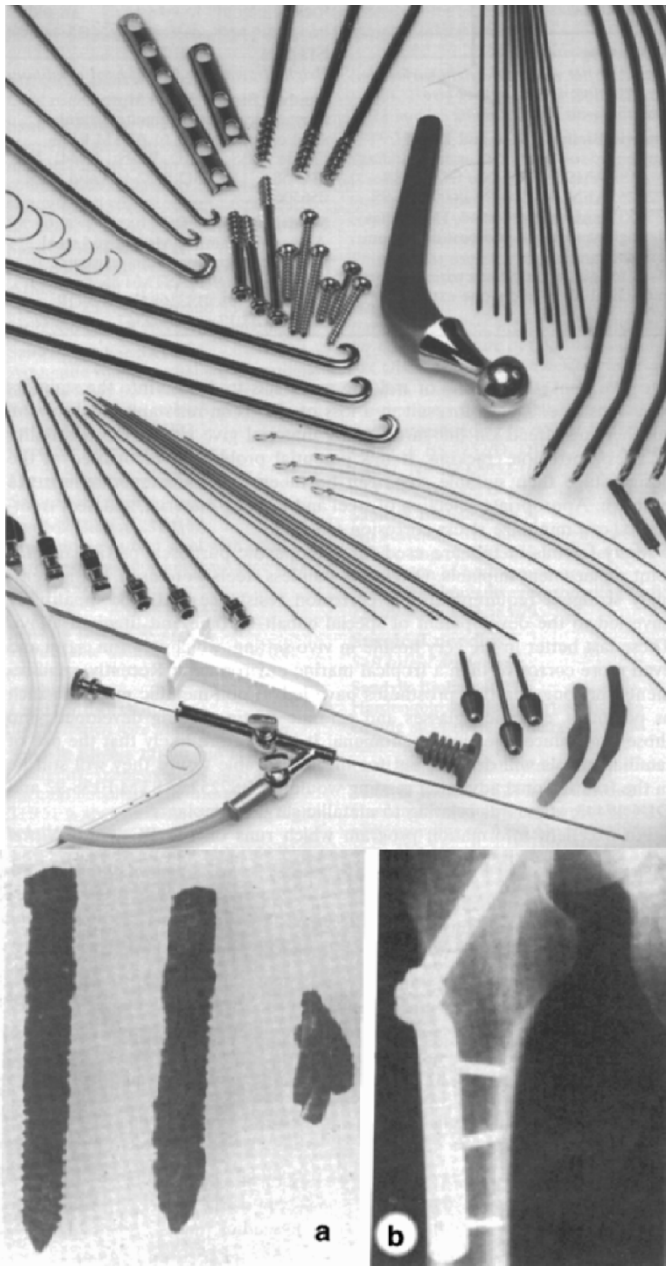
1. Évitez d'utiliser des métaux mélangés pour restaurer les dents en apposition et, si possible, dans la même bouche.
2. Utilisez une base isolante lorsque vous assoyez une restauration métallique pour minimiser la conduction électrique en dessous de la restauration.
3. Évitez les conditions qui entraînent une accumulation de plaque, car le pH des régions couvertes par la plaque sera réduit. Cela pourrait entraîner de la corrosion.

2. References :

2. *Biomaterials An Introduction*, Joon Park R.S. Lakes. Springer Science 2007

Chapitre 4. Biomatériaux métalliques

4. Structure des métaux, classification,
5. Principaux biomatériaux métalliques, propriétés,
6. Caractérisation et applications principales.
7. Exemples
8. Reference



1. Structure des métaux, classification

Le premier acier inoxydable utilisé pour les matériaux d'implant était de type 302, ce qui est plus résistant que l'acier et plus résistant à la corrosion. L'acier au vanadium n'est plus utilisé dans les implants car sa résistance à la corrosion est insuffisante. Plus tard, l'acier inoxydable a été introduit. Il contient du molybdène pour améliorer la résistance à la corrosion dans l'eau salée. Cet alliage est devenu l'acier inoxydable de type 316. Dans les années 1950, la teneur en carbone de l'acier inoxydable 316 passa de 0,08% à 0,03% en poids maximum pour une meilleure résistance à la corrosion à la solution de chlorure. Elle devint 316L.

1.1. Formation des grains et joints de grains

La plupart du temps, lorsqu'un matériau solidifie, de nombreux cristaux se forment dans le liquide et un solide polycristallin (plusieurs cristaux) se forme. Le moment où le cristal commence à croître est appelé nucléation et le point où il se produit le point de nucléation.

A la température de solidification, les atomes du liquide, commencent à se lier entre eux aux points de nucléation et à former des cristaux (**Figure 4-1**). Très souvent, la solidification est initiée par la présence d'impuretés dans le liquide. Lorsque la température diminue, les atomes vont se déposer sur les impuretés et le cristal va commencer à se former. Ce processus est appelé nucléation hétérogène.

Les tailles finales individuelles des cristaux dépendent du nombre de points de nucléation. La taille des cristaux augmente par l'addition progressive d'atomes et croisse jusqu'à ce qu'il touche le cristal voisin en formation (Figure 4-1).

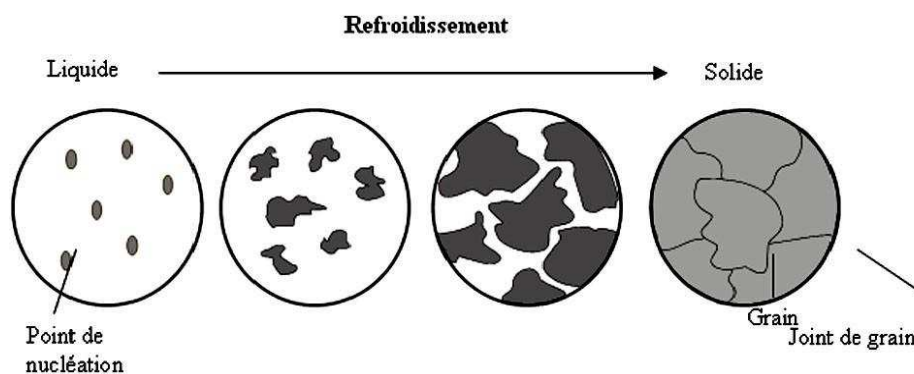


Figure 4-1 : Solidification d'un métal par nucléation hétérogène

Le cristal est appelé grain et les joints entre les cristaux, joints de grains (Figure 4-1). La zone du joint de grain est formée d'atomes qui n'ont pas de structure cristalline (zone désordonnée).

Un refroidissement rapide ou la présence d'un plus grand nombre d'impuretés (on peut en ajouter volontairement) résultera en un plus grand nombre de points de nucléation et par conséquent, de grains de plus petites tailles (structure à grains fins). Un refroidissement lent résultera généralement en des grains plus grands.

1.2. Dendrites

Dans les métaux, les cristaux se formant lors du refroidissement suivent généralement un schéma de solidification qui consiste en une branche principale et de multiple ramification. Le cristal ressemble à un pin et est appelé dendrite (**Figure 4-2**). La forme dendritique apparaît parce que les cristaux croissent selon des plans définis suite au treillis qu'ils créent.

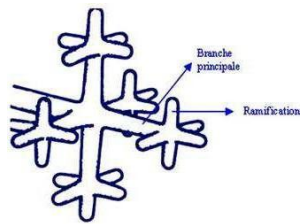


Figure 4-2 : Représentation schématique d'une dendrite

1.3. Fabrication d'implants en acier inoxydable

Les aciers inoxydables austénitiques travaillent très rapidement, comme le montre la figure 4-3, et ne peuvent donc pas être travaillés à froid sans traitements thermiques intermédiaires. Cependant, les traitements thermiques ne doivent pas induire la formation de carbure de chrome (Cr_2C) dans les joints de grains, ce qui risquerait d'épuiser le Cr et le C dans les grains et de provoquer une corrosion. Pour la même raison, les implants en acier inoxydable austénitique ne sont généralement pas soudés.

Des déformations des composants dues aux traitements thermiques peuvent se produire, mais ce problème peut être résolu facilement en contrôlant l'uniformité du chauffage. Un autre effet indésirable du traitement thermique est la formation de dépôts calcaires superficiels à éliminer soit chimiquement (acide), soit mécaniquement (sablage). Une fois les écailles retirées, la surface du composant est polie pour donner un fini miroir ou mat. La surface est ensuite nettoyée, dégraissée et passivée à l'acide nitrique (norme ASTM F86). Le composant est lavé et nettoyé à nouveau avant l'emballage et la stérilisation.

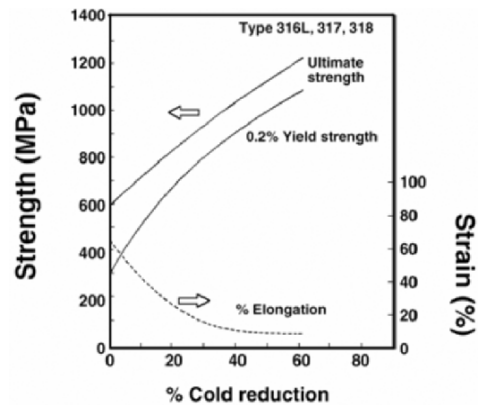


Figure 4-3. Effet du travail à froid sur le rendement et la résistance à la traction de l'acier inoxydable 18-8. Réimprimé avec la permission de ASM (1978). Copyright © 1978, Société américaine des métaux

2. Principaux biomatériaux métalliques, propriétés,

Les métaux ont été utilisés sous différentes formes comme implants. Le premier métal

développé spécifiquement pour une utilisation humaine était le «Sherman Vanadium Steel», utilisé pour la fabrication de plaques et de vis pour fractures osseuses. La plupart des métaux utilisés dans la fabrication des implants (Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo et W, par exemple) peuvent être tolérés par le corps en quantités infimes. Parfois, ces éléments métalliques, sous forme naturelle, sont essentiels aux fonctions cellulaires (Fe), à la synthèse de la vitamine B12 (Co) et à la réticulation de l'élastine dans l'aorte (Cu) mais ne peuvent être tolérés en grande quantité dans le corps. La biocompatibilité des métaux implantés est extrêmement

préoccupante car ils peuvent se corroder dans l'environnement corporel hostile. Les conséquences de la corrosion sont notamment la perte de matériau, ce qui affaiblira l'implant, et probablement plus important encore, le fait que les produits de corrosion s'échappent dans les tissus, entraînant des effets indésirables.

2.1. Propriétés de l'acier inoxydable

Les propriétés mécaniques des aciers inoxydables type 316 et type 316L sont présentes sur « Le tableau 1-1 ». Comme on peut le constater, il existe un large éventail de propriétés en fonction du traitement thermique (pour obtenir des matériaux plus mous) ou du travail à froid (pour une résistance et une dureté supérieure). Le concepteur doit donc être prudent lors de la sélection de matériaux de ce type. Même les aciers inoxydables de type 316L peuvent se corroder à l'intérieur du corps dans certaines circonstances, comme dans une région fortement

sollicitée et pauvre en oxygène. Cependant, ils sont appropriés pour une utilisation dans des ~~dispositifs temporaires tels que des plaques de fracture, des vis et des ongles de hanche.~~

71 (490)					
125 (860)					
196 (1350)					
125 (860)					
150 (1035)					
	Condition	Ultimate tensile strength, min ksi (MPa)	Yield strength (0.2% offset), min, ksi (MPa)	Elongation 2 in. (50.8 mm) min, %	Rockwell hardness max
	Bar and wire (F138)				
	Annealed		27.5 (190)	40	
	Cold worked		100 (690)	12	
	Extra hard		—	—	—
	Cold drawn		—	—	—
				5	
71 (490)					
125 (860)	Sheet and strip (F139)				
	Annealed		27.5 (190)	40	95HRB
	Cold worked		100 (690)	10	
Stainless steels (F138 and F139 of ASTM).					
1 ksi = 1,000 psi, 1 psi = 6,895 Pa					

Tableau 4-1. Propriétés mécaniques des implants chirurgicaux en acier inoxydable (ASTM, 2000)

3. Caractérisation et applications principales.

Un amalgame est un alliage dans lequel l'un des métaux composants est le mercure. La raison pour laquelle l'amalgame est utilisé comme matériau d'obturation dentaire est que, comme le mercure est un liquide à température ambiante, il peut réagir avec d'autres métaux tels que l'argent et l'étain et former une masse plastique qui peut être emballée dans la cavité et qui durcit (ensembles) avec le temps. Pour remplir une cavité, le dentiste mélange de l'alliage solide, fourni sous forme particulière, avec du mercure dans un tritrateur mécanique. Le matériau résultant est facilement déformable et est ensuite emballé dans la cavité préparée. L'alliage solide est composé d'au moins 65% d'argent et pas plus de 29% d'étain, 6% de cuivre, 2% de zinc et 3% de mercure.

L'or et les alliages d'or sont des métaux utiles en dentisterie en raison de leur durabilité, stabilité et résistance à la corrosion. Les obturations en or sont introduites par deux méthodes: la coulée et le mailletage. Les restaurations en fonte sont réalisées en prenant une empreinte de cire de la cavité préparée, en faisant un moule à partir de cette empreinte dans un matériau tel que la silice de gypse, qui tolère les températures élevées, et en coulant de l'or fondu dans le moule.

Le platine améliore également la résistance, mais pas plus de 4% environ peuvent être ajoutés, ou le point de fusion de l'alliage est excessivement élevé. L'argent compense la couleur du cuivre. Une petite quantité de zinc peut être ajoutée pour abaisser le point de

fusion et piéger les oxydes formés pendant la fusion.

Les alliages nickel-titane présentent une propriété inhabituelle en ce que, après la

déformation du métal, ils peuvent reprendre leur forme précédente après chauffage. Ce phénomène est appelé effet de mémoire de forme. L'effet de mémoire de forme (SME *the shape memory effect*) de l'alliage Ni-Ti a été observé pour la première fois par Buehler et Wiley au U.S.Naval Ordnance Laboratory (NOL)

Le tantale (Ta) a fait l'objet d'études sur des implants animaux et s'est révélé très biocompatible en raison de la mince couche d'oxyde formée qui empêche la pénétration de l'oxygène, comme c'est le cas avec le titane. Le tantale radioactif (Ta182) a été utilisé pour traiter les tumeurs de la tête et du cou. Les stents artériels fabriqués à partir d'un seul filament de tantale tissé aident à ouvrir les vaisseaux occlus. De plus, le tantale poreux (porosité de 72 à 81%) a été testé comme substitut de greffe osseuse pour la tête fémorale, comme le montre la figure 4-4.

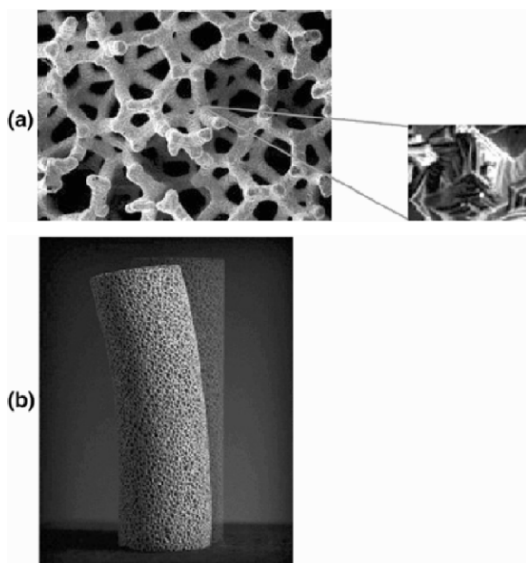


Figure 4-4. Image SEM du Ta poreux à utiliser pour la croissance des tissus durs pour la fixation de l'implant (a) et la tige poreuse étant pliée, montrant sa flexibilité (b). Reproduit avec l'aimable autorisation de Zimmer Inc .

4. Examples

Example 1

Calculate the amount of volume change when iron is oxidized to FeO ($\rho = 5.95 \text{ g/cm}^3$). The density of Fe is 7.787 g/cm^3 .

$$\frac{71.85 \text{ g/mol}}{5.95 \text{ g/cm}^3} = 12.08 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Since the molecular weight of Fe is 55.85 g/mol ,

$$\frac{55.85 \text{ g/mol}}{7.7 \text{ g/cm}^3} = 7.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

The molecular weight of FeO is 71.85 g/mol ; hence,

$$\text{cm}^3/\text{mol}$$

prostheses made of Co-Cr-Mo from the femoral head of a hip joint
Assume the corrosion rate is 0.14 mm/yr and that all of the

Calculate the number of Co atoms
alloy.

$$\frac{65.2 \text{ g/mol} \times 0.014 \text{ cm/yr} \times 8.83 \text{ g/cm}^3}{58.93 \text{ g/mol}} = 0.152 \text{ cm}^3/\text{yr}$$

Assume a nominal diameter of the prosthetic femoral head of 28 mm . The surface area is

$$A = 4\pi(1.4 \text{ cm})^2 = 24.63 \text{ cm}^2$$

Half of this area is

Therefore, the volume of

of Co is 8.83 g/cm^3 , and the atomic weight is 58.93 , and the alloy is about

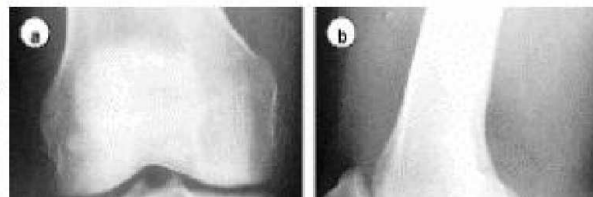
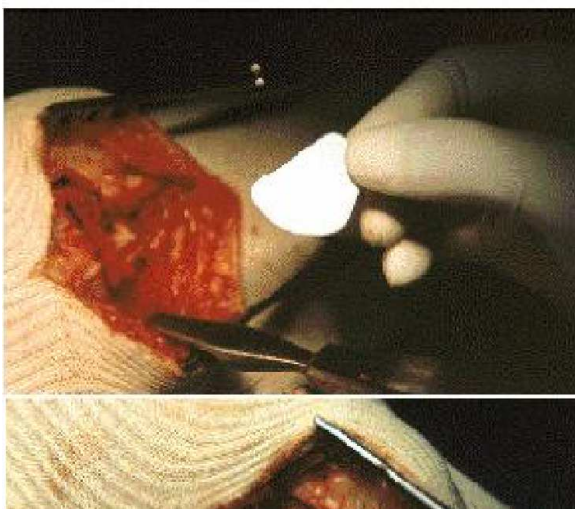
5. Reference:

$$\text{atoms/yr} = 1.0 \times 10^{22} \text{ atoms/yr, or } 3.2 \times 10^{14} \text{ atoms per second.}$$

1. *Biomaterials An Introduction*, Joon Park R.S. Lakes. Springer Science 2007

Chapitre 5. Biomatériaux céramiques et composites

3. Caractérisation des céramiques
4. Concept de biomatériaux inertes/bioactifs.
5. Exemples
6. Reference:



1. Caractérisation des céramiques

1.1. Structure

Les céramiques sont un peu plus complexes que les structures métalliques. Elles sont composées d'éléments métalliques et de substances non métalliques tels que des oxydes, des nitrides et des silicates. Elles peuvent apparaître soit comme des **solides cristallins**, soit comme des solides amorphes, ce dernier groupe étant appelé des verres ou encore être une combinaison de cristaux et de **verres**. La cohésion de celles-ci est assurée par des liaisons ioniques ou covalentes. Par conséquent, ce sont des matériaux durs, résistants à l'usure et fragiles.

1.2. composition

Dans les céramiques, les ions chargés négativement (anions) sont souvent différents en taille des ions chargés positivement (cations).

Il y a beaucoup d'applications des céramiques en dentisterie : elles sont utilisées comme charges dans les résines composites, dans les verres ionomères et dans les céramiques de restaurations (inlays, onlays, coiffe, ...).

La **silice (SiO₂)** forme la base de beaucoup de céramiques. Bien qu'elle ait une formule chimique simple, c'est un matériau polyvalent qui peut exister sous différentes formes. L'unité de base de la silice est (SiO₄)⁴⁻, tétraèdre régulier : un ion Si⁴⁺ est entouré de quatre ions O²⁻ (**Figure 5-1**).

Ce solide doit néanmoins rester électriquement neutre et pour cela, le nombre de charges positives des cations Si⁴⁺ doit être égal au nombre de charges négatives des anions O²⁻. Par conséquent, il faut deux fois plus d'ions oxygène que d'ions silicium. Un ion oxygène sera donc partagé entre deux tétraèdres unis par leurs sommets. L'arrangement spatial peut prendre plusieurs formes et notamment le quartz, hexagonal et la cristobalite –β, cubique.

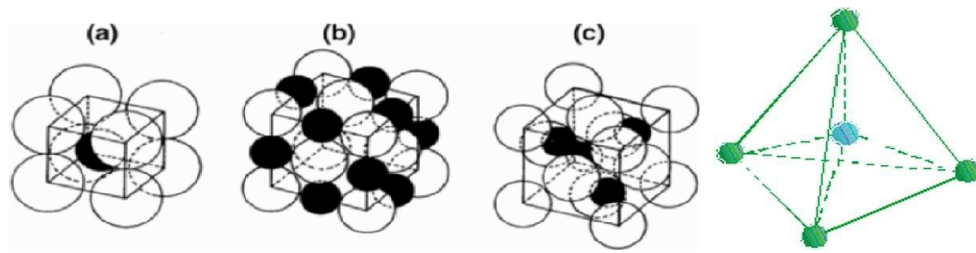


Figure 5-1 : Représentation schématique du tétraèdre de silice (SiO_4)⁴⁻.

Structures AX de la céramique. Les sphères sombres représentent les ions positifs (A^+) et les cercles représentent les ions négatifs (X^-).

Elle est **sous forme cristalline** dans le *quartz*, la *crystobalite* et la *tridymite*, ou **sous forme de verre** (ou amorphe) comme dans les *verres de silice*. La capacité d'un composé comme la silice à exister sous différentes formes ayant des caractéristiques distinctes différentes est appelée *polymorphisme* figure 5-2 .

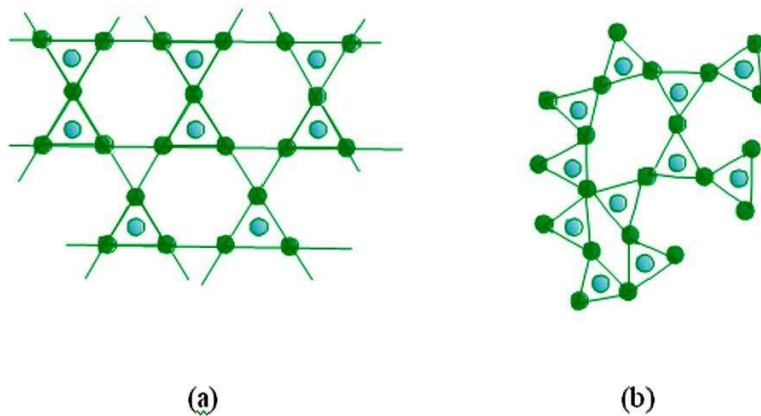


Figure 5-2 : Représentation bidimensionnelles de la silice

(a) cristalline - (b) amorphe (ou vitreuse)

1.3. fabrication

La silice est utilisée comme base dans la formulation de beaucoup de céramiques, particulièrement en combinaison avec l'oxyde d'aluminium avec lequel elle forme les verres d'aluminosilicates, tels qu'utilisés dans les verres ionomères. De façon similaire, les verres feldspathiques sont utilisés dans les céramiques de restaurations, et sont des composés contenant des oxydes d'aluminium et de silicium en combinaison avec le potassium, le sodium ou le calcium (ex. $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

Les silicates ont une structure dérivée de celle de la silice : c'est la même unité de base mais

des ions métalliques tels que le Mg par exemple viennent se lier aux tétraèdres de silice en leur cédant des électrons. l'intermédiaire d'ions Mg^{2+} . Dans le Mg_2SiO_4 , les tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ sont liés par . Il y a un grand nombre de silicates de structures et de compositions variées mais l'unité de base est toujours le $(SiO_4)^{4-}$.

1.4. Frittage

Le frittage à l'état solide est un traitement thermique de poudre compact. Durant le processus de frittage, la matière prend le chemin suivant : elle circule des régions dans lesquelles le potentiel chimique est élevé vers les régions dans lesquelles le potentiel chimique est faible (thermodynamique). Les flux de matière sont régis par les mécanismes de transport (cinétique). Il existe deux forces motrices qui régissent le transport de matière. La première est le gradient de potentiel chimique, la deuxième est la contrainte générée aux contacts entre les grains.

Au cours de processus de frittage on peut distinguer 3 étapes (figure 1.20). La première étape correspond à la formation et à la croissance des ponts entre particules, elle se produit par réarrangement des grains qui se collent entre eux. La seconde étape consiste à l'élimination de la porosité ouverte. Enfin, la dernière étape, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières étapes de frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints des grains.

2 étapes

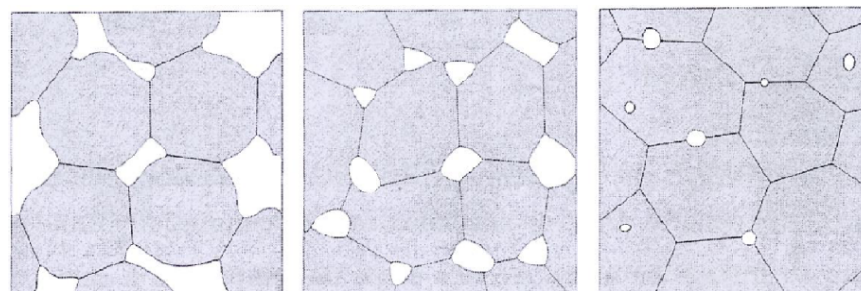


Figure 5.3 : Représentation schématique des trois étapes de frittage [43]

Lorsqu'une poudre est frittée, des ponts se forment entre les grains grâce au transport de matière, un phénomène qui permet aussi de densifier le matériau. Cependant, lors du processus, il existe un phénomène qui ne permet pas la densification croissance de grains. En d'autres termes, le transport de matière

du matériau : la ne provoque pas

obligatoirement la densification du matériau. La densification n'est pas seulement déterminée par la meilleure manière d'optimiser le transport de matière, mais elle est aussi déterminée par la nature des mécanismes de transport de matière. Il existe quatre mécanismes distincts de transport de matière contribuant à la formation des ponts et à la densification : évaporation-condensation, diffusion de surface, diffusion en volume et diffusion aux joints de grains.

1.5. Propriétés physiques

Les céramiques sont généralement dures; en fait, la mesure de la dureté est calibrée avec des matériaux céramiques. Le diamant est le plus dur, avec un indice de dureté sur l'échelle de Mohs de 10, et le talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{COH}$) est le plus mou (dureté de Moh 1), et d'autres comme l'alumine (Al_2O_3 ; dureté 9) de quartz (SiO_2 ; dureté 8) et l'apatite (par exemple, fluorapatite, $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$; dureté 5) sont entre. Les autres caractéristiques des matériaux céramiques sont leurs températures de fusion élevées et leur faible conductivité en électricité et en chaleur. Ces caractéristiques résultent de la nature de la liaison chimique dans les céramiques.

Contrairement aux métaux et aux polymères, les céramiques sont difficiles à cisailer plastiquement en raison de la nature ionique de la liaison, comme illustré à la figure 6-2. Pour cisailer, les plans des atomes doivent glisser les uns sur les autres. Cependant, pour les matériaux céramiques, les ions avec la même charge électrique se repoussent entre eux; Il est donc très difficile de déplacer le plan des atomes. Cela rend la céramique fragile (non ductile); de plus, le fluage à la température ambiante est presque nul. Certaines céramiques telles que le diamant lié de manière conventionnelle ont des propriétés similaires à celles des céramiques ioniques en raison de la rupture de ces liaisons primaires lorsqu'elles sont déformées au-delà de leur limite élastique. Les céramiques sont également très sensibles aux encoches ou aux microfissures car au lieu de subir une déformation plastique (ou un rendement), elles se fractureront de manière élastique une fois que la fissure se propage. C'est aussi la raison pour laquelle les céramiques ont une faible résistance à la traction par rapport à la résistance à la compression. Si la céramique est rendue parfaite, alors elle devient très forte, même en tension. Les fibres de verre ainsi fabriquées ont une résistance à la traction deux fois supérieure à celle d'un acier à haute résistance (7 GPa).

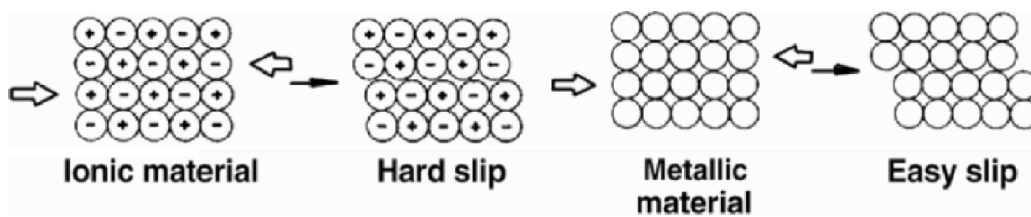


Figure 5-4. Illustration schématique en deux dimensions des glissades dans des matériaux de liaison ioniques et non ioniques.

2. Concept de biomatériaux inertes/bioactifs.

2.1. Les biocéramiques inertes

par rapport aux tissus environnants leur confère une biocompatibilité empêchant le rejet (pas de risque d'infection, de réaction immunitaire ou inflammatoire). Ces céramiques ne sont pas solubles dans le milieu physiologique et par conséquent stables dans le temps. La liaison développée entre le substitut et le tissu osseux se fait par accroche mécanique via une fine capsule fibreuse située autour de l'implant. Les deux céramiques les plus utilisées dans ce domaine sont l'alumine Al_2O_3 et la zircone ZrO_2 . Leur champ d'applications principal est le remplacement articulaire, et plus particulièrement la prothèse de hanche.

2.2. Les biomatériaux céramiques actifs en surface

Le caractère bioactif de ces matériaux est dû en partie à leur faible solubilité. En effet, cette propriété leur permet de créer une liaison intime entre leur surface et le tissu environnant. Les principaux composés de cette catégorie sont les bioverres et l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA) et ses domaines d'applications :

-L'hydroxyapatite est une matière bioactive largement acceptée pour la réparation et la reconstruction des défauts osseux, à cause de sa ressemblance structurale avec la partie inorganique d'os, et de son pouvoir d'accepter des liaisons biologiques à sa surface. Donc, pour les applications curatives d'os, l'hydroxyapatite a été utilisée à ces diverses formes : poreuse, dense, granule, sous forme d'un revêtement des implants métalliques et aussi comme matière composée des matrices des polymères biocompatibles [17].

En plus, l'hydroxyapatite ne pourrait pas être dégradée dans le corps humain. L'obtention des

composés hybrides hydroxyapatite-polymère biodégradable a attiré beaucoup d'attention grâce à leurs bonnes osteoconductivité (L'ostéoconduction se produit lorsque le matériau de greffe osseuse sert d'échafaudage pour la croissance de nouveaux os qui se perpétue avec l'os natif. Les ostéoblastes situés à la périphérie du défaut à greffer utilisent le matériau de greffe osseuse comme cadre sur lequel se propager et générer un nouvel os), osteoinductivité (L'ostéoinduction implique la stimulation des cellules ostéoprogénitrices afin de se différencier en ostéoblastes qui commencent alors une nouvelle formation osseuse. Un matériau de greffe osseuse ostéoconducteur et ostéoinductif servira non seulement d'échafaudage pour les ostéoblastes existants, mais déclenchera également la formation de nouveaux ostéoblastes, favorisant théoriquement une intégration plus rapide de la greffe) , biodégradabilité et leurs bonnes forces mécaniques [1].

L'hydroxyapatite connue comme biocéramique non résorbable et active en surface est principalement utilisée pour le recouvrement des parties métalliques des prothèses de hanche ou de genoux.

3. Exemples

3.1. Oxydes d'aluminium (alumine)

L'alpha-alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a une structure hexagonale compacte ($a = 0,4758 \text{ nm}$ et $c = 1,2991 \text{ nm}$). L'alumine naturelle est appelée saphir ou rubis (selon les types d'impuretés qui donnent la couleur). La forme monocristalline d'alumine a été utilisée avec succès pour fabriquer des implants. L'alumine monocristalline peut être fabriquée en introduisant de fines poudres d'alumine sur la surface d'un germe cristallin, qui est lentement retiré d'un arc électrique ou d'un oxyhydrogène. Des monocristaux d'alumine jusqu'à 10 cm de diamètre ont été cultivés par cette méthode. La composition chimique et la densité de l'alumine calcinée «pure» disponible dans le commerce sont spécifiées 99,5% d'alumine pure et moins de 0,1% de SiO_2 et d'oxydes alcalins combinés (principalement Na_2O) pour l'utilisation d'implants suivant ASTM.

3.2. oxydes de zirconium (zirconia)

Les oxydes de zirconium ou zircone (ZrO_2) ont été essayés pour une application dans la fabrication d'implants. La zircone est appelée «faux diamant» ou «zircone cubique» car elle a un indice de réfraction élevé (comme le fait le diamant) et certains monocristaux de zircone peuvent être de qualité gemme. Certaines propriétés mécaniques sont aussi bonnes ou meilleures que la céramique d'alumine. La zircone est hautement biocompatible, comme le

sont d'autres céramiques, et peut être fabriquée sous la forme de gros implants tels que la tête fémorale et la cupule cotyloïdienne en remplacement total de l'articulation de la hanche. Ces matériaux sont renforcés par la transformation de phase et le contrôle de la taille des grains. Un inconvénient majeur est qu'ils peuvent être considérablement affaiblis sous contrainte en présence d'humidité; cet affaiblissement se produit à un rythme beaucoup plus rapide à température élevée, comme lors de la stérilisation à la vapeur (autoclavage).

3.3. calcium phosphate

Le phosphate de calcium a été utilisé pour fabriquer des os artificiels. Récemment, ce matériau a été synthétisé et utilisé pour fabriquer diverses formes d'implant ainsi que pour des revêtements solides ou poreux sur d'autres implants. Il existe des phosphates mono-, di-, tri- et tétra-calciques, en plus de l'hydroxyapatite et de la lock-whitlockite, qui ont des rapports de $5/3$ et $3/2$ pour le calcium et le phosphore (Ca / P), respectivement. La stabilité en solution augmente généralement avec l'augmentation des rapports Ca / P. L'hydroxyapatite est le plus important parmi les composés du calcium car elle se trouve dans les tissus durs naturels comme phase minérale. L'hydroxyapatite agit comme un renfort dans les tissus durs et est responsable de la rigidité des os, de la dentine et de l'émail.

3.4. verre-céramique

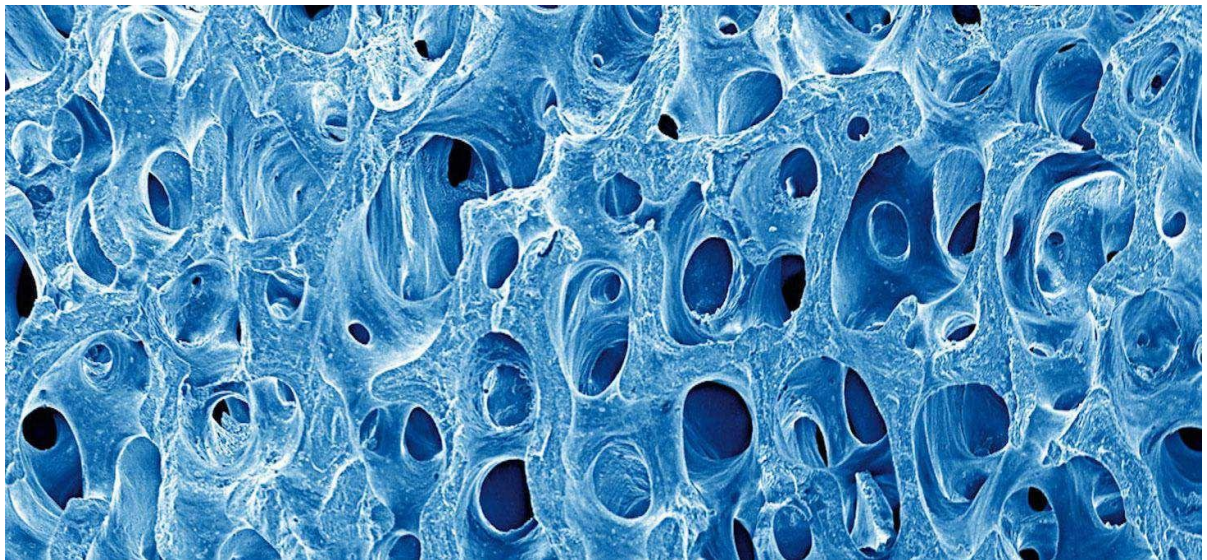
Les vitrocéramiques sont des céramiques polycristallines fabriquées par cristallisation contrôlée des verres. Ils ont été initialement développés par S.D. Stookey of Corning Glass Works au début des années 1960. Ils ont d'abord été utilisés dans des verres photosensibles dans lesquels de petites quantités de cuivre, d'argent et d'or sont précipitées par irradiation aux rayons ultraviolets. Ces précipités métalliques aident à nucléer et cristalliser le verre en une céramique à grains fins qui possède d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Bioglass® et Ceravital® sont deux vitrocéramiques développées pour les implants.

4. Reference:

1. Biomaterials An Introduction, Joon Park R.S. Lakes. Springer Science 2007

Chapitre 6. Biomatériaux polymériques

4. Polymérisation et propriétés
5. Matériaux d'implants en polymère
6. Thermoplastiques à haute résistance
7. Détérioration des polymères
8. Bibliographie



1. Polymérisation et propriétés

Les polymères (poly = plusieurs, mer = unité) sont fabriqués en reliant de petites molécules (mers) par une liaison covalente primaire dans le squelette de la chaîne moléculaire principale avec C, N, O, Si, etc. (le polyéthylène, qui est fait d'éthylène ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), où les atomes de carbone partagent des électrons avec deux autres atomes d'hydrogène et de carbone: $-\text{CH}_2-$ ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$)_n $-\text{CH}_2-$, dans lequel n indique le nombre d'unités répétitives). « l'unité répétitive est $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, pas $-\text{CH}_2-$ »

Afin de former un solide cohérent, l'unité répétitive (n) doit être bien supérieure à 1 000. Par exemple, le poids moléculaire (m.w.) du polyéthylène dépasse 28 000 grammes par mole.

C'est pourquoi les polymères sont constitués de molécules géantes. À faible Masse moléculaire (m.w.) le matériau se comporte comme une cire (cire de paraffine utilisée pour les bougies ménagères) et à un m.w. encore plus bas. Comme pétrole ou gaz.

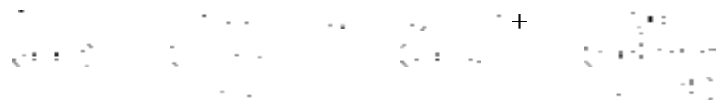
La chaîne principale du squelette peut être entièrement composée d'atomes différents; par exemple, le polydiméthylsiloxane (caoutchouc de silicone) $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n\text{O}-$. Les atomes du groupe latéral peuvent être modifiés; ainsi, si l'on substitue les atomes d'hydrogène du polyéthylène par du fluor (F), le matériau résultant est bien connu sous le nom de Teflon® (polytétrafluoroéthylène).

Pour forcer les petites molécules à se lier il faut les forcer à perdre leurs électrons par les processus chimiques de condensation et d'addition.

1.1. Polymérisation par condensation ou réaction en étapes

Pendant la polymérisation par condensation, une petite molécule telle que l'eau sera

~~formée~~
formée condensée par la réaction chimique suivante :



molécule}

Ce procédé particulier est utilisé pour fabriquer des polyamides (nylons). Le nylon a été le premier polymère commercial fabriqué dans les années 1930.

Type	Interunit linkage
Polyester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$
Polyamide	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$
Polyurea	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{N}-\text{C}-\text{N}- \end{array}$
Polyurethane	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}- \end{array}$
Polysiloxane	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$
Protein	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$
Cellulose	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$

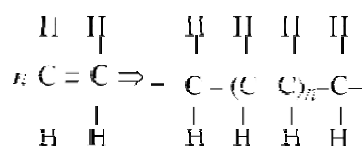
Tableau 6-1. Polymères de condensation typiques

Certains polymères de condensation typiques et leurs liaisons inter-unités sont donnés dans le tableau 6-1. Un inconvénient majeur de la polymérisation par condensation est la tendance à la cessation de la réaction avant que les chaînes se développent à une longueur suffisante. Cela est dû à la mobilité réduite des chaînes et des espèces chimiques réactives à mesure que la polymérisation progresse. Il en résulte des chaînes courtes. Cependant, dans le cas du nylon, les chaînes sont suffisamment se produise et les polymérisées avant que cela ne propriétés physiques du polymère sont préservées.

Les polymères naturels, tels que les polysaccharides et les protéines, sont également fabriqués par polymérisation par condensation. La molécule de condensation est toujours de l'eau (H₂O).

1.2. Addition ou polymérisation radicalaire libre

Une polymérisation supplémentaire peut être obtenue en réarrangeant les liaisons à l'intérieur de chaque monomère. Puisque chaque «mer» doit partager au moins deux électrons covalents avec d'autres mers, le monomère doit avoir au moins une double liaison. Par exemple, dans le cas de l'éthylène:



L'initiation peut être activée chimiques.

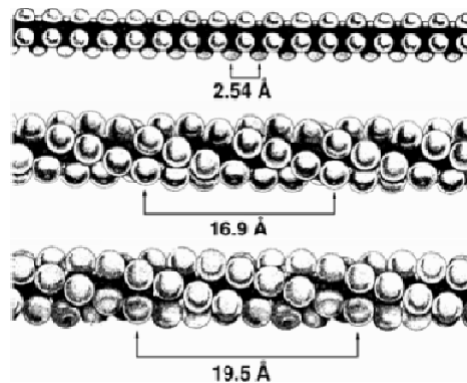
par la chaleur, la lumière ultraviolette et d'autres produits

Example 7-1

A polytetrafluoroethylene (PTFE) crystal has a rhombohedral unit cell structure as with the polyethylene which has a repeating distance of 2.54 Å. By contrast, PTFE has values of 16.9 and 19.5 Å depending on the temperature (value for single repeating PTFE, i.e. $(\text{CF}_2)_n$, between 19 and 30°C. for repeating units). A rhombohedral PTFE crystal has a rhombohedral structure with a repeating unit of 19.5 Å (Geil, 1963).

$$\text{Mass } M = 15(12 + 19 \times 2) / 6.02 \times 10^{23} = 1.25 \times 10^{-21} \text{ g/mol,}$$

$$\text{Volume } V = (\sqrt{3}/2) \times 5.65 \text{ Å}^2 \times 19.5 \text{ Å} = 5.39 \times 10^{-22} \text{ cm}^3/\text{mol.}$$



2. Matériaux d'implants en polymère

Les matériaux polymères ont une grande variété d'applications pour l'implantation car ils peuvent être facilement fabriqués sous de nombreuses formes: fibres, textiles, films, tiges et liquides visqueux. Les polymères ressemblent étroitement aux composants tissulaires polymériques naturels tels que le collagène. Dans certains cas, il est possible de réaliser une liaison entre les polymères synthétiques et les polymères de tissus naturels. Les exemples incluent la liaison de la protéine d'héparine à la surface des polymères (silicone, caoutchoucs d'uréthane, etc.) pour la prévention de la coagulation et l'utilisation de sanguine

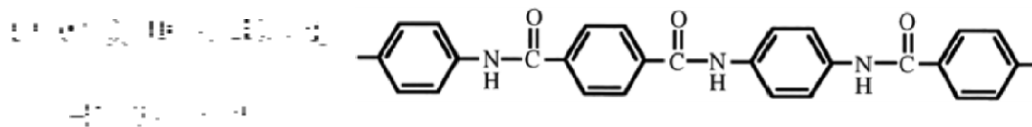
100% crystallin-

PTFEcyanoacrylates comme adhésifs tissulaires. Les polymères adhésifs peuvent être utilisés pour refermer les plaies ou luter les implants orthopédiques en place.

2.1. Polyamides (Nylons)

Les polyamides sont connus sous le nom de nylons et sont désignés par le nombre d'atomes de carbone dans les unités répétitives. Ils ont une excellente capacité de formation de fibres en raison de la liaison hydrogène entre les chaînes et un haut degré de cristallinité, ce qui augmente la résistance dans la direction des fibres.

La structure chimique de base de l'unité répétitive des polyamides peut être écrite de deux manières,

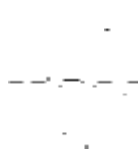
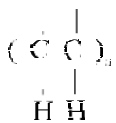


La résistance spécifique (résistance par unité de poids) de ces fibres est cinq fois supérieure à celle de l'acier, et elle est donc la plus appropriée pour fabriquer des composites.

Les nylons sont hygroscopiques et perdent leur force in vivo lorsqu'ils sont implantés.

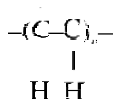
2.2. Le polyéthylène et le polypropylène

Le polyéthylène et le polypropylène et leurs copolymères sont appelés polyoléfines. Ce sont des thermoplastiques linéaires. Le polyéthylène est disponible dans le commerce en trois grades principaux : basse et haute densité et ultra haut poids moléculaire (UHMWPE). Le polyéthylène a la structure d'unité répétitive qui peut être facilement cristallisé. Le polyéthylène de poids moléculaire ultra élevé (m.w. > 2×10^6 g/mol) a été utilisé intensivement pour la fabrication d'implants orthopédiques, en particulier pour des surfaces porteuses telles que les articulations totales de la hanche et du genou.



2.3. Polypropylène

Le polypropylène peut être synthétisé en utilisant un catalyseur stéréospécifique de type Ziegler, qui contrôle la position de chaque groupe latéral lors de sa polymérisation pour permettre la formation d'une structure de chaîne régulière à partir de l'unité répétitive asymétrique:



Le polypropylène a une résistance à la fatigue en flexion exceptionnellement élevée ; par conséquent, il a été utilisé pour fabriquer des chaudières intégralement moulées pour les

prothèses des articulations des doigts. Il présente également une excellente résistance à la fissuration sous contrainte environnementale. La perméabilité du polypropylène aux gaz et à la vapeur d'eau est comprise entre celle du polyéthylène bas et haute densité.

2.4. Polyacrylates

Ces polymères sont largement utilisés dans les applications médicales comme lentilles de contact (dures), lentilles oculaires implantables et comme ciment osseux pour la fixation des prothèses articulaires. Les prothèses dentaires et les prothèses maxillo-faciales sont également en acrylique car elles ont d'excellentes propriétés physiques et colorantes et sont faciles à fabriquer.



2.5. Polymères fluorocarbonés

Le polymère fluorocarboné le plus connu est le polytétrafluoroéthylène (PTFE), communément appelé Teflon® (DuPont). Les autres polymères contenant du fluor sont le polytrifluorochloroéthylène (PTFCE), le polyfluorure de vinyle (PVF) et l'éthylènepropylène fluoré (FEP). Seul le PTFE sera discuté ici car les autres ont des propriétés chimiques et physiques plutôt inférieures et sont rarement utilisés pour la fabrication d'implants.

F
|



Le PTFE expansé fibreux est utilisé pour tricoter des greffons artériels qui ne fuient pas le sang pendant et après le remplacement. La haute densité est un inconvénient par rapport à une greffe de polyester (polyéthylène téréphtalate). Cependant, la greffe de polyester fuit du sang, qui doit être évité par une pré-coagulation avec le propre sang du patient.

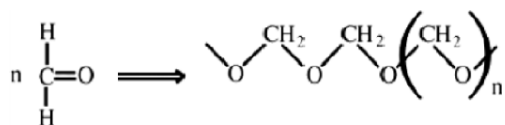
3. Thermoplastiques à haute résistance

Des matériaux polymères solides ont été développés pour correspondre aux propriétés de résistance (mais pas de rigidité) des métaux légers. Ces polymères ont d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques en raison de leurs chaînes de squelette principal rigidifiées.

3.1. Les polyacétals et les polysulfones

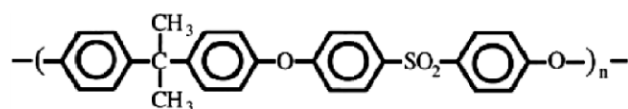
Les polyacétals et les polysulfones peuvent être utilisés comme matériaux d'implant, tandis que les polycarbonates ont trouvé leurs applications dans les appareils d'assistance cardiaque /

pulmonaire, les emballages alimentaires, etc. transparent en raison de leur haut degré de cristallisation (75%).



3.2. Le polyformaldéhyde

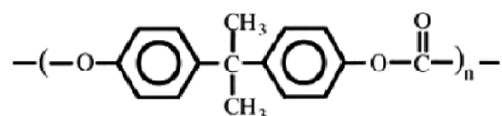
Le polyformaldéhyde est également parfois appelé polyoxyméthylène (POM) et est largement connu sous le nom de Delrin® (DuPont). Ces polymères ont un poids moléculaire raisonnablement élevé ($> 20\,000 \text{ g/mol}$) et ont d'excellentes propriétés mécaniques. Plus important encore, ils présentent une excellente résistance à la plupart des produits chimiques et à l'eau sur de larges plages de températures. La formule chimique d'un polysulfone est donnée comme :



Ces polymères ont une stabilité thermique élevée en raison des groupes latéraux volumineux (par conséquent, ils sont amorphes) et des chaînes de squelette principal rigides. Ils sont également très stables pour la plupart des produits chimiques mais ne le sont pas en présence de solvants organiques polaires tels que les cétones et les hydrocarbures chlorés.

3.3. Les polycarbonates

Les polycarbonates sont des polymères résistants, amorphes et transparents fabriqués en faisant réagir du bisphénol A et du carbonate de diphenyle



Le polycarbonate commercial le plus connu est le Lexan® (General Electric). Il possède d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques.

4. Détérioration des polymères

Les polymères se détériorent en raison de facteurs chimiques, thermiques et physiques. La détérioration affecte la chaîne principale du squelette, les groupes latéraux, les réticulations et leur arrangement moléculaire d'origine.

4.1. Effets chimiques

Si un polymère linéaire subit une détérioration, la chaîne principale sera généralement scissée au hasard (coupée). Parfois, une dépolymérisation se produit, ce qui diffère de la

scission aléatoire de la chaîne. Ce processus est l'inverse de la fin de chaîne de la polymérisation par addition.

La réticulation d'un polymère linéaire peut entraîner une détérioration et entraînant une cristallinité plus faible, ce qui diminue les propriétés mécaniques. En revanche, si la réticulation est rompue par une attaque d'oxygène ou d'ozone sur le caoutchouc (poly-) isoprène, le caoutchouc devient cassant.

4.2. Effets de stérilisation

La stérilisation est essentielle pour tous les matériaux implantés. Certaines méthodes de stérilisation peuvent entraîner une détérioration du polymère. En stérilisation à la chaleur sèche, la température varie entre 160 et 190°C. Ceci est supérieur à la température de fusion et de ramollissement de nombreux polymères linéaires comme le polyéthylène et le polyméthacrylate de méthyle, de sorte que la stérilisation par la chaleur de ces polymères est inappropriée. Dans le cas du polyamide (nylon), l'oxydation se produira à la température de stérilisation sèche bien qu'elle soit inférieure à sa température de fusion. Les seuls polymères qui peuvent être stérilisés à sec en toute sécurité sont le polytétrafluoroéthylène (Téflon®) et le caoutchouc de silicone.

La stérilisation à la vapeur (autoclavage) est effectuée sous une pression de vapeur élevée à une température relativement basse (120–135°C). Cependant, si le polymère est soumis à une attaque par la vapeur d'eau, cette méthode ne peut pas être employée. Le polychlorure de vinyle, les polyacétals, les polyéthylènes (variété basse densité) et les polyamides (nylons) appartiennent à cette catégorie.

Les agents chimiques tels que les gaz d'oxyde d'éthylène et de propylène et les solutions phénoliques et hypochlorantes sont largement utilisés pour la stérilisation des polymères car ils peuvent être utilisés à basse température. La stérilisation chimique prend plus de temps que les méthodes de chauffage ci-dessus et est plus coûteuse. Parfois, les agents chimiques provoquent la détérioration du polymère même lorsque la stérilisation a lieu à température ambiante. Cependant, le temps d'exposition est relativement court (de quelques heures à une nuit) et la plupart des implants polymériques peuvent être stérilisés avec cette méthode.

La stérilisation par irradiation à l'aide de l'isotope cobalt 60 peut également détériorer les polymères car à haute dose, les chaînes polymères peuvent être brisées et recombinaison. Dans le cas du polyéthylène, à forte dose (supérieure à 10^6 Gy), il devient un matériau cassant et dur. Cela est dû à une combinaison de scission de chaîne aléatoire et de réticulation.

4.3. Effets mécano-chimiques

Il est bien connu qu'une charge cyclique ou constante détériore les polymères. Cet effet peut être accéléré si le polymère est soumis simultanément à des processus chimiques sous charge mécanique. Ainsi, si le polymère est stocké dans de l'eau ou dans une solution saline, sa résistance diminuera. Une autre raison de la diminution de la résistance est l'effet plastifiant des molécules d'eau à température plus élevée.

4.4. Effets environnementaux in vivo

Même si les matériaux implantés à l'intérieur du corps ne sont pas soumis à la lumière (sauf dans les yeux et les dents), aux radiations, à l'oxygène gazeux, à l'ozone et aux variations extrêmes de température (sauf pour les dents), l'environnement corporel est très hostile, et tous les polymères commencent à se détériorer dès leur implantation. La cause la plus probable de détérioration du polymère est l'attaque ionique (en particulier l'ion hydroxyle, OH⁻) et l'oxygène dissous. La dégradation enzymatique peut également jouer un rôle important si l'implant est fabriqué à partir de matériaux polymères naturels comme le collagène reconstitué.

Les polymères hydrophobes comme le polytétrafluoroéthylène (Téflon®) et le polypropylène sont moins susceptibles de se détériorer in vivo.

Les produits de détérioration peuvent induire des réactions tissulaires. En cas de détérioration in vivo, les propriétés physiques d'origine seront modifiées si l'implant se détériore. Par exemple, les polyoléfines (polyéthylène et polypropylène) perdront leur flexibilité et deviendront cassantes. Pour les polyamides, la région amorphe est attaquée de manière sélective par des molécules d'eau, qui agissent comme plastifiants, ce qui rend les polyamides plus flexibles.

5. Bibliographie

Biomaterials An Introduction, Joon Park R.S. Lakes. Springer Science 2007

Série 1 : Biomatériaux « STRUCTURE DE L'ATOME CONNAISSANCES GENERALES & MODELE ONDULATOIRE DE L'ATOME »

Exercice 1.

Pourquoi a-t-on défini le numéro atomique d'un élément chimique par le nombre de protons et non par le nombre d'électrons?

Exercice 2.

Lequel des échantillons suivants contiennent le plus de fer ?

1-0.2 moles de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

2-20g de fer

3-0.3 atome- gramme de fer

2.5×10^{23} atome de fer

Données : $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g}$, $M_{\text{S}} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro $N = 6,023 \cdot 10^{23}$

Exercice 3.

Combien y a-t-il d'atomes de moles et de molécules dans 2g de dihydrogène (H_2) à la température ambiante.

Exercice 4.

Un échantillon d'oxyde de cuivre CuO a une masse $m = 1,59 \text{ g}$.

Combien y a-t-il de moles et de molécules de CuO et d'atomes de Cu et de O dans cet échantillon ?

$M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 5.

Un échantillon de méthane CH_4 a une masse $m = 0,32 \text{ g}$.

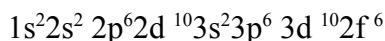
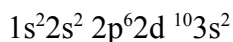
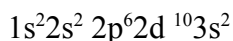
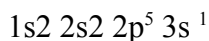
Combien y a-t-il de moles et de molécules de CH_4 et d'atomes de C et de H dans cet échantillon ?

Exercice 6.

Soient les structures électroniques suivantes :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

$1s^2 2s^2 2p^7 3s^2$



Lesquelles parmi ces structures, celles qui sont à l'état fondamental, celles qui sont à l'état excité et celles qui sont inexactes.

Exercice 7.

Quel est le nombre des électrons de valence du vanadium V ($Z=23$) et du gallium Ga ($Z=31$) ? Donner les quatre nombres quantiques de ces électrons de valence.

Solutions:

Exercice 1.

Le numéro atomique d'un élément chimique est défini par le nombre de protons car celui-ci ne change jamais contrairement au nombre de neutrons et d'électrons.

Exercice 2

Rappel : Dans une mole, il y a N particules (atomes ou molécules)

0.2 moles de $Fe_2(SO_4)_3$ correspond à 0,4 moles d'atomes (ou atome-gramme) de fer
20g de fer correspond à $n = m/M_{Fe} = 20/56 = 0,357$ moles d'atomes de fer.

0.3 atome-gramme de fer ou 0,3 mole d'atomes de fer. 2.5×10^{23} atomes de fer correspond à $n = \text{nombre d'atomes} / N = 0,415$ moles d'atomes de fer

C'est ce dernier échantillon qui contient le plus de fer

Exercice 3.

$MH = 1g.mol^{-1}$ 2g de H_2 correspond à $n = 2/2 = 1$ mole de molécules, à $1 \times 6,023 \times 10^{23}$ molécules et à $2 \times 6,023 \times 10^{23}$ atomes de H.

Exercice 4.

nombre de moles : $n = m / M$

Nombre de mole de CuO : $n = m/M_{CuO} = 1,59/(63,54+16) = 0,01999$ moles
Nombre de molécules de $CuO = (m/M_{CuO}) \cdot N = 0,12 \cdot 10^{23}$ molécules
Nombre d'atomes de Cu = nombre d'atomes de O

$= (m/M_{CuO}) \cdot N = 0,12 \cdot 10^{23}$ atomes

Exercice 5.

Nombre de mole de CH_4 : $n = m/M_{CH_4} = 0,32/(12 + 4) = 0,02$ moles
Nombre de molécules de $CH_4 = n \cdot N = (m/M_{CH_4}) \cdot N = 0,12 \cdot 10^{23}$ molécules

Nombre d'atomes de C = nombre de molécules de $CH_4 = 1 \cdot n \cdot N = (m/M_{CH_4}) \cdot N = 0,12 \cdot 10^{23}$ atomes

Nombre d'atomes de H = 4 nombre de molécules de $CH_4 = 4 \cdot n \cdot N = 4 \cdot 0,12 \cdot 10^{23} = 0,48 \cdot 10^{23}$ atomes

Exercice 6

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ Etat fondamental

$1s^2 2s^2 2p^7 3s^2$ Etat inexacte (6 électrons au maximum sur p)

$1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$ Etat excité

$1s^2 2s^2 2p^6 2d^{10} 3s^2$ Etat inexacte (pas d'orbitale d pour n=2)

$1s^2 2s^2 2p^6 2d^{10} 3s^2 3p^6 3d^{10} 2f^6$ Etat inexacte (pas d'orbitale f pour n=3)

Exercice 7 :

V (Z=23) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ d'après la règle de Klechkowski

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ d'après la disposition spatiale Remarque : En ne respectant pas la règle de Klechkowski, la structure

serait la suivante :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

Cette structure est inexacte.

Il faudra donc respecter la règle de Klechkowski pour avoir la structure électronique existante.

Cela peut s'expliquer qu'avant remplissage, le niveau de l'orbitale 4s est légèrement inférieur à celui des orbitales atomiques 3d, et qu'après remplissage, ce niveau (4s) devient supérieur au niveau 3d.

Pour les éléments de transition, les électrons de valence occupent la dernière couche et la sous couche d en cours de remplissage.

Pour le vanadium, il y a cinq électrons de valence (de type s et de type d)

3d correspond à $n = 3, l = 2$ 4s correspond à $n = 4 l = 0$

Ga (Z = 31) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

Trois électrons de valence (type s et type p)

4s correspond à $n = 4, l = 0 m = 0 m_s = \pm 1/2$

4p correspond à $n = 4, l = 1 m = -1, 0, 1 m_s = +1/2$