



Année Universitaire : 2015-2016

**Master Sciences et Techniques GMP
Génie des Matériaux et des Procédés**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Synthèse et caractérisation de titanate de plomb pur dopé au
magnésium
&
Etude du ciment chirurgical de type AMPLIFIX1**

Présenté par:

NAJIM Mohammed

Encadré par:

- | | |
|------------------------|---------|
| - Pr ECHATOUI Nor-Said | FST Fès |
| - Pr HARRACH Ahmed | FST Fès |

Soutenu Le 20 Juin 2016 devant le jury composé de:

- Pr M. IJJAALI
- Pr F. ABDI
- Pr N.S. ECHATOUI
- Pr A. HARRACH
- Dr A. MECHCHAT

**Stage effectué à : faculté des sciences et techniques Fès
Laboratoire des Signaux, Systèmes et Composants.**





Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: NAJIM Mohammed

Titre du sujet N° 1 : Etude du ciment chirurgical (AMPLIFIX1)

Résumé

Les ciments chirurgicaux, à base de méthacrylate de méthyle (PMMA) sont utilisés en chirurgie de la réparation osseuse pour la fixation de prothèse. Les chirurgiens trouvent beaucoup de difficulté pour retirer le ciment implanté chez des patients sans souffrance.

L'étude de la conductivité thermique a montré que le transfert de chaleur est nul au-delà de 4 mm, ce qui permet de retirer le ciment et la tige implantés chez des patients sans douleur en chauffant à l'aide des instruments chauffants au delà de 130 °C.

L'étude de vieillissement d'un morceau du ciment âgé de 3 ans mais il n'a pas été utilisé pour l'implantation par spectroscopies infrarouge(IR) et microscope électronique à balayage (MEB) a montré que le temps et l'oxygène de l'air n'ont aucun effet sur la composition et la structure du ciment chirurgical AMPLIFIX1.

Mots clés : ciment chirurgical, PMMA, AMPLIFIX1, conductivité thermique, vieillissement, IR, MEB.

Titre du sujet N°2 : Synthèse et caractérisation de titanate de plomb dopé au magnésium

Résumé

Les pérovskites à base de titanate de plomb $PbTiO_3$ ont toujours suscité un vif intérêt en raison de leurs bonnes performances diélectriques. C'est aussi un matériau optiquement non linéaire, biréfringent et uniaxe négatif. Dans le but d'améliorer ces propriétés, et surtout diminuer les pertes diélectriques du titanate de plomb qui limite l'utilisation de ce matériau aux hautes fréquences à l'état non dopé, il a été le siège du dopage au magnésium.

Dans ce travail nous avons préparé nos échantillons de $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$, pour différentes valeurs de x (de 0% jusqu'à 100%), par la voie sol-gel, moyennant le principe de la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC).

L'analyse des diffractogrammes obtenus, par diffraction aux rayons X (DRX), sur les poudres calcinées à 700°C pendant 4heurs indique que les échantillons cristallisent dans la phase pérovskite sans présence de phase secondaire pour $x \leq 20\%$ mais au delà on note la présence des deux phases. L'une: quadratique correspondant à $PbTiO_3$ et l'autre hexagonale correspondant à $MgTiO_3$.

En suite ces échantillons sont caractérisés par la spectroscopie d'impédance à basse fréquence dans le domaine $2 \cdot 10^2 \text{ Hz} - 2 \text{ MHz}$.

Mots clés : Ferroélectrique ; Diélectrique ; Sol-gel ; DRX.



DÉDICACES

Je dédie ce travail

A mes parents

En témoignage de ma gratitude pour tant
d'années de sacrifices, de prières et
d'encouragement. Que dieu leur accorde une
longue vie.

A mes frères et mes sœurs

Pour leurs encouragements et leurs affections.

A mes amis et collègues

Pour tous les bons moments qu'on a passé
ensemble. Avec mes souhaits d'un avenir plein de
joie et de succès.

A tous mes enseignants

Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma
loyale considération.

Merci à vous tous.



Remerciements

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadrant **Mr .N. S.ECHATOUI**, professeur à la Faculté des Sciences et techniques Fès, pour avoir accepté de m'accueillir au sein de **laboratoire des signaux, systèmes et composants** de diriger ce travail de recherche. Il m'a accordé sa confiance tout au long de ces quatre mois, je suis vraiment très reconnaissant.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadrant **Mr T.LAMCHARFI**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Fès, pour son soutien permanent, pour ses conseils scientifiques tout au long de ces quarts mois et pour la confiance qu'il m'a accordé.

J'exprime mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à mon encadrant **Mr .A. HARRACH**, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, pour sa disponibilité, son encouragement, son soutien et pour la formation qui a été dispensée dans le cadre de notre master génie des matériaux et procédés.

J'exprime également ma gratitude aux membres du jury qui m'ont honoré en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier **Mr. N HADI** doctorant à la faculté des sciences des Sciences et Techniques de Fès, pour sa disponibilité durant la période de stage, elle m'a aidé dans ce travail et qui m'a guidé à trouver des solutions pour avancer.

Mes remerciements destinés également à mes collègues de stage au sein de laboratoire LSSC, pour leurs aides et leurs disponibilités durant la période de stage.

A cette occasion, j'exprime mes vifs remerciements à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.



Liste des figures du **sujet N°1**:

Figure 1 : structure de type pérovskite	4
Figure 2 : les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite.....	5
Figure 4 : Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température. Pour une transition du premier ordre (a) et une transition du deuxième ordre (b).....	9
Figure 3 : Diagramme de première polarisation et illustration du cycle d'hystérésis diélectrique d'un matériau ferroélectrique $P = f(E)$ à une température $T < T_C$	9
Figure 5 : Evolution de la permittivité diélectrique et de la polarisation spontanée P pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b)	11
Figure 6 : Principales différences caractéristiques entre un relaxeur et un ferroélectrique classique (a) permittivités diélectriques réelle et imaginaire en fonction de la température (b) permittivité diélectrique en fonction de la fréquence (c) permittivité diélectrique réciproque en fonction de la température (d) Cycle d'hystérésis.....	13
Figure 7 : L'effet piézoélectrique	13
Figure 8 : Organigramme des classes cristallines.....	14
Figure 9 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel.	15
Figure 10 : Modèle de gélification par voie PEM.	16
Figure 11 : Etapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales.	17
Figure 12 : Procédure de la voie hydrothermale.....	18
Figure 13 : Représentation de Fresnel des courants et I	21
Figure 14 : étapes de la synthèse des céramiques PT : $Mg_x\%$ par voie sol-gel	24
Figure 15 : Cycle de calcination des poudres PT: Mg_x	25
Figure 16 : Diffractogrammes obtenus pour des poudres de $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$,	26
Figure 17 : la variation des paramètres a, c en fonction de taux de dopage en Mg	28
Figure 18 : évolution de la quadracité (c/a) en fonction du taux de dopage par $Mg(\%)$	29
Figure 19 : la variation des paramètres a, c en fonction de dopage par Mg	30
Figure 20 : L'évoluions du volume de la maille quadratique (PT) en fonction du taux de dopage en Mg ..	31
Figure 21 : L'évolution du volume de la maille hexagonale en fonction du taux de dopage en Mg	31
Figure 22 : Cycle de frittage des pastilles de PT: $Mg_x\%$ adopté au laboratoire.....	32
Figure 23 : Evolution de la permittivité diélectrique relative aux céramiques	34
Figure 24 : Evolution de la constante diélectrique (ϵ'_{max}) en fonction du taux en Mg des composés PT: $Mg_x\%$	36
Figure 25 : Evolution de la permittivité diélectrique relative en fonction de la température et de la fréquence lors du refroidissement de $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$ frittées à 1100 °C durant 4h, (a) 10% ;(b) 20% ;(c) 30% ;(d) 50% et (e)100%	38
Figure 26 : L'hystérésis diélectrique de PT: $Mg_{20\%}$ à la fréquence .10KHz.....	39
Figure 27 : L'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température en des céramiques $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$ frittées à 1100 °C durant 4h et pour différents taux de dopage en Mg (a) 10% ;(b) 20% ;(c) 30% ;(d) 50% et (e)100%	41



liste des figures du sujet N°2

Figure 1 : La structure de la tige d'une prothèse totale de hanche cimentée [3]	49
Figure 2 : spectre d'IR de la poudre du ciment osseux.....	60
Figure 3 : spectre d'IR du ciment broyé (le mélange de la poudre et le liquide).	61
Figure 4 : Les images de MEB obtenues sur un morceau du ciment osseux non broyé à différent grandissement a) 100X ; b) 200X ;c) 400X et d) 1000X	62
Figure 5 : Le spectre de diffraction aux rayons X de poudre du ciment.....	63
Figure 6 : spectres de DRX du ciment a- broyé ; b- poudre	64
Figure 7 : L'expérience du test de la conductivité thermique.....	67
Figure 8 : spectre du ciment chirurgical après 3 ans de préparation.....	68
Figure 9 : comparaison entre la morphologie du ciment chirurgical (broyé) récent et la morphologie du ciment chirurgical (broyé) vieux de 3 ans de préparation à différent grandissement. a)100X, b) 100X,c) 200X,d) 200X,e) 400Xet f) 400X	69



Liste des tableaux **SUJET °1:**

Tableau 1 : les différents types de polarisation	8
Tableau 2 : Précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres PT: Mg.	23

SUJET N°2

Tableau 1 : Composition chimique de la tige d'une prothèse totale de hanche cimentée [4].....	50
Tableau 2 : Le pourcentage massique de chaque élément présent dans le ciment broyé.	63
Tableau 3 : variation de la température en fonction de la distance.....	67
Tableau 4 : EDX du ciment chirurgical récemment préparé et du ciment chirurgical vieux de 3 ans	70



Liste des images **SUJET N°1:**

Image 1 : Dispositif expérimental des mesures diélectriques..... 33

SUJET N°2

Image 1 : les deux composants du ciment chirurgical du type AMLIFIX1 (liquide et poudre)..... 48

Image 2 : *ciment chirurgical du type AMPLIFIX1 fabriqué par TEKNIMED sa destination fixation d'une prothèse de hanche ou de genou à cimenter [2].* 48

Image 3 : *prothèse de genou cimentée au niveau du tibia et de la rotule* 49

Image 4 : Radiographie d'une luxation de la prothèse totale de hanche [5]..... 51

Image 5 : Radiographie de descellement de la prothèse totale de hanche [6] 51

Image 6 : Fracture du col..... 51

Image 7 : Fracture de la tige 52

Image 8 : l'expérience de la détermination du point de fusion..... 65

Image 9 : L'expérience du test de la conductivité thermique..... 66

Les abréviations **sujet N°1:**

DRX : diffraction aux rayons X.

MEB : microscope électronique à balayage.

PT : titanate de plomb.

MT : titanate de magnésium.

PT: Mg titanate de plomb dopé par magnésium.

Sujet N°2:

PMMA : poly méthacrylate de méthyle.

MMA : méthacrylate de méthyle.

MBA : méthacrylate de butyle.

DMPT : N,N-diméthyle-P-toluidine.

HQ : hydroquinone.

BPO : peroxyde de benzoyle.

IR : infrarouge

DRX : diffraction aux rayons X.

MEB : microscope électronique à balayage.

EDX : énergie de dispersion de rayon X.



Synthèse et caractérisation de titanate de plomb pur dopé au magnésium



CHAPITRE 1 :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Introduction

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite ABO_3 présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique, de leur structure relativement simple qui peut permettre des interprétations théoriques et enfin de la possibilité de modifier leurs propriétés physiques par de très nombreuses substitutions ioniques. De plus ces matériaux présentent des propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, optiques non linéaires et électroniques performantes qui en font des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines.

Le titanate de plomb, ou PT, cristallise dans la structure type pérovskite. L'ion Ti^{4+} occupe le centre du cube, l'ion Pb^{2+} les sommets du cube et l'ion O^{2-} les centres des faces du cube. A la température ambiante, le composé $PbTiO_3$ est un matériau ferroélectrique de structure quadratique qui présente une transition de phase à $490^\circ C$ (point de Curie assez élevé), vers une phase non polaire paraélectrique de symétrie cubique.

Les céramiques PT massives sont assez difficiles à fabriquer à cause de leur grande variation en volume ($>6\%$) au voisinage du point de Curie. Ceci est dû à une large tétragonalité dont le rapport c/a est de l'ordre de 1.064 lors de la transformation de la phase, ce qui conduit à des fissures lors de la fabrication.

Ce mémoire est structuré en deux chapitres principaux, le premier est consacré à l'étude bibliographique, dans lequel on définit d'une manière générale les pérovskites ses conditions de stabilisées puis la définition des matériaux ferroélectriques et ses caractéristique diélectriques.

Le deuxième chapitre concerne l'étude expérimentales de l'élaboration des composés $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$, par voie sol-gel, la caractérisation par diffraction aux rayons X puis les mesures diélectriques.

I. Pérovskites

a. Définition

Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Au début, le nom pérovskite désignait le titanate de calcium CaTiO_3 . Elle était un minéral précieux, avec une structure cubique simple. Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être l'oxygène, fluorure et en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure [1].

b. Structure type pérovskite

La structure pérovskite générale ABO_3 est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) en coordinance 12 et des cations B en coordinance 6 de métaux de transitions plus petits. Dans sa description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions oxygènes et les cations B forment des octaèdres BO_6 régulières liés par leurs sommets suivant la direction $\langle 100 \rangle$ du cube (figure 1), il y a alternance des plans AO et BO_2 suivant cette même direction aussi. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres BO_6 (figure 2) [2].

Les ions occupent les positions cristallographiques suivantes dans la maille :

A aux sommets de la maille : $(0, 0, 0)$.

B au centre de la maille : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

O aux centres des faces : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

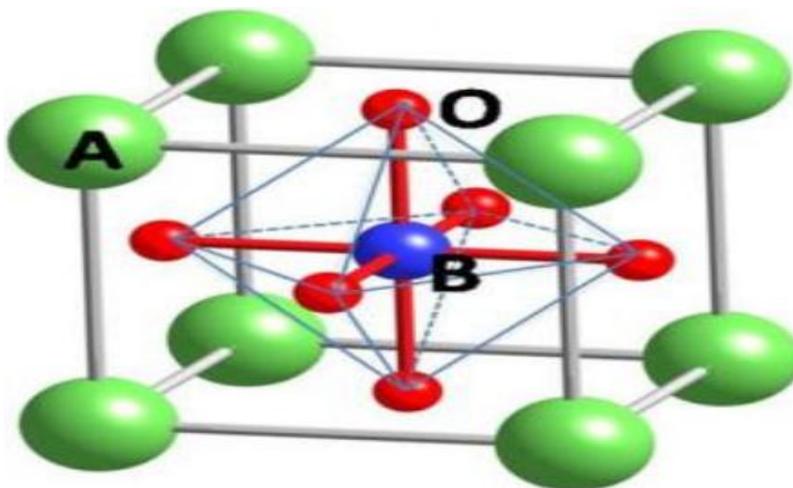


Figure 1 : structure de type pérovskite

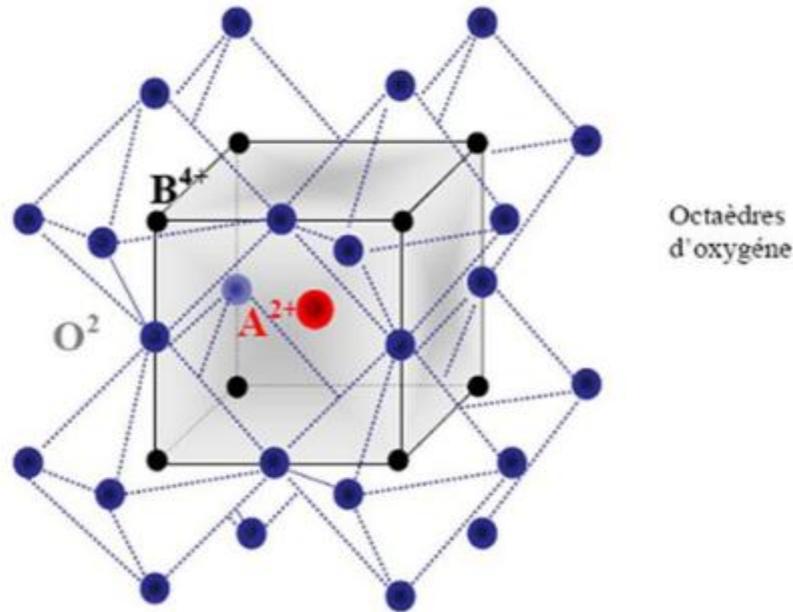


Figure 2 : les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite

c. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

Dans le cas des pérovskites ABO₃ étudiées, suivant le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut être abaissée. Dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO₆ sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions.

d. Facteur de Goldschmidt :

Dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entre eux ce qui peut se traduire par la relation suivante [3] :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure n'est possible que dans l'intervalle $0,8 \leq t \leq 1,08$, et ainsi le rayon ionique du cation A est toujours supérieur à celui du cation B.

Pour $t = 1$, il y a empilement compact parfait.

Pour $t > 1$, le cation B peut être mobile dans le réseau.

Pour $t < 1$, c'est le cation A qui peut être mobile dans le réseau.

La phase pérovskite est alors d'autant plus stable que t est proche de 1.



e. L'iconicité des liaisons :

Le second critère de stabilité de la structure type pérovskite est l'iconicité des liaisons. La quantité de liaisons ioniques est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne [4]:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{2}(\chi_{A-O} + \chi_{B-O})$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques [5].

II. Matériau ferroélectrique

a. Définition

Un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur. Celle-ci est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique extérieur.

Les ferroélectriques subissent des modifications avec la température ; à T_C , dite température de Curie-Weiss, la constante diélectrique est maximale et le matériau passe d'une phase non polaire de structure de haute symétrie à une phase polaire de structure de basse symétrie. La structure de la phase prototype détermine toutes les structures possibles de la phase polaire [5].

b. Propriétés diélectriques :

Les propriétés d'un matériau diélectrique sont liées à la réponse de ce matériau à différents niveaux : électronique, atomique, moléculaire et macroscopique, lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ électrique.

Trois grandeurs vectorielles servent souvent à la description des propriétés diélectriques :

- le déplacement diélectrique \mathbf{D}
- le champ électrique \mathbf{E}
- la polarisation \mathbf{P}

Pour un diélectrique isotrope, ces trois grandeurs sont liées par les relations suivantes :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$$

$$\mathbf{D} = \chi \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}$$



χ : susceptibilité diélectrique.

ε : permittivité diélectrique du matériau.

ε_0 : permittivité diélectrique du vide.

$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$ permittivité diélectrique relative.

Nous évoquons ci-dessous les principales caractéristiques physiques associées à la description des matériaux ferroélectriques.

c. Polarisation

Le matériau ferroélectrique est constitué par des petites régions dans lesquelles les dipôles ont la même orientation, alors que leurs directions dans les régions voisines forment des angles bien définis. Ceux ci sont répartis de manière aléatoire engendrant ainsi une polarisation macroscopique nulle. Ces régions sont dites domaines, et la frontière qui les sépare s'appelle paroi (des domaines).

A l'échelle macroscopique le matériau est neutre, mais il peut exister dans le matériau des groupements de molécules ou d'atomes dont les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas, ce qui induit un moment dipolaire permanent.

Généralement l'application d'un champ électrique à un matériau entraîne un déplacement des charges électriques créant ou réorientant les dipôles (domaines) dans le matériau. Ce processus s'appelle la polarisation du matériau. Elle peut être définie par le nombre N de moments dipolaires élémentaires par unité de volume :

$$P = Np = N\alpha E$$

P : moment dipolaire induit.

α : polarisabilité = $\alpha(\omega)$ dépendant de la fréquence f si $\omega = 0$ on parle de polarisabilité statique ($\omega=2\pi f$ étant la pulsation).

La polarisation totale d'un matériau dépend de la fréquence du champ électrique sinusoïdal appliqué. Elle est généralement due à quatre contributions et s'écrit :

$$P_t = P_e + P_a + P_o + P_c$$

P_e = polarisation électronique.

P_a = polarisation ionique.

P_o = polarisation orientationnelle.

P_c = polarisation par effet de charge.

Les différents types de polarisation présentée dans le tableau suivant :

Durée d'établissement	Type de polarisabilité	En absence du champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique			Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou atomique			Déplacement relatif d'ions de charge opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Par orientation			Déplacement de dipôles permanents (molécule par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas des matériaux cristallins)
10^{-3} à 10^5 s	Charge d'espace ou Interfacial			Déplacement des porteurs libres qui se concentrent au défaut, lacunes, joints de grainscréant une polarisation aux interfaces.

Tableau 1 : les différents types de polarisation

d. Cycle d'hystérésis

Les ferroélectriques sont aussi caractérisés par un cycle d'hystérésis obtenu en représentant la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (Figure 3). Lors d'une première polarisation, celle-ci augmente avec le champ électrique appliqué et finit par être saturée. Cette valeur de polarisation saturante, P_s , est atteinte lorsque tous les dipôles sont parallèles à la direction du champ appliqué. Lorsque le champ appliqué décroît, la polarisation décroît aussi et prend la valeur P_r quand le champ devient nul. P_r est dit polarisation rémanente ou polarisation en absence

du champ extérieur. La polarisation du matériau devient nulle lorsqu'on lui applique un champ égal au champ coercitif, E_c , nécessaire pour inverser les dipôles.

Ce comportement d'hystérèse est semblable à celui des matériaux ferromagnétiques, d'où et par analogie le nom de ferroélectrique qui l'aura été donné par Muller (1935). Pour ces deux types de matériaux (ferroélectrique et ferromagnétique), le cycle d'hystérésis disparaît à partir de la température T_c dite température ou point de Curie (Figure4).

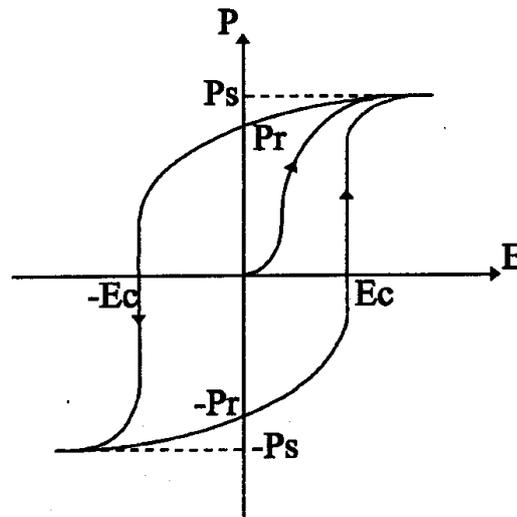


Figure 3 : Diagramme de première polarisation et illustration du cycle d'hystérésis diélectrique d'un matériau ferroélectrique $P = f(E)$ à une température $T < T_c$.

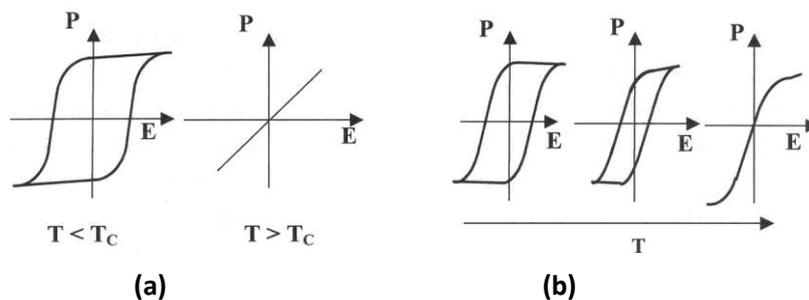


Figure 4 : Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température. Pour une transition du premier ordre (a) et une transition du deuxième ordre (b).

e. Point de Curie

La polarisation spontanée décroît avec la température et s'annule au-delà du point de Curie T_c (Figure.5). A $T = T_c$, la permittivité diélectrique relative atteint sa valeur maximale et le matériau passe alors d'un état polaire (ferroélectrique) vers un état non polaire (paraélectrique). L'expérience montre qu'il existe souvent des germes précurseurs de la phase basse température vis-à-vis de la phase haute température. Ces germes sont localement dans un état métastable. Ils



correspondent à des fluctuations ferroélectriques dans une matrice paraélectrique. A l'approche de la température de transition T_C ($T < T_C$), la taille de ces germes augmente jusqu'à gagner l'ensemble du cristal.

Au-delà de T_C ($T > T_C$), le matériau étant devenu paraélectrique ϵ_r décroît et suit la loi de Curie Weiss :

$$\epsilon_r = C/(T-T_C)$$

C : Constante de Curie

T température (K)

T_C : température de Curie Weiss (K)

f. Type de transition

La polarisation décroît lorsque la température augmente et s'annule au point de Curie. Cette annulation se fait soit de façon douce soit de façon brutale selon le type de transition, ce qui nous amène à distinguer deux types de transition dans les matériaux ferroélectriques classiques. En effet, une transition de phase modifie les grandeurs thermodynamiques qui sont mises en évidence par des études expérimentales de la variation des grandeurs physiques principales au voisinage du point de la transition. Elle peut souvent être associée à des anomalies vibrationnelles comme l'a montré Cochran [6], pour les ferroélectriques, qui suppose qu'il existe un mode de vibration fortement dépendant de la température et dont la fréquence tend vers zéro au point de la transition.

i. Transition du premier ordre

La polarisation spontanée décroît lorsque la température augmente, mais en subissant une décroissance brutale au point de Curie (Figure 5 a), indiquant ainsi une transition du premier ordre. Elle peut être attribuée à une transition de phase, dite displacive, car elle est associée au déplacement d'un ou de plusieurs atomes par rapport aux autres, ce qui se traduit par une nouvelle phase structurale.

ii. Transition du deuxième ordre

On parle aussi de transition ordre-désordre, elle est due au réarrangement des ions dans la maille. Elle se caractérise par une décroissance continue de la polarisation spontanée, en fonction de la température, jusqu'à l'annulation au point de Curie (Figure 5 b).

La classification effective de ces deux transitions n'est pas toujours évidente, car en pratique toute transition displacive devient ordre-désordre suffisamment près de la transition. Ainsi, la plupart des pérovskites, tel que BaTiO_3 [7] et KNbO_3 [8], ont des comportements mixtes.

Selon Berlincourt [9], dans les matériaux ferroélectriques de structure pérovskite, la réorientation des domaines à 180° est totale car elle ne nécessite pas de déformation structurale alors que dans les domaines à 90° , 71° et 109° , elle entraîne une déformation importante de la maille.

Ces deux types de transition se produisent dans les matériaux ferroélectriques classiques, ce qui évoque le deuxième type de matériau ferroélectrique dit relaxeur.

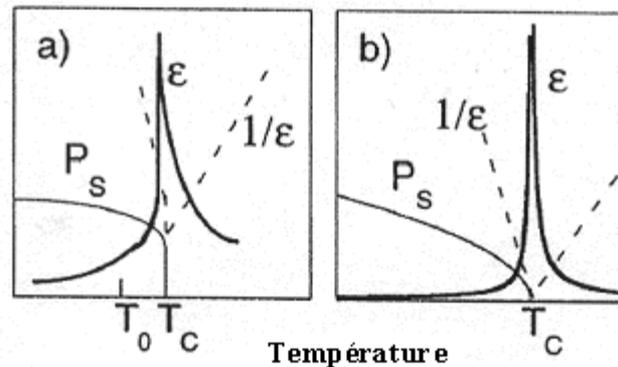


Figure 5 : Evolution de la permittivité diélectrique et de la polarisation spontanée P pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b)

g. Les classes ferroélectriques

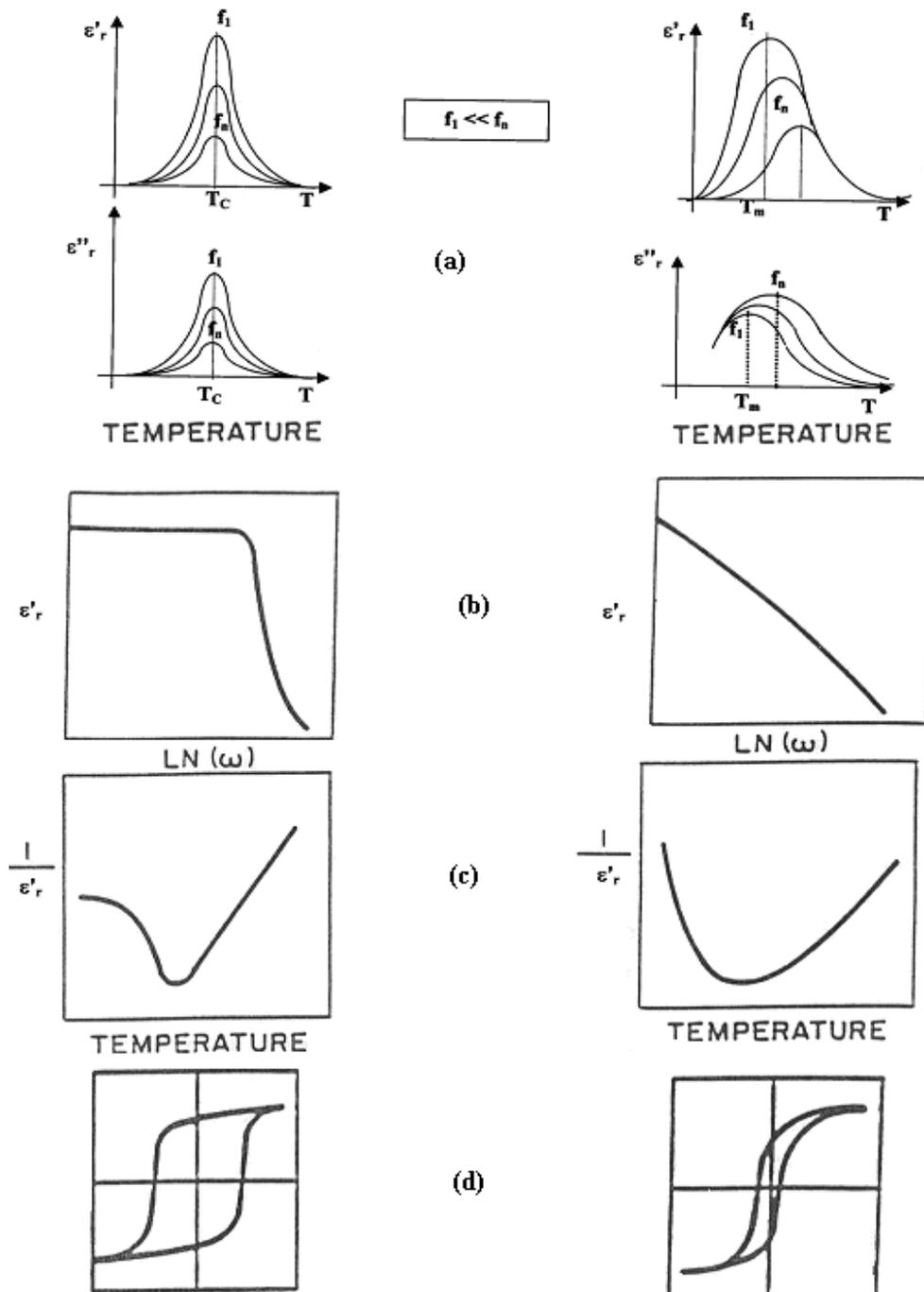
i. Les ferroélectriques normaux ou classiques

Ils présentent une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du 1^{er} ordre ou (et) du 2^{ème} ordre au point de Curie. L'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la température présente un maximum étroit à la température de transition, T_C , qui est indépendante de la fréquence. De même que les pertes diélectriques passent par un maximum juste avant T_C puis par un minimum à cette température (T_C). Au delà de T_C , la constante diélectrique relative, ϵ' , suit la loi de Curie-Weiss (Figure 6).

ii. Les relaxeurs

Le comportement relaxeur apparaît dans les composés pérovskites pour lesquels au moins un site cristallographique est occupé par au moins deux cations de valences différentes. Ils présentent un pic de transition diffus, en fonction de la température, qui se caractérise par une distribution des températures de Curie, sur un large intervalle de température, qui traduit une évolution progressive des propriétés. C'est ainsi que la permittivité diélectrique présente un pic s'étalant sur une large gamme de température. La loi de Curie Weiss n'est plus vérifiée, mais un comportement similaire (comportement Curie-Weiss) à celui d'un ferroélectrique normal est observé à haute température. La température correspondant au premier maximum diffus est désignée par T_m (pour des fréquences basses ≈ 1000 Hz).

En effet, les températures de transition $T_m(\omega)$ dépendent de la fréquence appliquée ; plus la fréquence augmente plus $T_m(\omega)$ se déplace vers les hautes températures. Alors ces "ferrorelaxeurs" présentent une dispersion de la permittivité diélectrique qui se manifeste sur une large gamme de fréquence. C'est de cette propriété essentielle, due à un phénomène de relaxation qu'est venue la dénomination "relaxeurs". Ils ont un cycle d'hystérésis plus étroit que les ferroélectriques normaux (Figure 6). La caractérisation par la diffraction des rayons X ne permet pas de mettre en évidence un tel comportement.



Ferroélectrique classique

Ferroélectrique relaxeur

Figure 6 : Principales différences caractéristiques entre un relaxeur et un ferroélectrique classique (a) permittivités diélectriques réelle et imaginaire en fonction de la température (b) permittivité diélectrique en fonction de la fréquence (c) permittivité diélectrique réciproque en fonction de la température (d) Cycle d'hystérésis

h. Piézoélectricité

Tous les matériaux ferroélectriques sont piézoélectriques. La piézoélectricité est l'aptitude d'un matériau de développer une charge électrique proportionnelle à la contrainte mécanique qui lui est appliquée ; on parle alors d'effet piézoélectrique direct. Les matériaux piézoélectriques présentent aussi l'effet piézoélectrique inverse, c'est-à-dire qu'ils peuvent se déformer géométriquement lors de l'application d'un champ électrique (Figure 7).

Ces effets piézoélectriques s'expriment sous forme tensorielle par :

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (\text{effet piézoélectrique direct})$$

$$x_{ij} = d_{kij} E_k \quad (\text{effet piézoélectrique inverse})$$

(Nous avons utilisé la notation contractée)

P_i (polarisation) étant la réponse électrique du matériau piézoélectrique, suivant la direction i , lorsqu'il est soumis à la contrainte mécanique σ_{jk} , et d_{ijk} est le coefficient du tenseur piézoélectrique (tenseur d'ordre 3), d_{kij} est celui du tenseur piézoélectrique inverse qui est le transposé du tenseur direct.

x_{ij} étant la déformation du matériau, dans une direction particulière, lorsqu'on lui applique le champ électrique E_k dans la direction k [10].

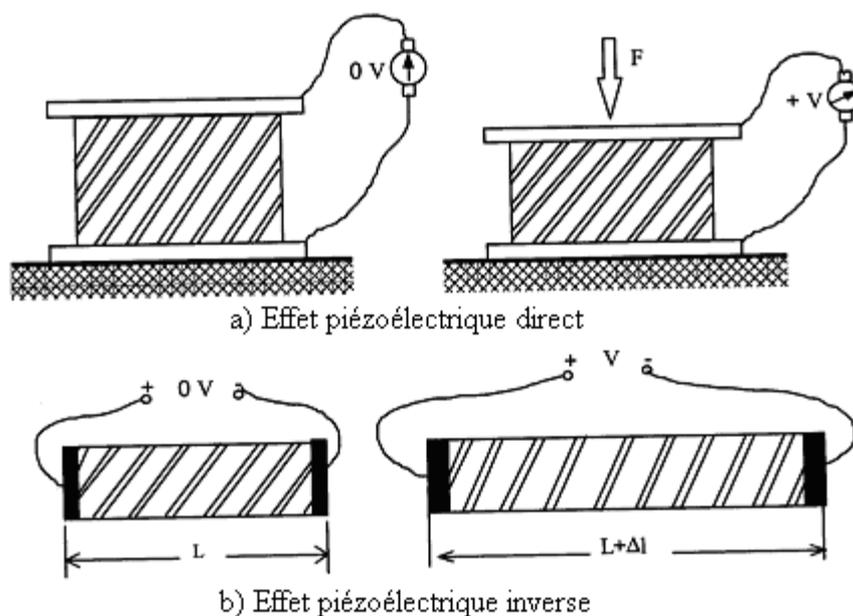


Figure 7 : L'effet piézoélectrique

i. Considérations structurales

Certaines propriétés physiques de cristaux solides sont étroitement liées à leurs structures cristallines, ce qui est le cas pour les ferroélectriques. Comme nous le savons, il existe 32 classes cristallines dont 21 sont noncentrosymétriques, parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques. Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement noncentrosymétrique.

Parmi ces classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques (matériaux pour lesquelles la polarisation spontanée est sensible à la température). Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous groupe des matériaux pyroélectriques, dont la polarisation spontanée varie et peut même être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur (Figure.8).

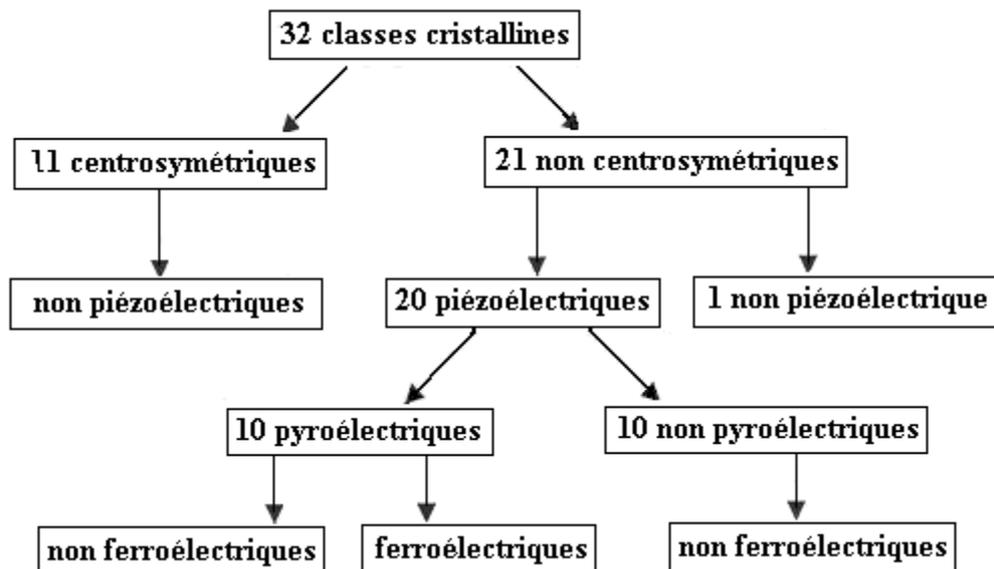


Figure 8 : Organigramme des classes cristallines

III. Techniques d'élaboration de matériaux :

a. Synthèse par voie solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en oeuvre et peu coûteux. Il est aussi l'une des techniques la plus utilisées dans la recherche. Cette méthode consiste à traiter thermiquement le mélange de deux ou plusieurs solides (oxydes) pour les faire réagir et former le produit désiré [11]. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques adéquates et successifs jusqu'à l'obtention d'une phase pure. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu. La diffusion à l'état solide étant lente, un broyage

intermédiaire est nécessaire. Bien que cette méthode soit très répandue, elle est associée à plusieurs inconvénients notamment.

- Utilisation des hautes températures, donc pertes de beaucoup d'énergie,
- Lenteur des réactions à l'état solide,
- Hétérogénéité du produit formé avec formation de phases non désirés,
- Coût de revient élevé.

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales ou la méthode sol-gel. Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode de la voie solide.

b. Synthèse par voie sol gel

Ce procédé consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution. Les précurseurs sont généralement des alcoxydes (organométalliques), de formule générale $M(OR)_n$ où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse, qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel. Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol, en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Le gel est un solide riche en liquide retenu dans sa masse, dont la structure est faite de particules formant un réseau [12]. Ce gel est ensuite séché pour former le xérogel puis calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité, chimiquement et géométriquement homogène, mais ce procédé est coûteux et difficile à mettre en œuvre. Deux techniques sont utilisées pour obtenir un gel à partir d'un sol: la polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) et la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) (Figure 9). De nombreux avantages sont liés à cette méthode, entre autres :

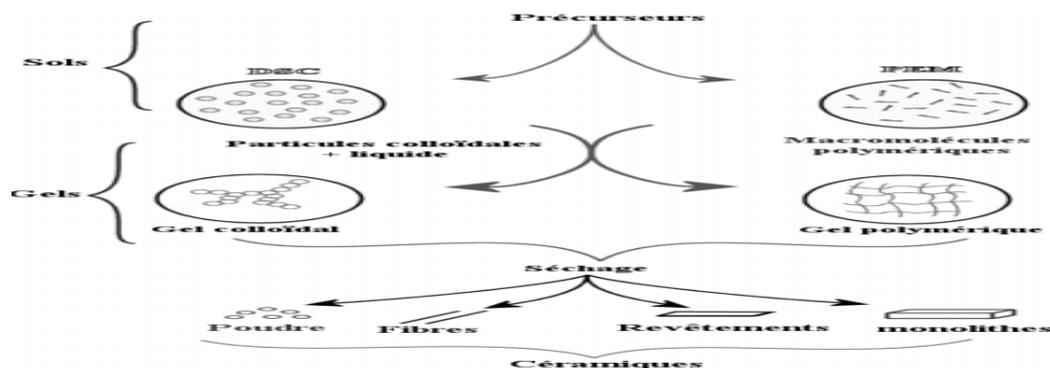
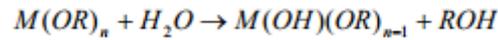
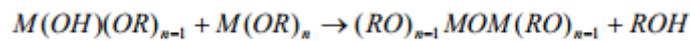


Figure 9 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel.

La polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) est basée sur le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation polymérisation des composés organiques en solution. En phase organique, la polymérisation est fonction du choix de l'acide et elle est irréversible (Figure10). Dans le cas où le précurseur est un alcoxyde $M(OR)_n$ (, (M: un atome métallique, R: une chaîne alkyle), on obtient après hydrolyse et polymérisation: un oxyde polymérique (M-OM). La réaction d'hydrolyse peut être schématisée comme suit :



L'hydrolyse non contrôlée conduit à une précipitation de l'oxyde hydraté. Le contrôle du rapport: eau / alcoxyde est nécessaire. Deux schémas sont possibles pour la polymérisation:



D'où

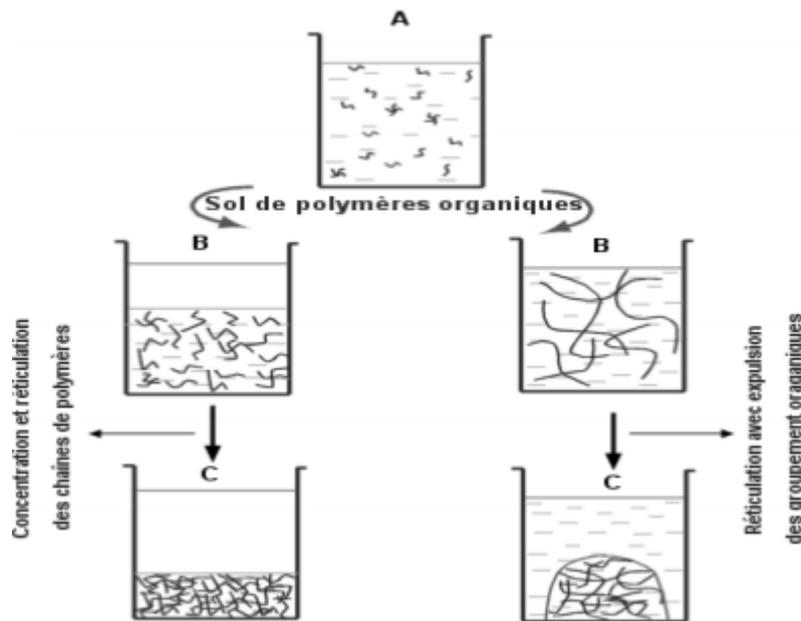
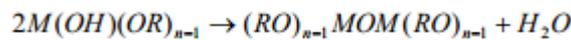


Figure 10 : Modèle de gélification par voie PEM.

La déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) : Dans cette méthode, la solution colloïdale est obtenue par peptisation (formation d'une dispersion stable de particules colloïdale), puis déstabilisée au niveau des interactions entre les particules. La description des différentes étapes de la DSC est illustrée sur la figure 11 Cette méthode sera utilisée dans ce travail pour préparer nos échantillons PT : Mg.

Dans le cas d'un alcoxyde $M(OR)_n$, les étapes de la DSC sont les suivantes:

- Hydrolyse de l'alcoxyde, qui donne lieu à un précipité blanc d'oxydes hydratés ($\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ou d'hydroxyde métallique ($\text{MO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Figure 11.a).
- Peptisation de cette suspension d'hydroxyde métallique par ajout d'électrolyte HNO_3 . La peptisation consiste à créer une charge sur la surface des particules par adsorption ou désorption de proton; ensuite les répulsions entre les particules de même charge dans le milieu liquide permettent d'obtenir le sol. (Figure 11.b).
- Déstabilisation du sol par ajout d'électrolyte (acide ou base) ou évaporation du solvant permettant l'obtention du gel (Figure 11.c).

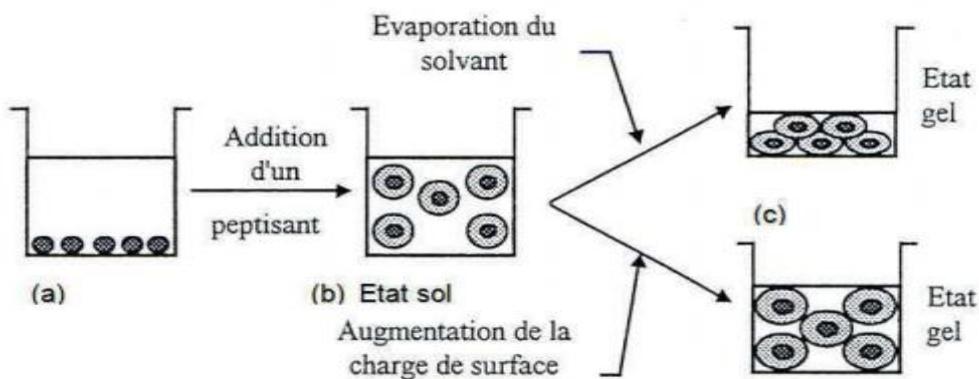


Figure 11 : Etapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales.

c. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes. La réaction se produit entre 100 et 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15 MPa [13]. Il est important de noter que la pression générée par le système est la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés. D'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse sont : le temps, la température, le pH et comme citer auparavant la nature des réactifs [14]. Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, les conditions de pH du milieu, du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques [14].

Cette méthode a des avantages suivant

- L'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel et un taux de dépôt relativement élevé,

- La possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et à des températures élevées.
- Homogénéité
- Obtention des particules ultrafines qui ne nécessitent pas le broyage.

La méthode hydrothermale est utilisée depuis environ trente ans pour le dépôt des matériaux divers [15]. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des hydroxydes. Le principe de cette méthode est caractérisé par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse. Le domaine de température peut varier depuis la température d'ébullition de l'eau (100°C) jusqu'à sa température critique (374°C), et le domaine de pression de 105 Pa jusqu'à 15 Ma [15]. Le mode opératoire général de la formation des céramiques par voie hydrothermale fut proposé par DAWSON en 1988 [16], selon l'organigramme présenté sur la figure 12.

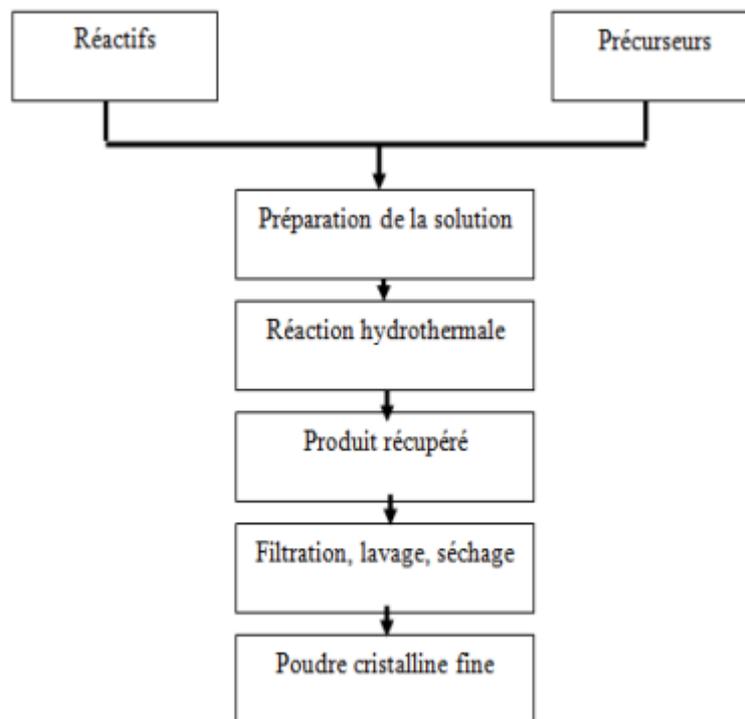


Figure 12 : Procédure de la voie hydrothermale.

Les avantages de la méthode hydrothermale par rapport aux autres méthodes de préparation par voie chimique sont:

- Le contrôle de la taille et de la forme des grains, l'obtention de poudres très fines et de morphologie assez régulière.



- L'élimination du problème de volatilité des produits et (ou) contaminations, ce qui permet d'avoir une bonne stœchiométrie et des produits purs.
- L'économie financière et énergétique de la méthode.
- Tous les produits sont récupérés après la réaction hydrothermale, donc peuvent être recyclés, ce qui est bénéfique pour l'environnement.

La réaction hydrothermale se fait à température relativement faible (<300°C), ce qui permet d'éviter la formation d'agglomérats causés par la température. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont:

- La difficulté de maintenir la haute valeur de pression.
- La corrosion causée, à haute température, par la base.

IV. Généralités sur les matériaux ferroélectriques, propriétés diélectriques

a. Définition

Les matériaux diélectriques parfaits contrairement aux métaux, ne possèdent pas de charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Cependant les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet d'un champ électrique. Ces charges sont créées par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité de ces milieux diélectrique de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. Les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, ceci crée par la suite une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité ou la constante diélectrique [17]. En effet le choix d'une céramique pouvant être appliquée dans le domaine de l'électronique est tributaire de certaines propriétés électriques et diélectriques qui sont [18]:

- une permittivité diélectrique ϵ_r' élevée, afin de pouvoir emmagasiner le plus d'énergie dans un volume restreint ;
- un facteur de dissipation $\tan(\delta) \epsilon_r''/\epsilon_r'$ faible ;
- un faible courant de fuite [18].

b. Constante diélectrique

Aussi sous notation comme la permittivité diélectrique d'un matériau, il peut être défini comme la capacité de stockage des charges électrique à l'intérieur de ce matériau. La capacité d'un condensateur (C_0) plan vide est donnée par la relation : [19]

$$C_0 = \epsilon_0 S/e$$



ϵ_0 : La permittivité du vide.

S: La surface des armatures du condensateur.

e: L'épaisseur de l'échantillon entre les deux armatures.

Lorsqu'on introduit un matériau diélectrique entre les armatures d'un condensateur, sa capacité (C) devient :

$$C = \epsilon_r' S/e$$

c. Pertes diélectriques

i. Courant de charge

Lorsqu'un condensateur est branché à une source de tension variable, il emmagasine la charge [18]:

$$Q = C_0 V$$

Q : la charge

V : la tension

Le courant de charge est alors :

$$I_C = j\omega C_0 V$$

j : Densité de courant

ω : Pulsation

Ce même condensateur, lorsqu'il contient un diélectrique, sa capacité va augmenter, elle devient égale à $\epsilon_r' C_0$, où ϵ_r' représente la permittivité relative réelle du diélectrique. Dans ce cas :

$$I_C = j\omega C V$$

ii. Courant de fuite

Le courant de fuite ou de perte contribue dans le calcul du courant global I traversant le condensateur. Son expression est donnée par la relation suivante :

$$I_p = G V$$

G est la conductance ($G=1/R$), où R est la résistance du matériau. La (figure 13) suivant donne la représentation de Fresnel des courants I_C, I_p et I [18].

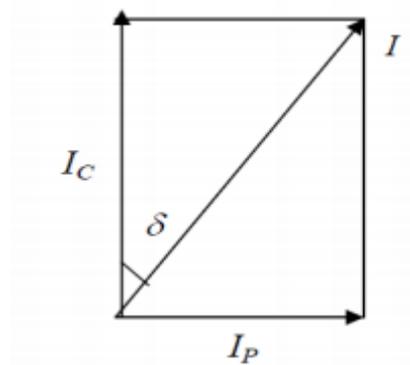


Figure 13 : Représentation de Fresnel des courants et I

iii. *Facteur de dissipation*

Le facteur de dissipation (pertes diélectriques) $\tan(\delta)$ est par définition le rapport entre I_P et I_C :

$$\tan \delta = \frac{|I_P|}{|I_C|}$$

Dans le cas d'une source variable, la permittivité relative peut s'écrire sous la forme complexe :

$$\epsilon_r = \epsilon'_r + i \epsilon''_r$$

ϵ'_r : La permittivité relative réelle.

ϵ''_r : La permittivité relative imaginaire. Le facteur de dissipation ou pertes diélectriques s'exprime ainsi par le rapport :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}$$

A noter ici que plus ce facteur est faible, plus on tend vers un condensateur idéal (sans pertes diélectriques) [18].



CHAPITRE 2

ELABORATION ET CARACTERISATION DES COMPOSES $\text{Pb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$



I. Synthèse des composés PbTiO_3 dopé par Mg :

Par la voie sol-gel, nous avons élaboré les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (avec $x = 0 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.7 ; 0.8 ; 0.9$ et 1) à partir des produits chimiques regroupés dans le tableau 2.

Précurseur	Formule chimique	Pureté
Acétate de plomb	$(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$	99.9%
Alcoxyde de titanate	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97.9%
Acétate de magnésium	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	98 %
Acide lactique	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	85%

Tableau 2 : Précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres PT: Mg.

Les différentes étapes de préparation sont schématisées dans l'organigramme suivant.

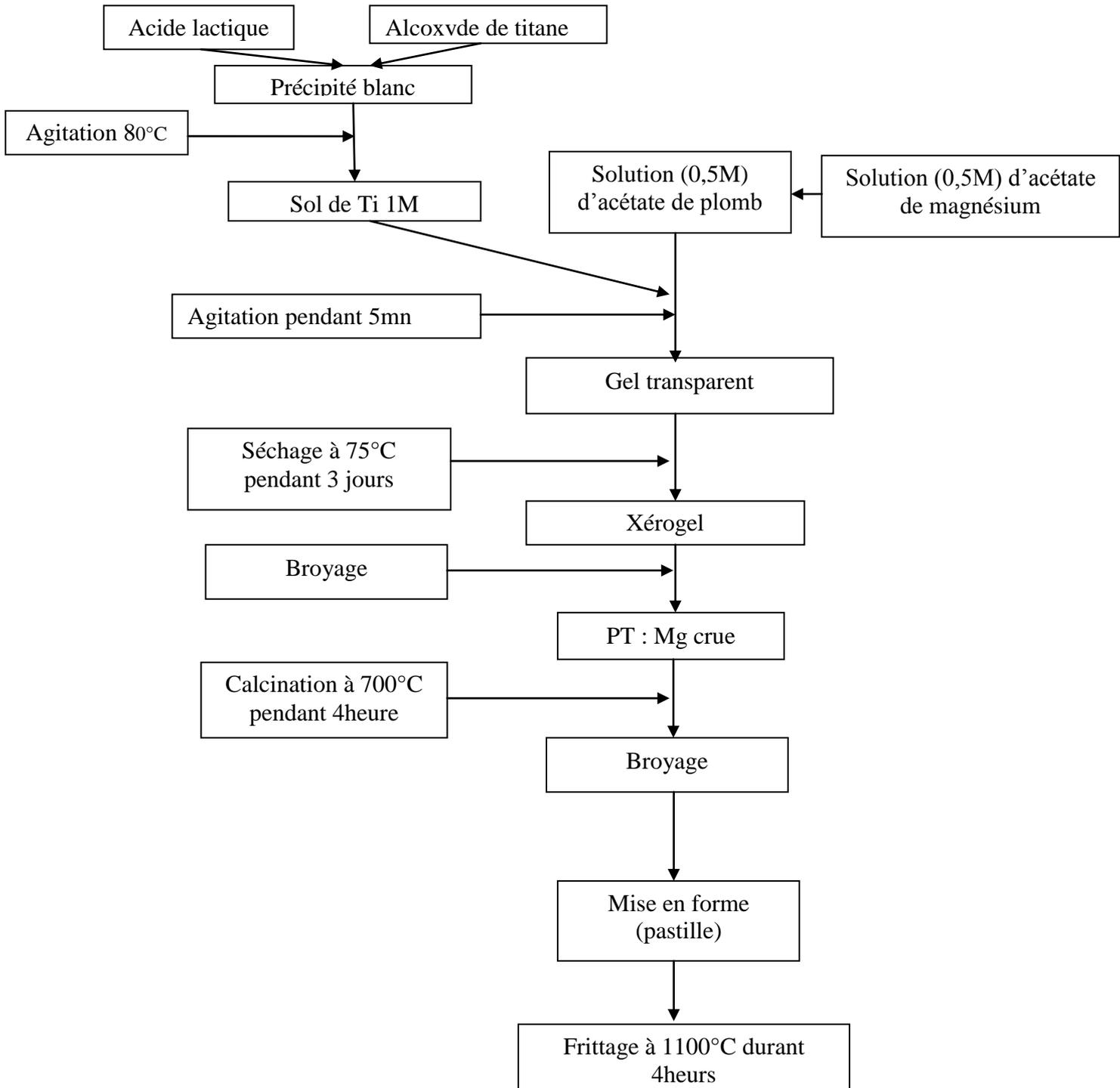


Figure 14 : étapes de la synthèse des céramiques PT : Mg_x% par voie sol-gel

Première étape : on prépare 100 ml du sol de titane (1M) par l'introduction de 10,59g d'acide lactique dans un bécher de 250 ml puis l'ajout de 28,42 g alcoxyde de titane. Après 5 mn



d'agitation à 80°C, le précipité blanc laiteux est ajusté jusqu'à 100 ml avec l'eau distillée sous agitation continue environ 12 heures. Le mélange obtenu est une solution laiteuse et entièrement transparente.

Deuxième étape : on prépare 100 ml de la solution d'acétate de plomb 0,5M par la dissolution complète de 18,97 g d'acétate de plomb en présence de quelques gouttes d'acide acétique sous agitation à 60°C pendant 1h. La solution obtenue est ajustée à 100ml par l'ajout d'eau distillée.

Troisième étape : la solution d'acétate de magnésium 0,5M est préparée que par la dissolution de 10,72 g d'acétate de magnésium dans l'eau sous une agitation pendant 1h à 60°C. La solution obtenue est ajustée à 100 ml par l'eau distillée.

Dans la dernière étape, nous avons mélangé les trois solutions préparées au paravent en proportion stœchiométrique X% de magnésium et (1-X)% de plomb (valeur de X indiquée précédemment) sous une agitation pendant 5 mn afin d'assurer l'homogénéité de la solution finale. Le gel préparé est séché dans l'étuve à 80°C pendant 3 jours permettant d'obtenir le xérogel. Celui-ci est broyé dans un mortier en agate pour casser les agglomérats de la poudre et augmenter sa réactivité. La poudre obtenue est calcinée sous air dans un four programmable selon le cycle thermique adopté au laboratoire (figure 15).

:

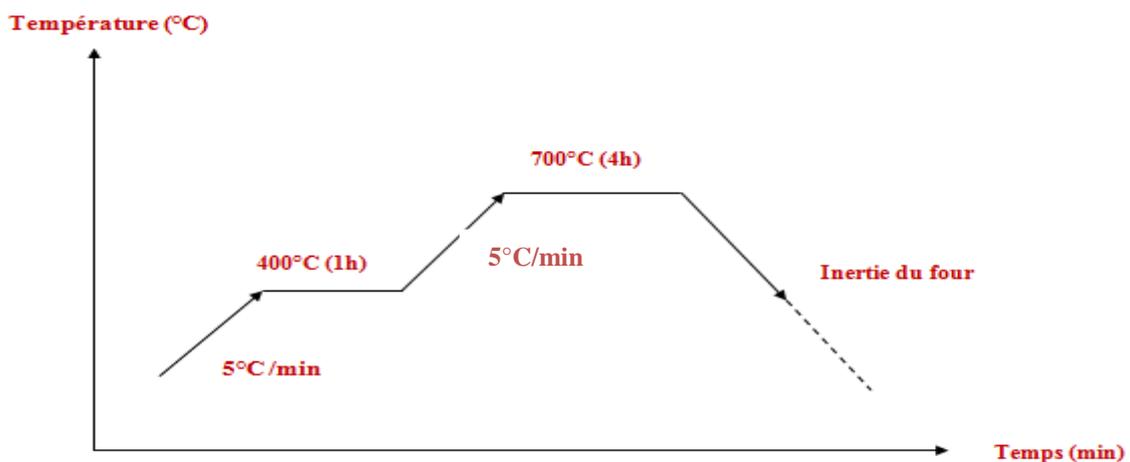


Figure 15 : Cycle de calcination des poudres PT: Mg

(1) Une vitesse de montée lente de 5°C/min dans le but d'éviter l'expansion de la poudre à l'extérieur du creuset lors de l'augmentation de la température, en particulier les composés organiques.



- (2) Un palier de 60 min à 400°C utile pour éliminer totalement les traces des éléments organiques.
- (3) Un deuxième palier de calcination à 700°C pendant quatre heures nécessaire pour l'obtention de la cristallisation complète de PT: Mg.

II. Caractérisation par diffraction aux rayons X :

La figure 16 présente les diffractogrammes des rayons X obtenus sur des composés $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$, ($x= 0 ; 0.1; 0.2 ; 0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.7 ; 0.8 ; 0.9$ et 1) et calcinées à 700°C pendant 4h.

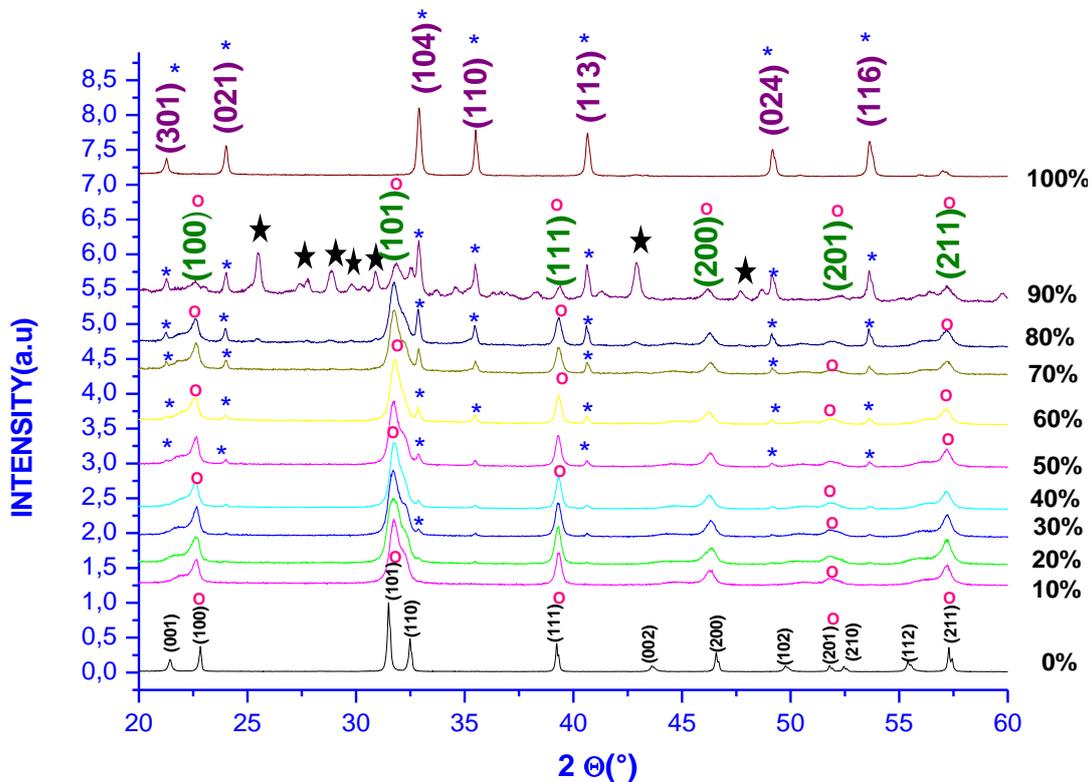


Figure 16 : Diffractogrammes obtenus pour des poudres de $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$, ($x= 0 ; 0.1; 0.2 ; 0.3; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.7; 0.8 ; 0.9$ et 1) calciné à 700°C.

* Indicatrice des pics de DRX de la phase hexagonale.

° indicatrice des pics de DRX de la phase quadratique.

★ Phase pyrochlore.

L'analyse des diffractogrammes, obtenus par diffraction aux rayons X (DRX) sur les poudres calcinées à 700°C pendant 4 heures, indique que les échantillons cristallisent dans la phase pérovskite avec la présence d'un mélange de deux phases l'une quadratique correspondant à $PbTiO_3$ et l'autre hexagonale correspondant à $MgTiO_3$.



Les diffractogrammes obtenus sur le PT dopé à différents concentrations en Mg peuvent être divisé en trois intervalles.

- **Le premier intervalle** allant de $X= 0\%$ à 20% : on remarque que le PT ($X=0\%$) et PT dopé ($X < 20\%$) cristallise dans la phase pérovskite pure sans présence de microphages secondaires.

Lorsque le taux de Mg augmente, les deux pics (101) et (110) caractéristiques de la phase quadratique de PT ont tendance à fusionner en un seul pic (101) caractéristique de la phase pseudo- cubique. Cela indique l'incorporation de Mg dans PT et aussi on peut dire que le magnésium a tendance à transformer la phase quadratique (PT) en phase pseudo cubique (PT : Mg)

- **Le deuxième intervalle** de pourcentage du dopage Mg ($X=30\%$ à 80%): les diffractogrammes de RX montrent toujours la présence des pics caractéristiques de la phase quadratique PT et l'apparition des pics caractéristiques de la phase hexagonale MT ($MgTiO_3$). L'intensité de ces pics (MT) augmente avec le taux de dopage en Mg.

La présence de deux phases l'une quadratique PT et l'autre hexagonale MT dans l'intervalle de dopage $X=30\%$ à 80% en Mg peut être expliqué par la saturation de PT en Mg et le reste des réactifs induit à la phase MT qui n'accepte pas la substitution de Mg par le Pb car ce dernier a un rayon atomique pratiquement le double de Mg.

- **Le troisième intervalle** au-delà de 90% de dopage en Mg : on note en plus de la présence des deux phases (quadratique, hexagonale) l'existence des micro-phases secondaires (pyrochlore). Ceci peut s'expliquer par le fait que le PT est saturé en Mg ainsi que le MT est saturé en Pb, la partie restante des réactifs est responsable de l'apparition des phases secondaires.

III. Variation des paramètres de la maille quadratique et hexagonale en fonction du taux de dopage en Mg :

a. Variation des paramètres de la maille quadratique ($PbTiO_3$) en fonction de dopage par Mg :

La figure (17) montre la variation des paramètres a et c de la phase PT en fonction le taux de dopage en Mg .On observe une petite variation des paramètres de la maille quadratique

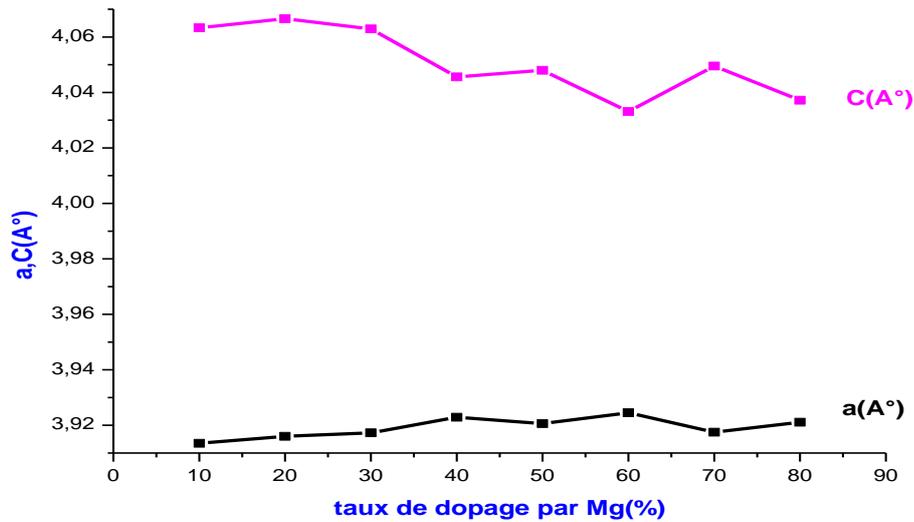


Figure 17 : la variation des paramètres a, c en fonction de taux de dopage en Mg

Pour mieux apprécier l'évolution des paramètres c et a nous avons tracé leur quadracité (c/a) en fonction le taux de dopage en Mg (figure 18). Les paramètres sont calculés à l'aide d'un logiciel (UNITCELL)

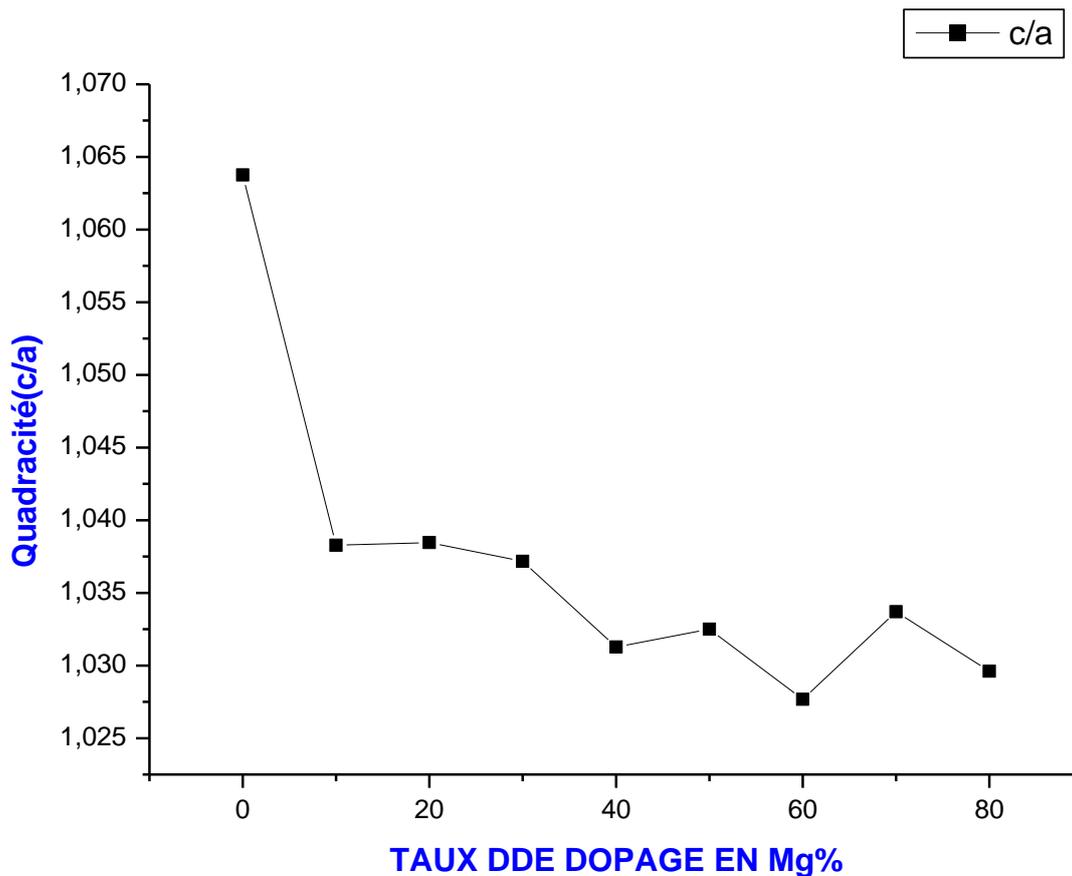


Figure 18 : évolution de la quadracité (c/a) en fonction du taux de dopage par Mg(%).

La figure 18 montre que la quadracité de PT diminue rapidement jusqu'à 10% de dopage en Mg. Après on constate une légère décroissance de cette quadracité. Ceci, laisse prédire que le Mg ne s'insert plus ou peu dans le PT bien que le taux de Mg augmente (>10) ;

b. Variation des paramètres de la maille hexagonale ($MgTiO_3$) en fonction de dopage par Mg :

La figure (19) montre la variation des paramètres a et c de la phase hexagonale MT en fonction de dopage de PT par Mg .

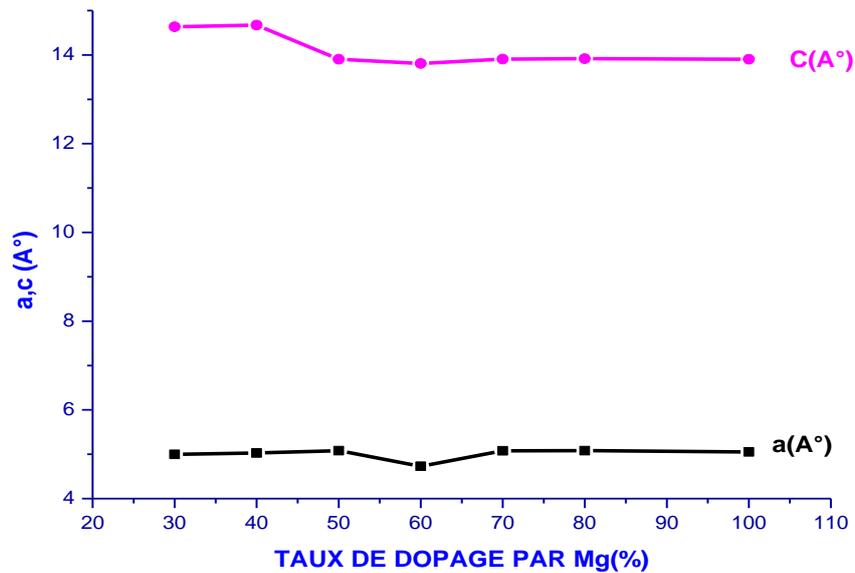


Figure 19 : la variation des paramètres a,c en fonction de dopage par Mg

La figure 19 montre que les paramètres a et c de la phase hexagonale(MT) restent pratiquement constants à partir 50% de dopage en Mg, comme si le PT ne s'insère pas dans la structure de MT. Ceci est possible car le rayon atomique de Pb est pratiquement le double de celui de Mg.

Pour comparer l'évolution des deux structures (hexagonale et quadratique) nous avons tracé l'évolution (figure 20) de leur volume en fonction de taux de substitutions en Mg

La figure 20 montre que lorsque le taux de Mg augmente (à partir de 0%) le volume de la maille PT décroît rapidement et passe par un minimum à 10% puis augmente légèrement jusqu'à 20% et au-delà le volume décroît très lentement jusqu'à 70%.alors qu'on observe le phénomène inverse (figure 21) mais de 30% à 50% en Mg concernant la structure de MT à comparer avec la structure PT (pour x compris entre 0 et 20%) et pratiquement le même comportement au-delà de 50% pour le MT et 20% pour le PT, où le volume varie légèrement en fonction du taux de Mg en indiquant comme si l'augmentation du taux de Mg n'influe pas ou peu sur l'évolution des volumes des mailles de PT et de Mg. Ceci peut être expliqué par les diffractogrammes de DRX qui montrent l'apparition simultanée des deux phases à partir de x=30%.

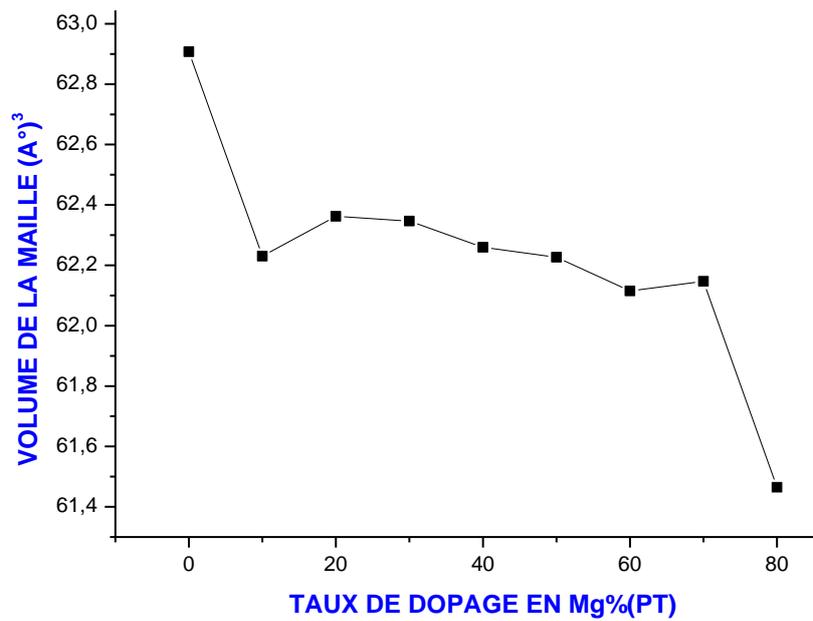


Figure 20 : L'évolutions du volume de la maille quadratique (PT) en fonction du taux de dopage en Mg

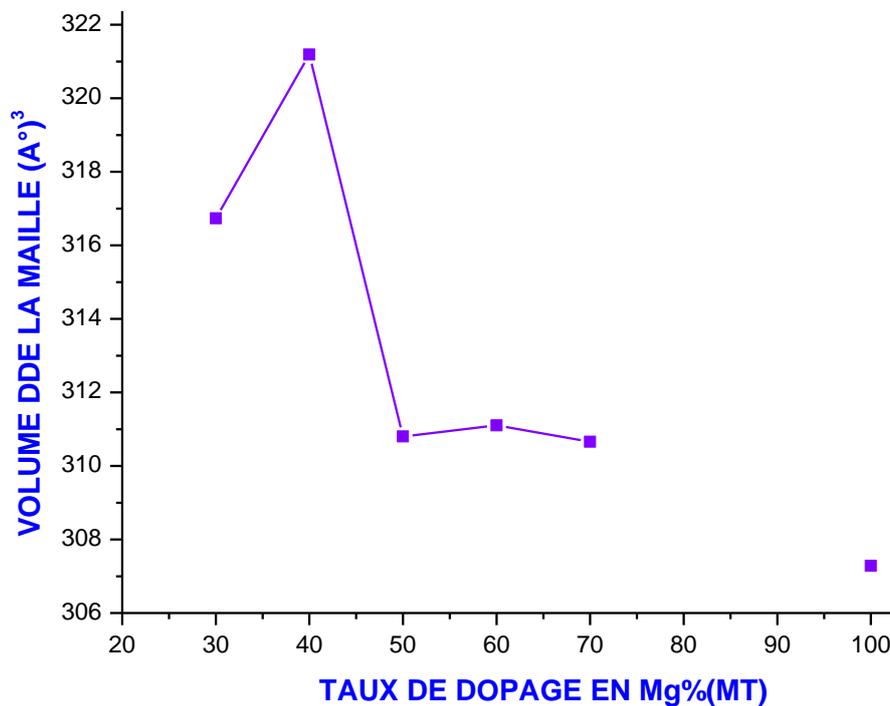


Figure 21 : L'évolution du volume de la maille hexagonale en fonction du taux de dopage en Mg

IV. Mise en forme de la céramique PT: Mg

La technique du pressage uniaxial à froid est une méthode largement utilisée pour sa simplicité. Les moules utilisés sont en acier inoxydable de forme cylindrique. La poudre pressée



mise sous forme de pastille présente souvent des fissures et des éclatements. Pour remédier à ce problème, nous avons recours à des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (APV) qui permet de former des ponts plastiques entre les grains en favorisant la rigidité mécanique de la pastille en crue.

Au début, on prépare une solution visqueuse d'APV à 12% en masse. On dilue la poudre de la pastille à préparer avec 3% de sa masse en APV dans l'eau distillée ou acétone, pour avoir une solution liquide facile à manipuler. La solution obtenue (poudre PT: Mg, APV) est mélangée sous une agitation pour homogénéiser la répartition de l'APV. Ensuite le mélange obtenu est mis dans l'étuve à 70°C. Après l'étuvage, la poudre sèche obtenue est à nouveau broyée finement pour empêcher la formation d'agglomérats. Le mélange poudre PT: Mg + APV est compacté par pressage uniaxial à froid à une pression 7 tonnes sous forme de pastilles de 12 mm de diamètre et d'épaisseur d'environ 1mm. Après le compactage, les pastilles sont observées sous la loupe, elles ne doivent présenter ni fissuration ni feuilletage.

V. Frittage des échantillons de PT: Mg

Les céramiques sont généralement utilisées dans leurs domaines d'applications sous forme de matériau consolidé et dense. Le frittage (figure 20) est un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau dense et dur à partir d'une poudre compactée. Au cours de ce processus, les grains de la poudre s'agglomèrent et les pores disparaissent.

Les pastilles de PT: Mg enrobées sont frittées à 1100°C pendant 4 heures selon le cycle thermique de Frittage figure 22.

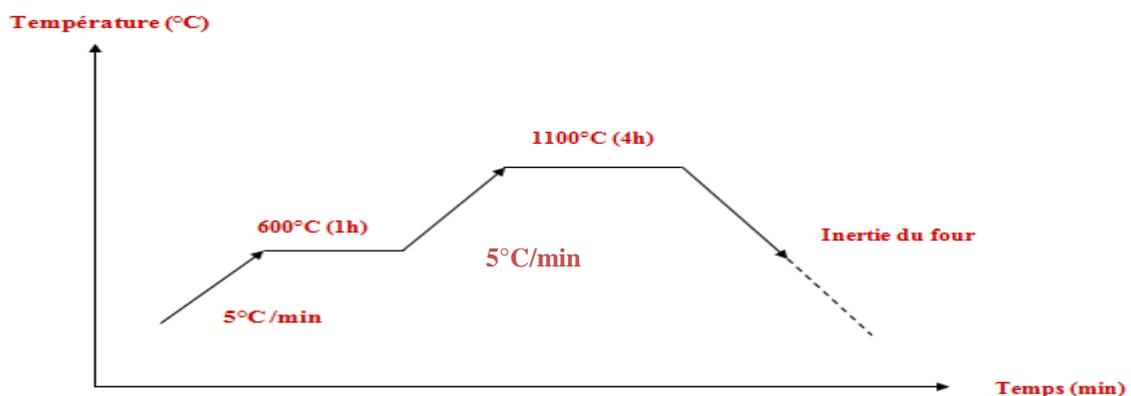


Figure 22 : Cycle de frittage des pastilles de PT: Mg adopté au laboratoire.

Le problème majeur, qui se pose lors du frittage des céramiques PT à des températures élevées, est la volatilité de plomb sous forme PbO [20]. Pour limiter cette perte, qui rend le matériau non stœchiométrique, les pastilles sont enrobées par une poudre de PbTiO₃ à base du plomb [21].

L'enrobage sert ainsi à enrichir l'environnement des pastilles en vapeur de PbO, afin de réduire les pertes en plomb [21].

VI. Les mesures diélectriques :

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles de PT: Mg de diamètre 12 mm et d'environ 1mm d'épaisseur, frittées à 1100°C pendant 4 heures. Ces pastilles sont polies à l'aide d'un papier abrasif très fin, puis métallisées par un dépôt d'une fine couche conductrice de laque d'argent. Ces mesures ont pu être réalisées sous air avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min et pour différentes fréquences allant de $2 \cdot 10^2$ Hz à $8 \cdot 10^5$ Hz, à l'aide d'une impédance mètre HP 4284A et d'un four régulé en température. L'ensemble est piloté par un ordinateur. (Image 1)

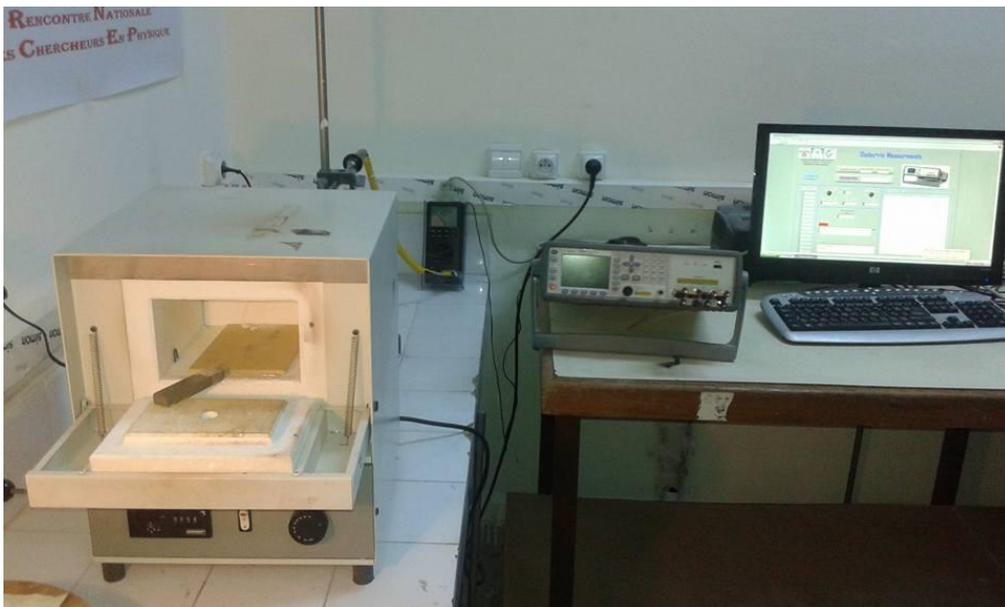
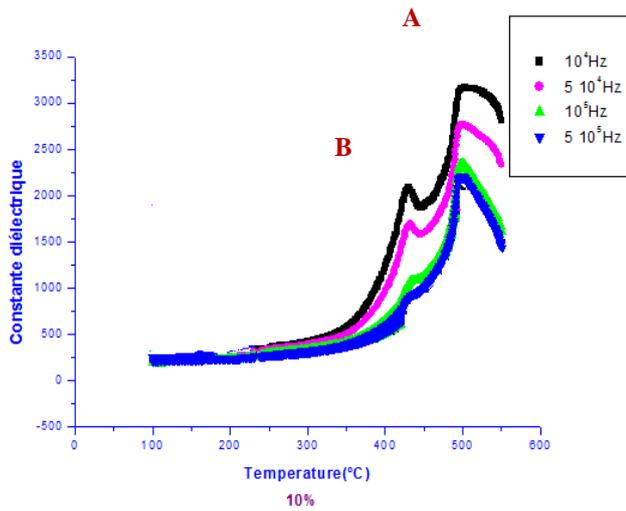


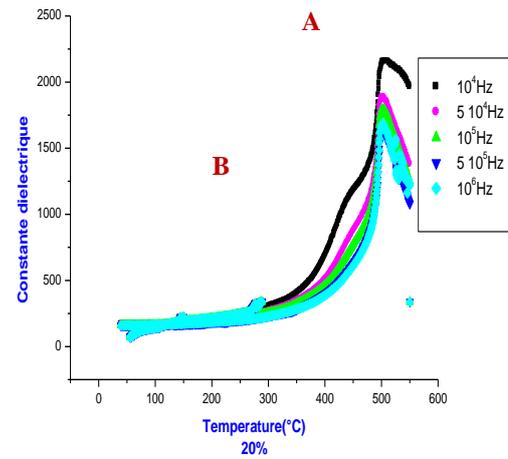
Image 1 : Dispositif expérimental des mesures diélectriques.

a. Constante diélectrique en fonction de la température (la montée)

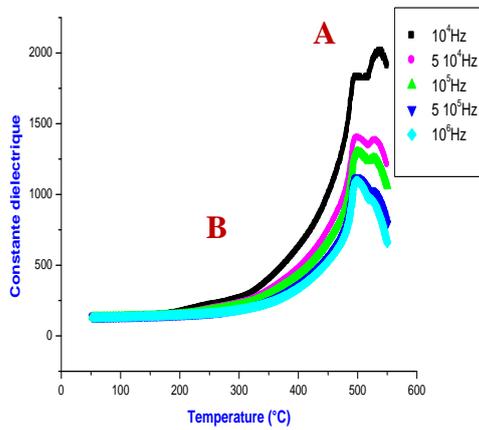
La figure 23 présente la variation de la constante diélectrique en fonction de la température (montée) et de la fréquence pour des céramiques $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$ frittées à 1100 °C durant 4h et pour différents taux de Mg, ($x=0.1; 0.2 ; 0.3 ; 0.5$ et 1)



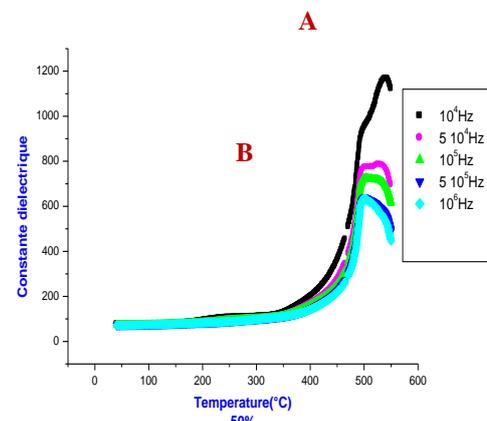
(a)



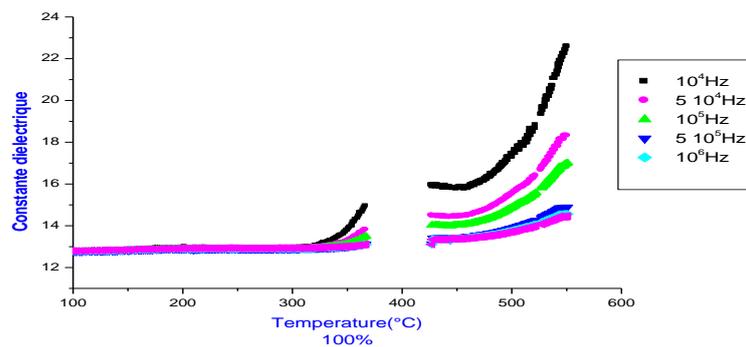
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 23 : Evolution de la permittivité diélectrique relative aux céramiques $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$ frittées à 1100 °C durant 4h en fonction de la température (montée) et de la fréquence (a) 10% ;(b) 20% ;(c) 30% ;(d) 50% et (e)100%.



La figure 23 montre l'évolution de la permittivité diélectrique des céramiques PT: Mg en fonction de la température et pour différentes fréquences dans la phase de montée en température. Deux anomalies, notées A et B, sont observées sur les courbes de l'évolution de la permittivité diélectrique relative de tous les échantillons dopés à différentes concentration en Mg sauf l'échantillon MT pur.

La constante diélectrique croit de façon régulière avec l'augmentation de la température jusqu'au maximum au voisinage de la température $T_m=420^\circ\text{C}$ (Anomalie B). Ensuite, elle augmente et passe par un deuxième maximum, correspondant à la température $T_m= 490^\circ\text{C}$ (anomalie A). On remarque que la position thermique de l'anomalie A est indépendante de la fréquence. L'allure de cette transition est typique à celle d'une transition de Curie Weiss ferroélectrique- paraélectrique de type classique [22, 23,24],.

La température de l'anomalie B, présente au voisinage de la température 420°C dans tous les échantillons dopés par Mg, augmente légèrement avec la fréquence. On peut dire que cette anomalie est de type ferro-relaxeur. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux **FADIL FATIMA ZAHRA** [24]

La figure 24 montre l'évolution du constant diélectrique relatif maximal (anomalie A) $\epsilon_{r_{\max}}$ en fonction du taux de dopage. La permittivité diélectrique décroît d'une façon quasiment linéaire avec l'augmentation du taux de Mg jusqu'à une valeur assez faible au environ de 30% en Mg . Au-delà de cette valeur, elle reste constante.

Cette décroissance de la constante diélectrique est très influencée par l'introduction de Mg qui a une très faible constante diélectrique.

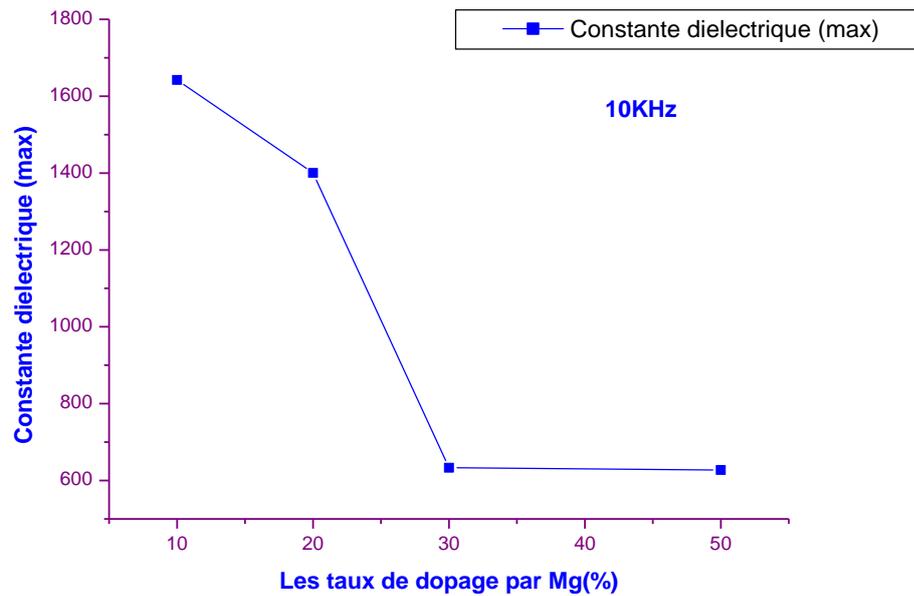


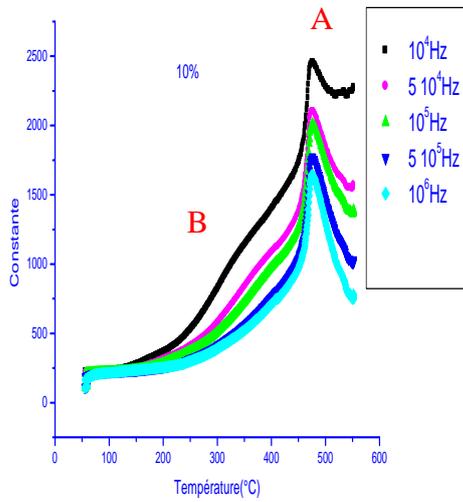
Figure 24 : Evolution de la constante diélectrique (ϵ' max) en fonction du taux en Mg des composés PT: Mg%.

b. Constante diélectrique en fonction de la température (la descente)

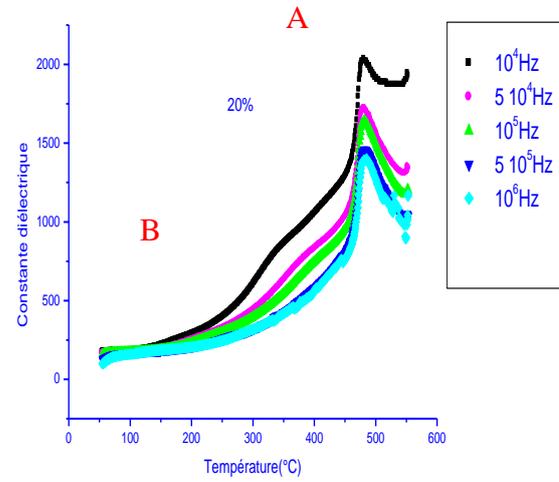
Pour essayer de déterminer le type de transition de l'anomalie B nous avons mesuré la constante diélectrique lors du refroidissement des échantillons PT :Mg

La figure 25 présente l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température (descente en température) et de la fréquence pour des céramiques

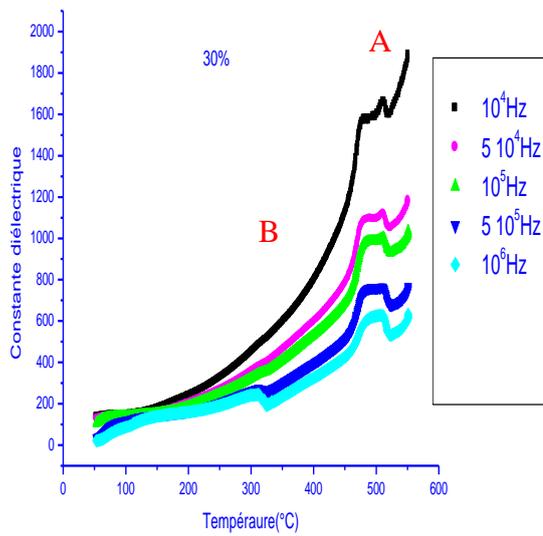
$Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$ frittées à 1100 °C durant 4h et pour $x=0.1; 0.2 ; 0.3 ; 0.5$ et 1. Le refroidissement de nos échantillons a été fait à l'air libre et donc dans un environnement riche en oxygène (l'atmosphère contenant environ 20% d'oxygène).



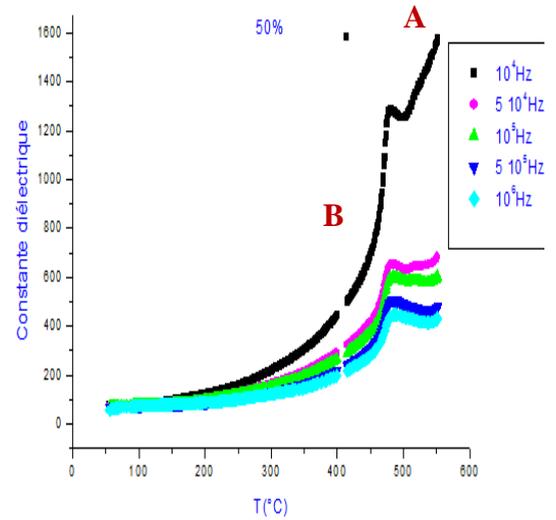
(a)



(b)



(c)



(d)

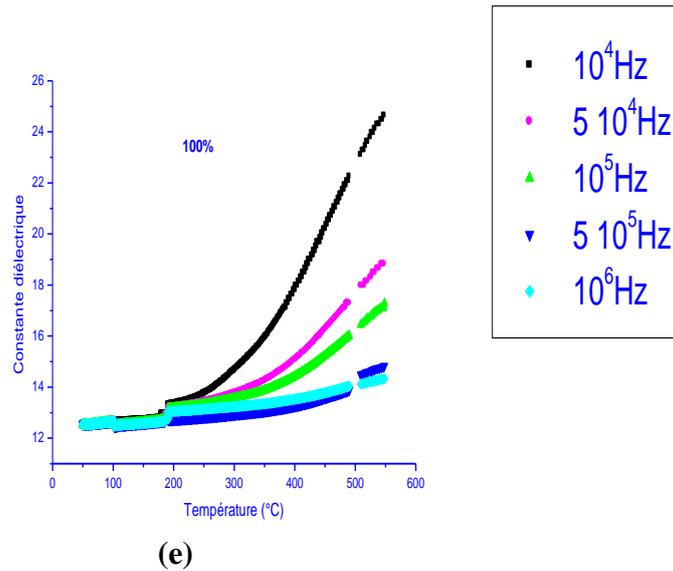


Figure 25 : Evolution de la permittivité diélectrique relative en fonction de la température et de la fréquence lors du refroidissement de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ frittées à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durant 4h, (a) 10% ;(b) 20% ;(c) 30% ;(d) 50% et (e)100%.

L'anomalie B dans le cas des échantillons de PT: Mg peut donc être interprétée, sur la base des résultats antérieurs de la littérature [25, 26]. En effet l'anomalie B est toujours présente au voisinage de la température 420°C dans tous les échantillons (sauf 100%), après refroidissement sous atmosphère riche en oxygène, ce qui permet de conclure que l'anomalie B est de type structural

Par contre, l'anomalie A correspondant à la température 490°C persiste lors du refroidissement des échantillons de PT: Mg (figure 25), et son intensité reste comparable à celle de la montée en température. Néanmoins, il existe un décalage (hystérésis) en température de l'ordre de 20°C comme le montre la figure suivante représentant la constante diélectrique lors de la montée puis de la descente en température:

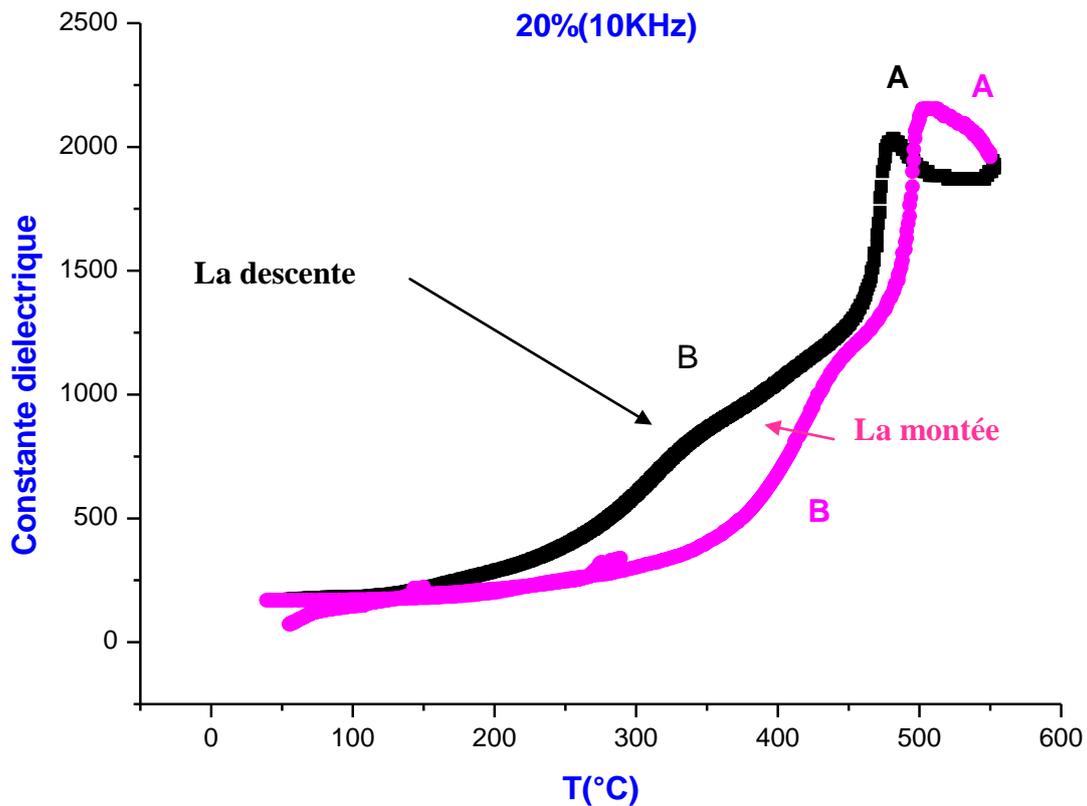


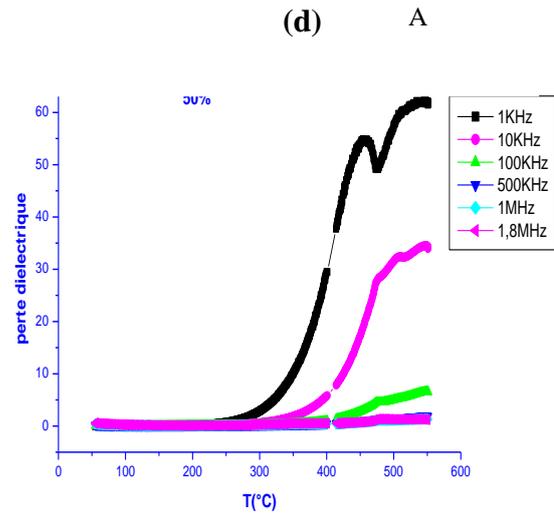
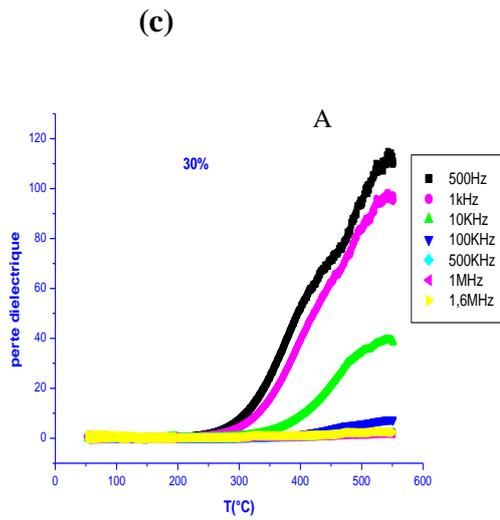
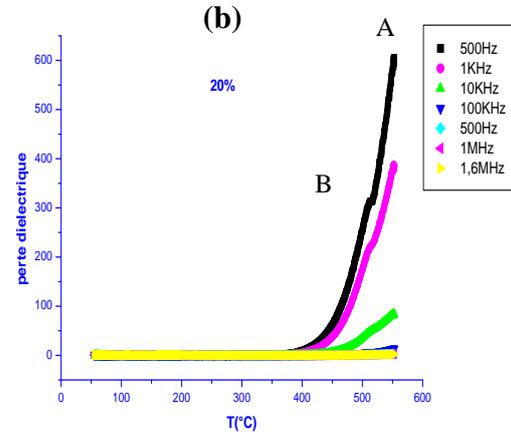
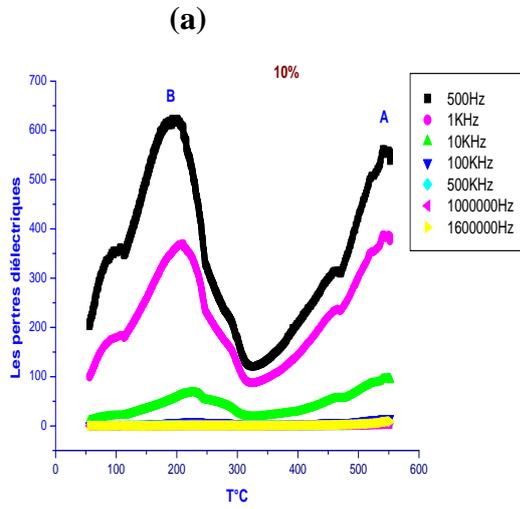
Figure 26 : L'hystérésis diélectrique de PT: $Mg_{20\%}$ à la fréquence .10KHz.

L'hystérésis de la constante diélectrique en température de PT : $Mg_{20\%}$ à la fréquence 10KHz indique que la transition ferroélectrique-paraélectrique est du première ordre

c. Les pertes électriques

La figure(27) montre les pertes diélectriques des composés céramiques $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$ ($x=0.1; 0.2 ; 0.3 ; 0.5$ et 1) frittées à 1100 °C durant 4h en fonction de la température (la descente en température est propre à l'inertie du four).

On observe que lorsque le taux de dopage en Mg augmente, les pertes diélectriques diminuent.



(e)

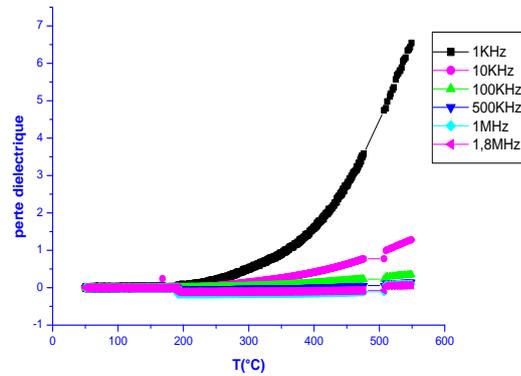


Figure 27 : L'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température en des céramiques $Pb_{1-x}Mg_xTiO_3$ frittées à 1100 °C durant 4h et pour différents taux de dopage en Mg (a) 10% ;(b) 20% ;(c) 30% ;(d) 50% et (e)100%.



Conclusion

Au terme du travail de recherche, décrit dans ce mémoire, et ayant trait aux études structurales et diélectriques sur les céramiques PbTiO_3 dopées au magnésium ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$, pour $x=0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$ et 1, que nous avons synthétisé par voie sol-gel, les principales conclusions suivantes peuvent être tirées.

- Les diffractogrammes des rayons X obtenus, sur des composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$, ($x=0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$ et 1) et calcinées à 700°C pendant 4h, présentent trois intervalles sont :
 - Dans le premier intervalle allant de $X=0\%$ à 20% le PT ($X=0\%$) et PT dopé ($X < 20\%$) cristallise dans la phase pérovskite pure sans présence de microphages secondaires. L'augmentation du taux de Mg tendance à transformer la phase quadratique (PT) en phase pseudo cubique (PT : Mg)
 - Dans le deuxième intervalle de pourcentage du dopage Mg ($30\% \leq x \leq 80\%$): les diffractogrammes de RX montrent qu'il y a coexistence de deux phases pures : phase pseudo-cubique de PT et phase hexagonale de MT. Ce phénomène est un bon accord avec les travaux de thèse de **W.Elghadraoui** dans le cas de titanate de baryum(BT) dopé en magnésium. et dans le cas de BT :Fe [27].
 - dans le troisième intervalle pour $x=90\%$ de dopage en Mg : on note, en plus des pics de DRX caractéristiques des deux phases (quadratique, hexagonale), l'existence de phases secondaires.
- Les courbes diélectriques montrent en plus de la transition ferroélectrique-paraelectrique, une deuxième anomalie dans le domaine ferroélectrique aux alentours de 420°C relaxatrice. L'étude de cette anomalie peut la qualifier d'anomalie structurale. Cette anomalie elle a été aussi observée par **F. Fadil** [24] mais uniquement à la montée en température. Ces courbes montrent aussi que plus le taux de dopage en Mg augmente, plus que la constante diélectrique diminue.
- Les mesures des pertes diélectriques montrent que plus on augmente le taux de dopage plus les pertes diélectriques diminuent.



Référence bibliographique

- [1] Mr Jean-Jacques Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours et exercices corrigés, DUNOD, PARIS (2000)
- [2] Mr Christophe Huber, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordable pour applications hyperfréquences, Université BORDEAUX I (2003)
- [3] Mr Benoit Guiffard, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON (1999)
- [4] Mme Nouredine Battahar, Mémoire de Magister, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation physique de BaTiO₃, Université IBN KHALDOUN DE TIARET (2006)
- [5] Mme Lamrani Epouse Amaouz Naoura, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des matériaux diélectriques à structure pérovskite complexe de type Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO₃ (A=Sr, B=Zr...), Université MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU (2011)
- [6] W. Cochran, Pys. Rev. Lett. 3, 412 (1959).
- [7] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, J. Pys. Soc. Jap., 28, 195, (1970).
- [8] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, Acta Cryst. A, 26, 244, (1970).
- [9] D. Berlincourt, H.H.A. Krueger, Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys., Vol. 30, n°11, p 1804-1810 (1959).
- [10] J.K. Nye. Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford (1990).
- [11] Djahida Talantikite, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des phases oxyfluorées dérivées de pérovskites ATiO₃ : A=Ca, Sr, Ba, Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (2008)
- [12] Mme Nouredine Battahar, Mémoire de Magister, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation physique de BaTiO₃, Université IBN KHALDOUN DE TIARET (2006)
- [13] J .AMAMI. Synthèses et caractérisation spectroscopique par sondes structurales de terres rares luminescentes (Yb³⁺, Eu³⁺) des nanopoudres et des monocristaux pour l'optique. Thèse doct, Université Lyon I, 25 Avril (2002).
- [14] H. D. Liese. Appl. Spectr. Vol 24.1478 (1978).
- [15] T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkour, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji. Phys. Chem. News, Vol 23, 79-83 (2005).
- [16] F.Z. Fadil, T. Lamcharfi, F. Abdi, and M. Aillerie, Cryst. Res. Technol. 46, 4, 368 – 372 (2011)



- [17] Mme Khareif Amel, Mémoire de Magister, Synthèse, caractérisation et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_zCa_x[(Zr_yTi_{1-y})_{0,75}(Sb)_{0,25}]O_3$, Université MENTOURI DE CONSTANTINE (2012)
- [18] Mme Meyar Meriem, Mémoire de Magister, Etude du système chimique $BaTiO_3-SrF_2-LiF$: synthèse et caractérisation, Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (2005).
- [19] Mme Soumiya Moussaouit, Mémoire de Master, Synthèse et caractérisation physicochimique de $Ba_{1-x}Mg_xTiO_3$ avec: $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, FST, Fès (2014).
- [20] K.R.M. Rao, A.V.Prasada Rao, S.Komarneni. Reactive PZT precursor powder by coprecipitation .Mater.Lett, vol 28,p463-467 (1996).
- [21] T.Lamcharfi, S.Sayouri, M.Zenkouar, E.Ech-chamikh, A.Outzourhit, D.Mezzane, L.Hajji. Phys.Chem.News, 23 (2005) 79-83.
- [22]S. S. Kang, S. K. Choi, C. H. Park, J. Appl. Phys. 94 (3), p. 1905-1911 (2003).
- [23] L.El Hachemi Omari, THESE : Elaboration par VOIE sol-gel et Caractérisation physicochimique et électrique de $PbTiO_3$ dopé au Fer et au lanthane, Thèse de doct, Université Sidi Mohmmmed ben abdallah, Fès (2008).
- [24] Fatima Zahra FADIL Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho envue de Fabrication de Fibres Cristallines(2012) ;
- [25] C. Ang, Z.Yu, L.E. Cross, Phys. Rev. B. 62 (2000) 228.
- [26]. El Hassani Ameziane; T.Lamcharfi; S.Sayouri; S.N.Echatoui; D.Mezzane; L.Hajji,Physical and Chemical News, n°39, pp. 25-29 (2008).
- [27]QIU Shen-yu, et al/Trans. Nonferrous Met.Soc.China 20(2010) 1011 – 1915.



Etude du ciment chirurgical de type APLIFIX1



Introduction

Les ciments chirurgicaux sont utilisés en chirurgie réparatrice, pour la fixation de prothèses et la réparation osseuse. Les premiers ciments pour réparation et comblement osseux sont apparus dans les années 1960 suite aux travaux de J. Chamley (J.Bone Joint Surg), 1953[1].

Plusieurs améliorations, au plan de la formulation de ces ciments notamment par l'ajout de charges radio-opacifiantes, ont été apportées par la suite, ce qui a permis la visualisation du ciment pendant et après l'intervention, ou encore par l'adjonction d'antibiotiques qui sont progressivement libérés par le ciment, réduisant ainsi les risques d'infection.

A l'heure actuelle il existe environ trente marques de ciments commercialisées, servant à la fixation de prothèses et réparation osseuse, approuvées par l'Agence Française de Sécurité Sanitaire.

Certains chirurgiens utilisent des méthodes mécaniques (classique) douloureuses pour enlever le ciment chirurgical implanté chez des patients. Ce travail a pour objectif de trouver une méthode simple et non pénible pour retirer la tige et enlever le ciment implanté.

Ce mémoire est structuré en deux chapitres principaux, le premier est consacré à l'étude bibliographique, dans lequel on définit d'une manière spécifique le ciment chirurgical de types AMPLIFIX 1, sa composition et la réaction de polymérisation lors de mélange deux produits sous forme liquide et poudre.

Le deuxième chapitre expérimental, concerne les études de la caractérisation physico-chimique par infra rouge(IR), diffraction de rayon X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) et l'étude de la conductivité thermique ainsi que l'effet du vieillissement du ciment chirurgical.



Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Composition du ciment osseux AMPLIFIX 1

Les ciments utilisés jusqu'à présent sont des polymères, formés à partir d'un mélange de pré-polymère, généralement polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et d'un monomère, généralement méthacrylate de méthyle (MMA), réagissant en présence d'un activateur de polymérisation. ces ciments sont livrés en deux composants sous forme poudre et liquide.

Ces composants sont mélangés ensemble pendant l'intervention chirurgicale directement dans la salle d'opération.



Image 2 : les deux composants du ciment chirurgical du type AMPLIFIX1 (liquide et poudre)



Image 3 : ciment chirurgical du type AMPLIFIX1 fabriqué par TEKNIMED sa destination fixation d'une prothèse de hanche ou de genou à cimenter [2].

a. *Utilisation du ciment chirurgical*

Le ciment osseux de type AMPLIFIX1 est utilisé dans la chirurgie d'articulation osseuse son rôle permet de fixer la prothèse de hanche ou de genou.



Image 4 : *prothèse de genou cimentée au niveau du tibia et de la rotule*

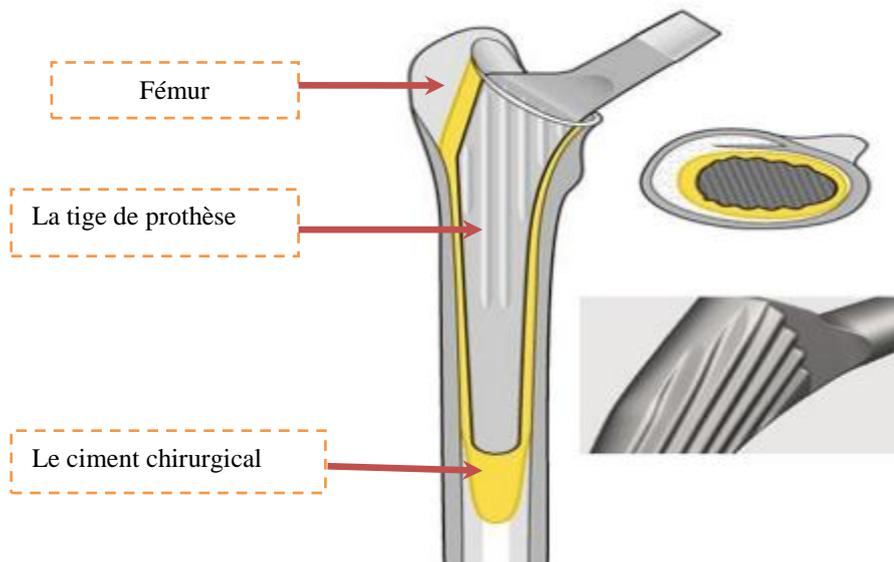


Figure 28 : *La structure de la tige d'une prothèse totale de hanche cimentée [3]*

La figure 1 montre un exemple d'implantation d'une tige de prothèse métallique entourée du ciment chirurgical au niveau de la prothèse de hanche. Le ciment unit la tige de prothèse et l'os.



b. Composition de la tige

Ce type d'implant est en acier inoxydable à forte teneur en azote ce qui permet :

- Une haute tenue mécanique.
- Haute résistance à la corrosion.
- Haute rigidité pour diminuer les pics des contraintes dans le ciment.

La surface de cet implant est traitée par microbillage offrant un aspect lisse pour une bonne interface implant-ciment [4].

Composants	Taux
Chrome	19,5-22%
Nickel	9-11%
Manganèse	2-4,25%
Molybdène	2-3%
Silicium	0,75%
Niobium	0,25-0,8%
Azote	0,25-0,5%
Cuivre	Max 0,25%
Fer	Reste

Tableau 3 : Composition chimique de la tige d'une prothèse totale de hanche cimentée [4]

c. Différents problèmes rencontrés au niveau de prothèse

Les prothèses implantées chez certains patients rencontrent de différents problèmes tels que la luxation (image 4) et le descellement de la prothèse totale de hanche (image 5), fracture du col (image 6) et la fracture de la tige (image 7). *Ces problèmes provoquent beaucoup de douleur chez les patients.*

Les médecins rencontrent beaucoup de difficulté pour retirer la tige de prothèse et le ciment osseux parce que le ciment chirurgical joue le rôle de colle entre la tige et l'os. Cette difficulté de retirer la tige est le point faible du ciment chirurgical. Pour trouver une solution à ce problème sans qu'il y ait un effet désagréable sur le patient, on essaye d'étudier la composition, les paramètres physico-chimiques et les paramètres thermiques (point de fusion, conductivité thermique) de ce ciment puis leurs effets sur le vieillissement du ciment.



Image 5 : Radiographie d'une luxation de la prothèse totale de hanche [5]

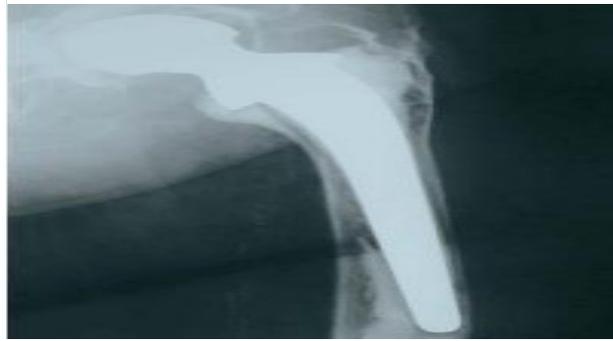


Image 6 : Radiographie de descellement de la prothèse totale de hanche [6]



Image 7 : Fracture du col

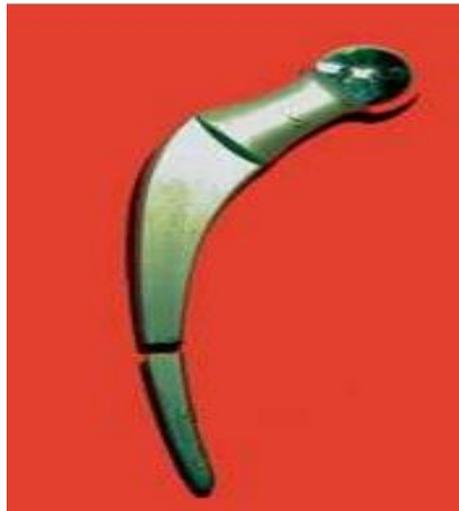


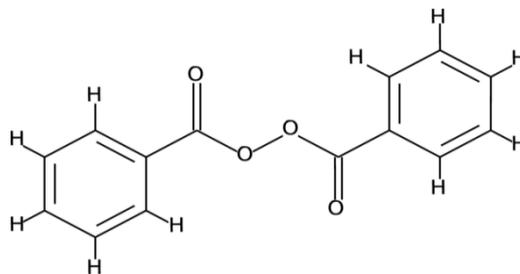
Image 8 : Fracture de la tige

I. Composition du ciment chirurgical(AMPLIFIX1)

a. Poudre du ciment chirurgical (AMPLIFIX1)

La poudre du ciment chirurgical(AMPLIFIX1) contient :

- **84,3% de billes pré-polymérisées de PMMA.**
- **2,3% de peroxyde de benzoyle(BPO)**, qui sert d'initiateur pour la réaction de polymérisation.



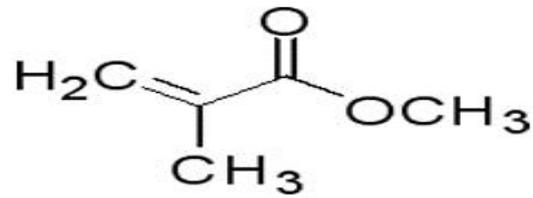
Peroxyde de benzoyle

- **9,6% de sulfate de baryum (BaSO₄)** c'est un agent radio-opaques, qui permet de visualiser le ciment chirurgical pendant et après l'intervention.
- **3,8% de gentamicine** est employée dans la plupart des ciments antibiotiques en raison de son large pouvoir antibactérien.

b. Liquide du ciment chirurgical (AMPLIFIX1)

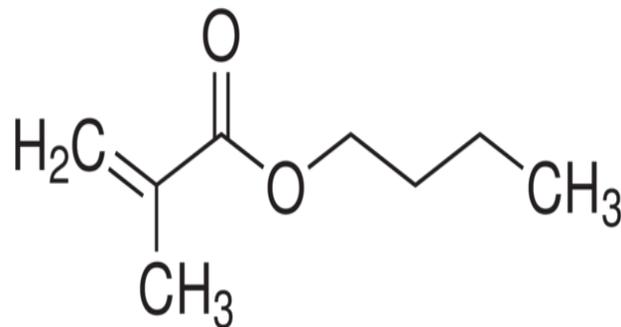
Le liquide du ciment chirurgical contient:

- **84,4% d'un monomère de méthyle méthacrylate (MMA).**



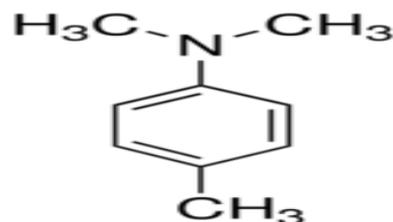
Méthacrylate de méthyle

- 13,2% de monomère de butyle méthacrylate(MBA).



Méthacrylate de butyle

- 2,4% N, N-diméthyle-p-toluidine (DMPT) qui joue le rôle d'un activateur (catalyseur) dans la réaction de polymérisation.



N,N-diméthyle-P-toluidine

- 20ppm de L'hydroquinone (HQ) c'est un stabilisant qui limite la polymérisation spontanée du monomère causé par l'exposition à la chaleur et la lumière pendant l'entreposage.



Hydroquinone



II. Réaction de polymérisation de PMMA

a. Polymérisation radicalaire

Les polymérisations radicalaires se font en trois étapes :

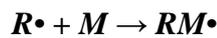
1. l'initiation (amorçage)
2. la propagation (croissance)
3. la terminaison

- **L'étape d'initiation** désigne la formation d'un centre actif sur une molécule de monomère M. Elle se produit en deux temps :

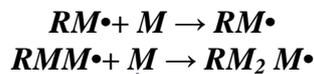
Formation d'un radical libre $R\bullet$ à partir d'une molécule d'initiateur I



Addition du radical libre sur une mole de monomère M ; elle porte alors un centre actif.



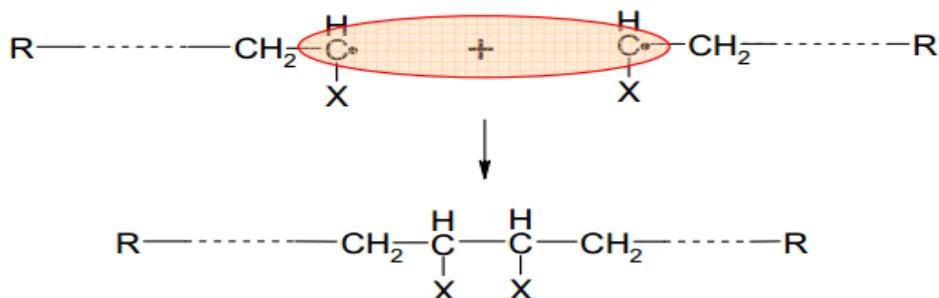
- **La propagation** est l'étape pendant laquelle un grand nombre d'additions successives de molécules monomères M, sur le centre actif formé.



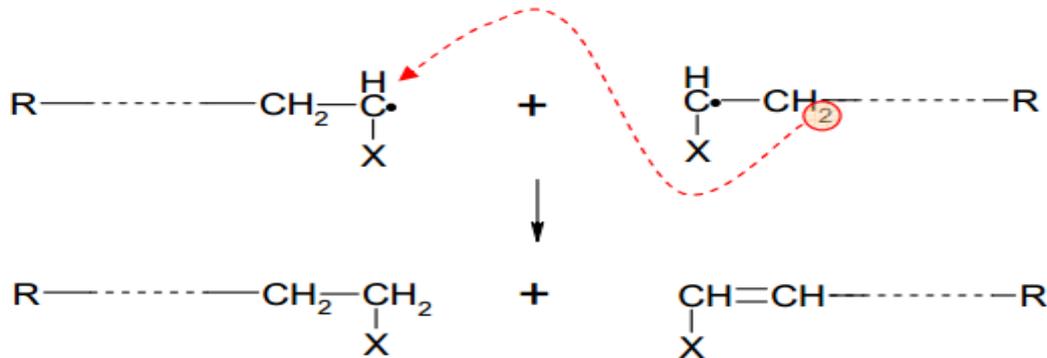
- **La terminaison :**

A ce stade la croissance de la chaîne de polymère s'arrête. Il y a disparition du centre actif. Les réactions de terminaison sont biomoléculaires sur 2 molécules en croissance. Le mécanisme de la terminaison est réalisé soit par la **combinaison** ou par la **dismutation**:

- combinaison de deux centres actifs :



- **Dismutation (transfert d'un atome H)**



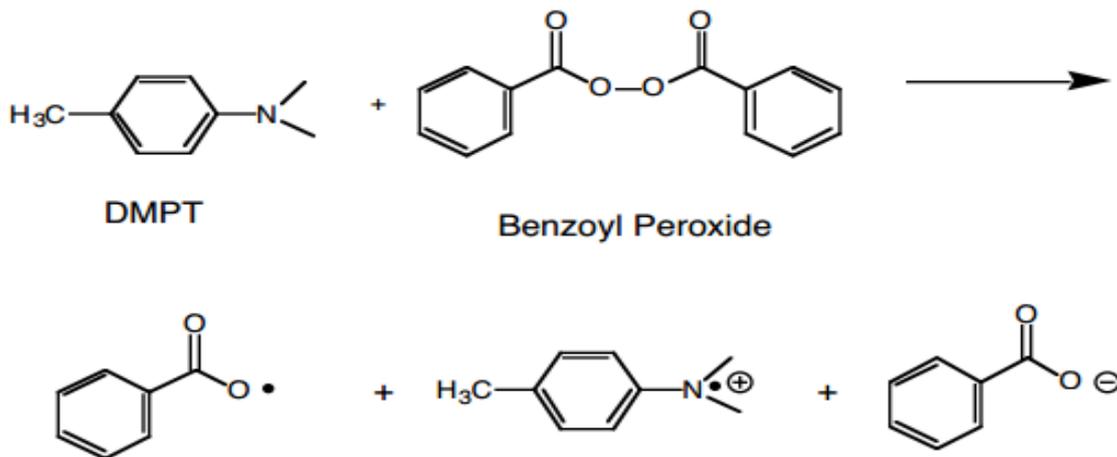
- b. Réaction de polymérisation du ciment chirurgical**

La réaction de polymérisation du ciment osseux est une polymérisation radicalaire qui est déroulé en trois étapes successives.

- **L'amorçage :**

Le BPO de la poudre et le DMPT du liquide participent à la réaction de polymérisation lorsqu'on mélange la poudre avec le liquide du ciment chirurgical. Ils produisent des radicaux libres qui initient la polymérisation par addition du monomère

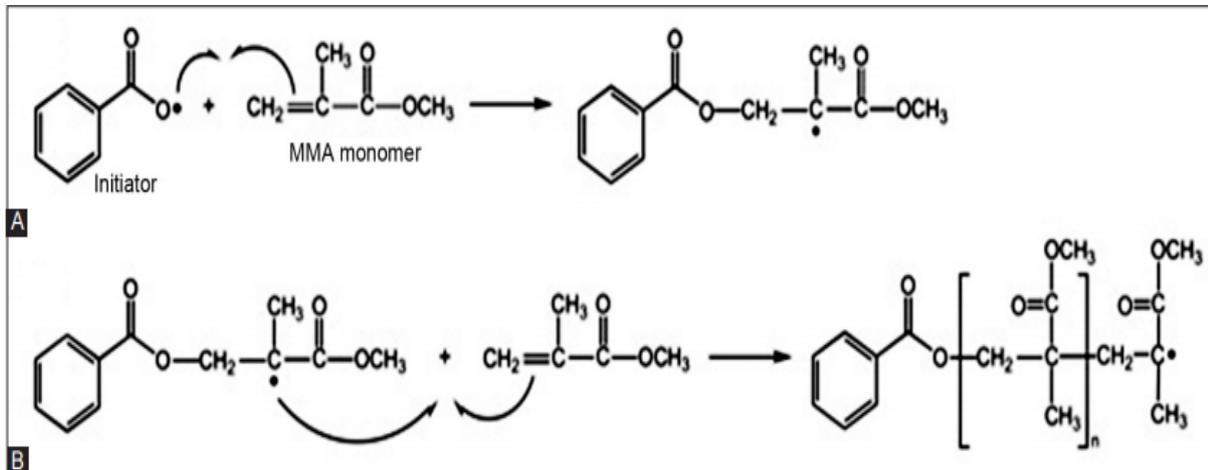
(Hasenwinkel et al., 1999) [7].



- **Propagation :**

L'accroissement de la chaîne de polymère se produit au niveau de la liaison double du monomère. L'ouverture de cette liaison est possible par l'ajout d'un réactif chimique, appelé initiateur, possédant un électron libre qui attire un des deux électrons qui participe à la double

liaison C=C. Le second électron de cette double liaison s'associe à un électron du même type, appartenant à un autre monomère dont la double liaison a été également ouverte.



(A) le peroxyde de benzoyle amorce le monomère méthacrylate (MMA) pour former un radical qui peut attaquer la double liaison d'un autre MMA monomère. (B) La polymérisation débute par le mécanisme d'addition.

➤ **Terminaison :**

La chaîne de polymérisation se termine par la combinaison ou par la dismutation.

Puisque la composition du liquide contient six fois plus de monomères MMA que de MBA on peut dire que le ciment chirurgical est un copolymère [8].

III. Différents types de polymère

a. Définition

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

b. Homopolymères

$[-A-]_n$, n unités constitutives liées entre elles par des liaisons covalentes. .A-A-A-A-

A.....

c. Copolymères

Les polymères sont constitués de deux (ou plus) unités constitutives nommées A, B, C etc....



- copolymères statistiques (statistique copolymères) : A et B se répartissent en suivant une statistique. Les copolymères désordonnés font partie de cette famille.

-A-A-B-A-B-A-B-B-B-A-A-B-

- copolymères alternés (alternation copolymères) : Les deux motifs alternent régulièrement

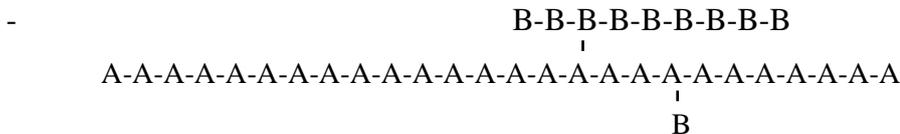
-A-B-A-B-A-B-A-

- copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc (block copolymères) : Chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite pour former de longues séquences

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B : dibloc [AB]

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A : tribloc [ABA]

- copolymères séquencés et greffés : Exemple le plus simple : une chaîne d'un homopolymère principal, sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées.



Concernant le ciment chirurgical à base de méthacrylate de méthyle (PMMA) est un copolymère.

d. Généralité sur PMMA

le PMMA est utilisé pour diverses applications médicales telle que des pompes et réservoirs sanguins, des membranes pour la dialyse et bien d'autres. Il est également utilisé comme matériau de remplissage pour la chirurgie plastique, dans la fabrication des lentilles de contact, lentilles implantées (ou prothèse cornée) ou encore comme prothèse dentaire [9].

IV. Catégories des polymères

Les matières plastiques ne se retrouvent pas à l'état naturel, sauf dans le cas des caoutchoucs naturels. Elles doivent être synthétisées en laboratoire. Pour ce faire, on utilise des substances provenant du raffinage des combustibles fossiles (du pétrole et du gaz naturel). Ces substances, nommées monomères, sont assemblées en une longue chaîne de molécules, appelée polymère, lors



du procédé de polymérisation. On classe les matières plastiques en trois catégories : les **thermoplastiques**, les **thermodurcissables** et les **élastomères**.

a. Thermoplastiques

Un thermoplastique est une matière plastique qui, sous l'effet de la chaleur, fond ou ramollit suffisamment pour pouvoir être remodelée un nombre infini de fois, et ce, sans que ses propriétés mécaniques soient modifiées.

Les thermoplastiques ont la propriété de ramollir à la chaleur et de durcir au froid. Il est donc possible de leur donner une nouvelle forme, et ce, à répétition, sans affecter leurs propriétés mécaniques initiales. Cette particularité permet un recyclage plus facile de cette catégorie de plastique, en comparaison avec celui des deux autres types. Les thermoplastiques sont de loin les plastiques les plus utilisés, représentant plus des trois quarts de toutes les matières plastiques produites dans le monde.

b. Thermodurcissables

Un thermodurcissable est une matière plastique qui reste dure en permanence, même sous l'effet de la chaleur. Sa perte d'élasticité est irréversible. Le thermodurcissable conserve la même rigidité sous l'action de la chaleur jusqu'à l'atteinte de sa température de décomposition.

c. Élastomères

Un élastomère est une matière plastique qui possède les propriétés du caoutchouc naturel, principalement une grande élasticité et une grande extensibilité. On distingue généralement les élastomères naturels des élastomères synthétiques. Les premiers proviennent du latex sécrété par certains végétaux, par exemple par l'hévéa. Ils sont toutefois beaucoup moins utilisés que les élastomères synthétiques qui sont, quant à eux, produits en laboratoire grâce au procédé de vulcanisation. Ce procédé consiste à ajouter du soufre au caoutchouc, permettant ainsi d'en réduire l'élasticité, mais d'en améliorer la résistance. Malgré leurs propriétés mécaniques avantageuses, les élastomères ont l'inconvénient d'être des matières plastiques difficiles à recycler.

Le ciment chirurgical à base de (PMMA) est un thermoplastique cette propriété va être démontrée par la suite (partie expérimentale).



Chapitre 2

Caractérisation physico-chimique du ciment chirurgical

I. Caractérisation physico-chimique du ciment chirurgical

Dans ce chapitre, on va étudier la caractérisation physico-chimique de la poudre du ciment chirurgical et un morceau de ce ciment, qui a été préparé pour une implantation (mélange de la poudre et le liquide), mais il n'a pas été utilisé dans la prothèse, par infrarouge (IR), microscope électronique à balayage (MEB et diffraction aux rayons X (DRX).

a. Caractérisation de la poudre par IR :

La figure 2 présente le spectre Infrarouge réalisé sur la poudre du ciment chirurgical commerciale AMPLIFIXI 1.

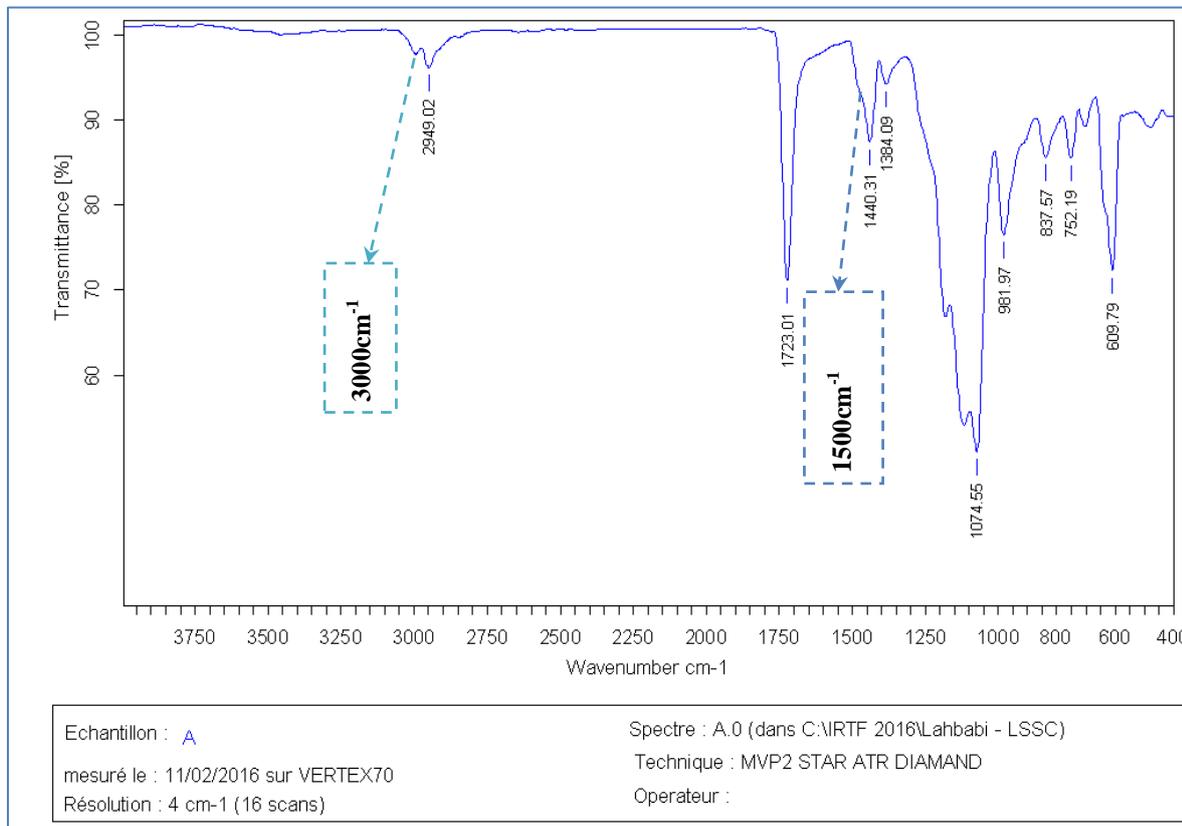


Figure 29 : spectre d'IR de la poudre du ciment osseux

L

a figure 2 montre la présence de la bande d'élongation à 3000 cm^{-1} correspond à

C-H aromatique et pour la bande d'élongation située à 1500 cm^{-1} correspond à C=C aromatique, la bande déformation à 752 cm^{-1} de C-H aromatique.

Ces bandes confirment donc l'existence de peroxyde de benzoyle dans la poudre.

L'existence de la bande d'élongation à 2949 cm^{-1} spécifique C-H alcane, la bande de déformation à 1384 cm^{-1} correspond C-H du groupement $(-\text{C}-\text{H}_2-)$ _{alcane}, la bande de déformation à



1440 cm^{-1} correspond C-H du groupement $(-\text{C}-\text{H}_3)_{\text{alcane}}$ et la bande d'élongation à 1723 cm^{-1} correspond C=O ester.

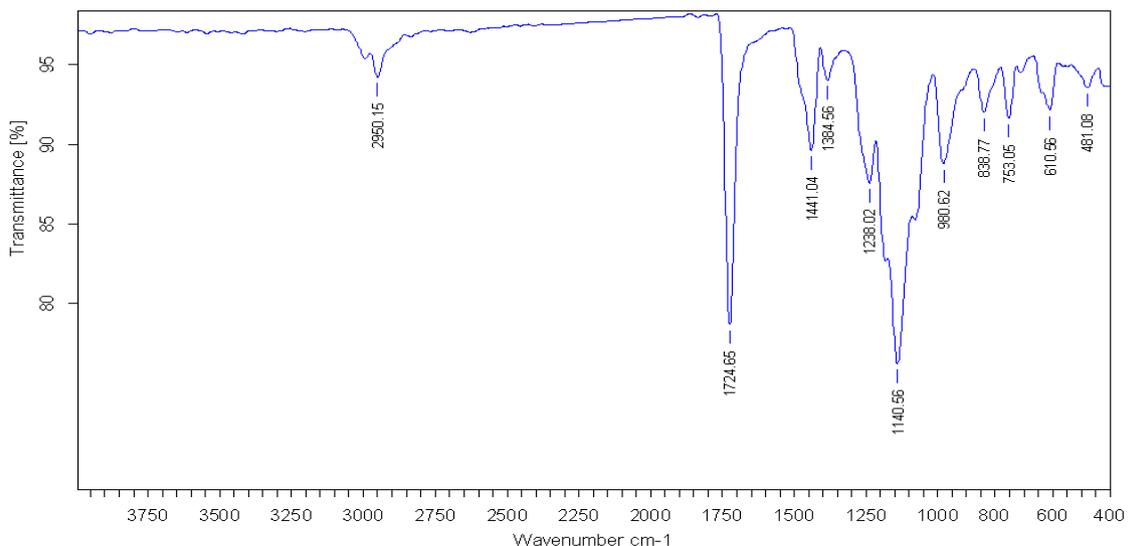
Ces bandes confirment aussi l'existence de méthacrylate de méthyle (PMMA).

Les bandes d'élongation à 1074 cm^{-1} et 981 cm^{-1} et la bande de déformation à 609 cm^{-1} peuvent expliquer la présence de BaSO_4 [10].

On peut conclure que le spectre (IR) de la figure 2 confirme la composition du ciment osseux indiquée sur la boîte commerciale (AMPLIFIX1).

b. Caractérisation du ciment broyé (mélange la poudre et le liquide) par IR

Sur la figure 3, on présente le spectre IR obtenu sur morceau de ce ciment broyé. Ce dernier a été préparé récemment pour une implantation (mélange de la poudre et le liquide), mais il n'a pas été utilisé dans la prothèse.



Echantillon : C Spectre : C.0 (dans C:\IRTF 2016\Lahbabi - LSSC)
mesuré le : 11/02/2016 sur VERTEX70 Technique : MVP2 STAR ATR DIAMAND
Résolution : 4 cm^{-1} (16 scans) Operateur :

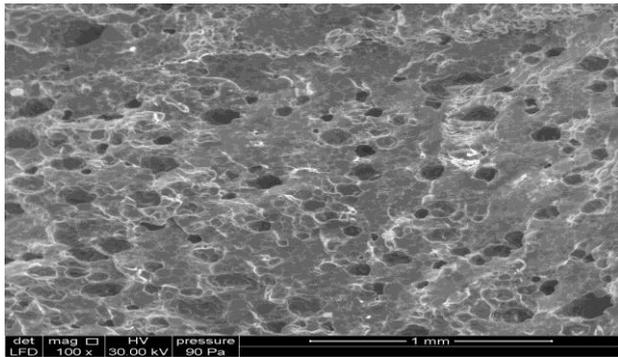
Figure 30 : spectre d'IR du ciment broyé (le mélange de la poudre et le liquide).

On remarque que le spectre IR du ciment broyé figure (3) porte les mêmes bandes que le spectre IR de la poudre figure (2). Le spectre IR de la poudre du ciment chirurgical n'a subi aucune modification lorsqu'elle est mélangée avec le liquide, car ce dernier possède les mêmes groupes fonctionnels d'une structure organique.

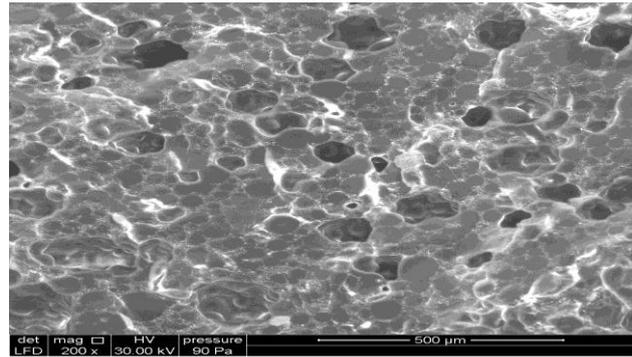
c. Caractérisation du ciment chirurgical (le mélange) par microscope électronique à balayage (MEB)

i. Les images de MEB à différents grossissements

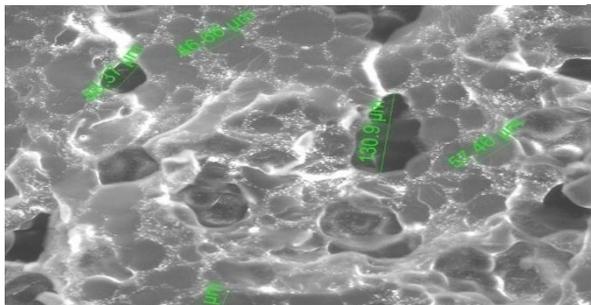
Les images de microscope électronique à balayage (MEB), obtenue sur un morceau de ciment chirurgical non broyé à différent grossissement sont présentées sur la figure 4.



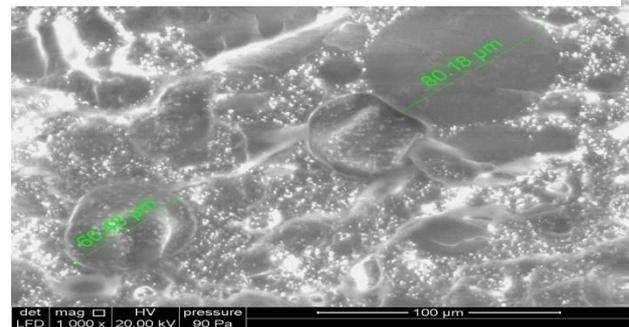
a) ciment chirurgical grossissement 100X



b) ciment chirurgical grossissement 200X



c) ciment chirurgical 400X



d) ciment chirurgical 1000X

Figure 31 : Les images de MEB obtenues sur un morceau de ciment osseux non broyé à différent grossissement a) 100X ; b) 200X ;c) 400X et d) 1000X

Les images de microscope électronique à balayage figure(4) montrent que la morphologie du ciment osseux à différent grossissement est poreuse dont les diamètres de pores sont différents.

ii. Caractérisation du ciment broyé (mélange) par EDX (microanalyse)

Le tableau 2 regroupe les résultats d'analyse par EDX (micro analyse), obtenue sur un morceau de ciment osseux non broyé.

Les éléments présents dans le morceau du
ciment chirurgical récemment préparé

W%

C	3.4
N	38.53
O	49.63
Fe	4.64
Ni	3.79

Tableau 4 : Le pourcentage massique de chaque élément présent dans le ciment broyé.

D'après les résultats d'analyses EDX (tableau 2), on constate que le pourcentage massique du carbone est très faible par rapport aux autres éléments présents dans le ciment.

Le pourcentage massique du carbone est aberrant car le polymère porte normalement beaucoup de carbone. On remarque aussi la présence du Nickel et le Fer dans le mélange, ceux-ci peuvent être expliqués par la contamination de l'échantillon lors de broyage par un marteau.

d. Caractérisation par Diffraction aux rayons X

i. Caractérisation de la poudre du ciment chirurgical par DRX

La figure (5) présente le spectre de DRX obtenu sur la poudre du ciment osseux.

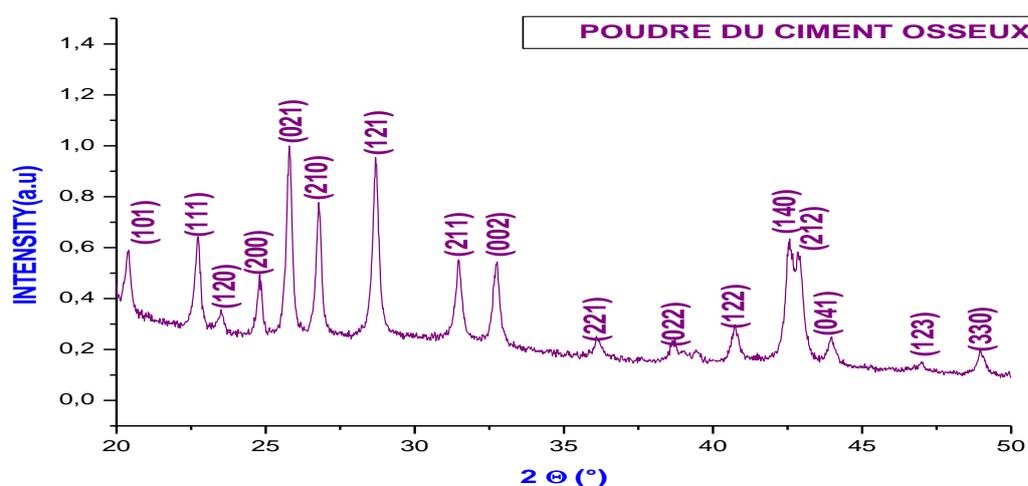


Figure 32 : Le spectre de diffraction aux rayons X de poudre du ciment.

D'après la bibliographie, ce spectre de DRX obtenu sur la poudre AMPLIFIX 1 correspond à la structure de BaSO_4 [11].

ii. Caractérisation du ciment broyé par DRX

La figure (6) présente le spectre de DRX obtenue sur le morceau du ciment osseux broyé (mélange de la poudre et le liquide).

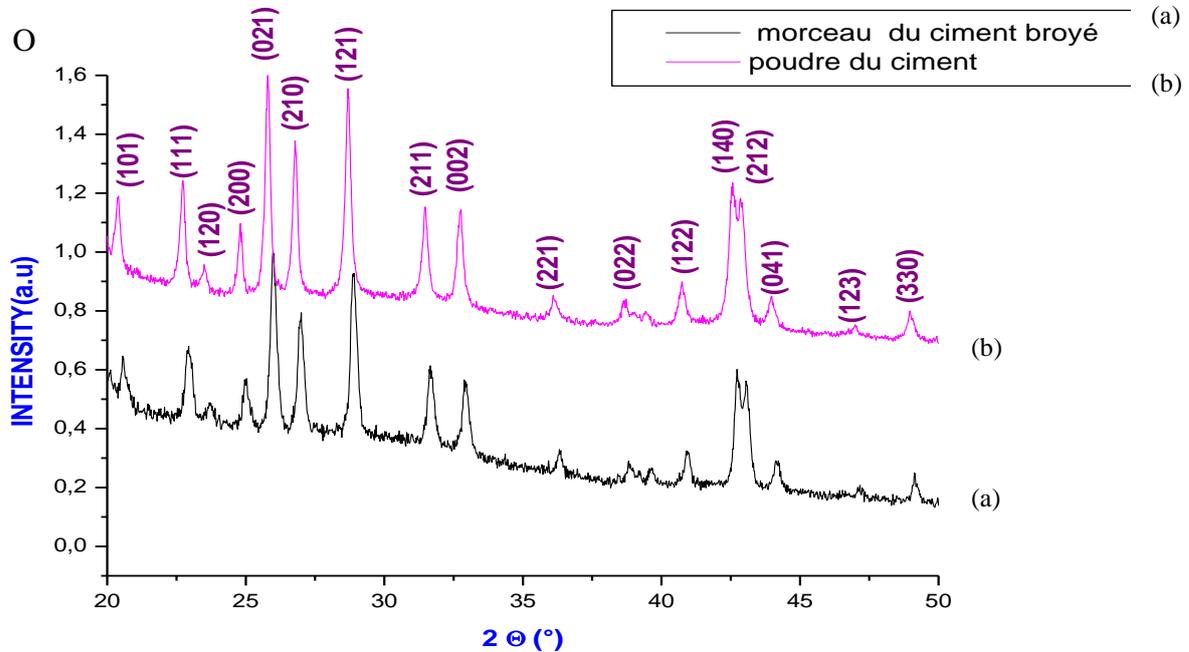


Figure 33 : spectres de DRX du ciment a- broyé ; b- poudre

On constate que le spectre de DRX obtenu avec un morceau de ciment broyé figure (a-6) est le même que celui de la poudre avant mélange figure (5), ce qui montre que l'agent radio-opaque BaSO_4 est toujours présent dans le ciment. Cet agent ne participe pas à la réaction de polymérisation du ciment par contre, il permet de visualiser l'implantation de la prothèse par la radiographie.

II. Conductivité thermique du ciment chirurgical

a. Point de la fusion du ciment chirurgical

D'après la bibliographie [12], le polymère poly méthacrylate de méthyle PMMA ramollit à la température de 130°C . Le ciment chirurgical est un copolymère contient deux monomères différents MMA et MBA mais avec un pourcentage plus élevé en MMA. On pense que le ciment chirurgical peut avoir la température de fusion très proche du polymère PMMA cité dans la littérature.

Le point de la fusion du ciment chirurgical est déterminé selon le mode opératoire suivant:

On introduit, dans un bécher de 100 ml qui contient un volume de l'huile de silicone dont la température de vaporisation est 200°C , un morceau du ciment chirurgical. L'ensemble est chauffé à l'aide d'une plaque chauffante à une température 130°C . La température est suivie par un thermomètre plongé dans l'huile de silicone (Image 8)

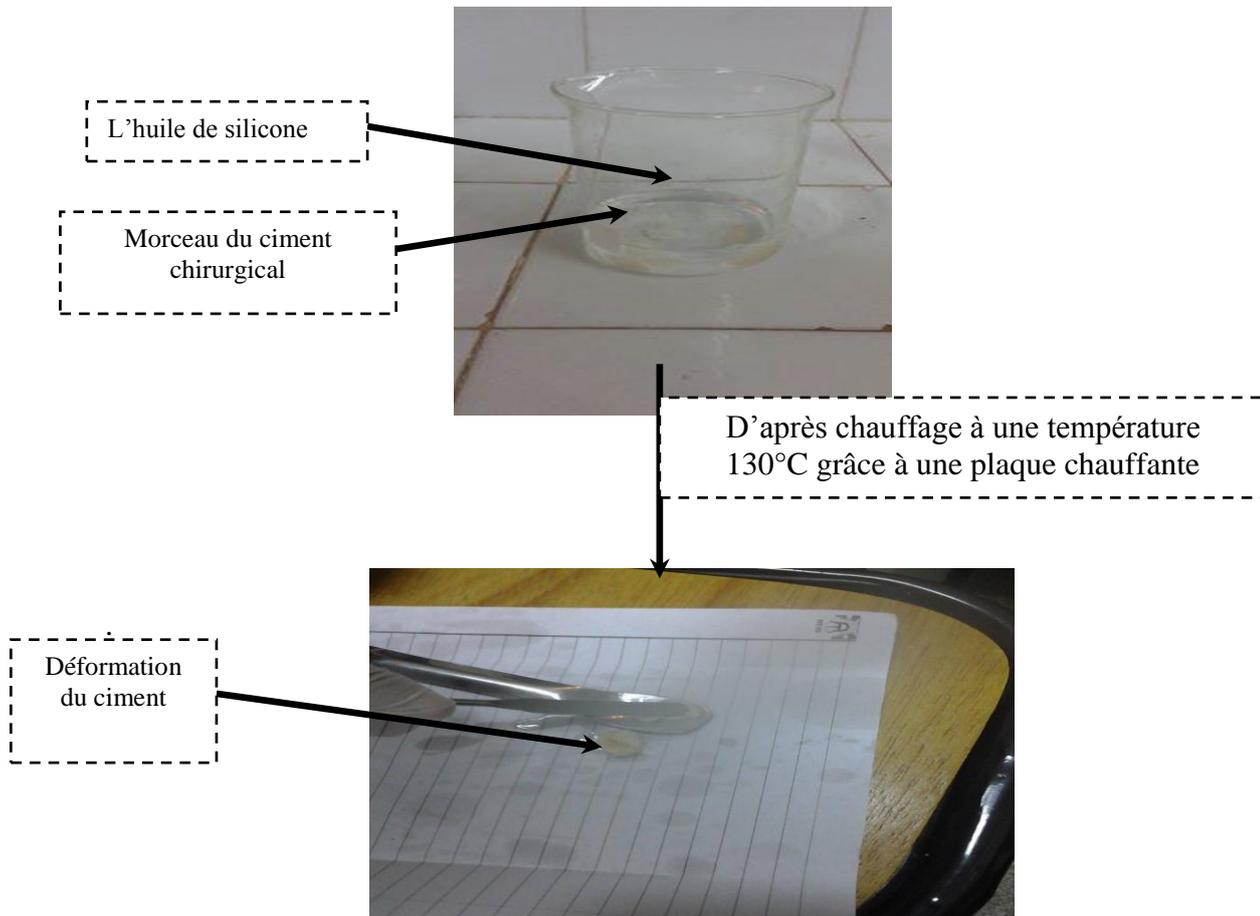


Image 9 : l'expérience de la détermination du point de fusion

On a constaté que le morceau du ciment chirurgical (mélange de la poudre et le liquide) est devenu mou à la température 130°C .

Le point de la fusion de ce ciment est le même que le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) [12].

b. Mesure de la conductivité thermique

Les images suivantes (images a et b) montrent le test qu'on a utilisé pour tester la conductivité thermique d'un morceau du ciment chirurgical

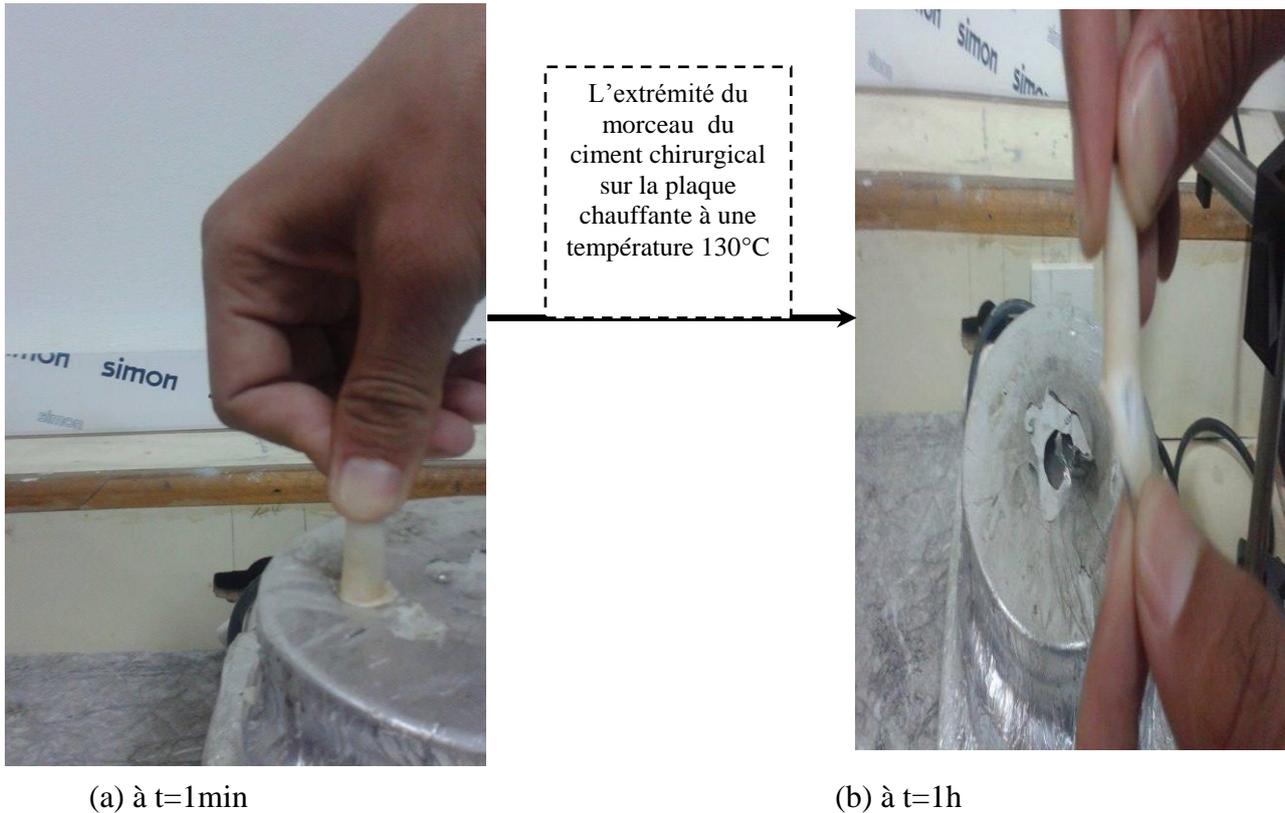


Image 10 : L'expérience du test de la conductivité thermique

Pour tester la conductivité thermique d'un morceau de ciment chirurgical, On a posé l'extrémité du morceau sur la plaque chauffée à une température de 130°C et on a touché l'autre extrémité avec un doigt. Après une heure de contact à la même température, on a senti aucune différence de la température. On peut dire que la température ne diffuse pas à l'intérieur du morceau de ciment.

c. Transfert thermique sur un morceau de ciment cylindrique

Suite à l'expérience précédente, pour la détermination du point de fusion, nous avons réalisé des testes de mesure de conductivité thermique sur un morceau cylindrique du ciment chirurgical de section $3,14 \text{ cm}^2$ placé dans un isolant thermique. Les distances de différents points M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 , situés sur le rayon du cercle ont été choisis au hasard pour tester la diffusion thermique. On a placé le fer à soudé chauffé à la température 150°C aux différents points M_1 à M_5 (figure 7) pendant une heure et on mesure la température à l'extrémité du ciment (point O) à l'aide d'un thermocouple.

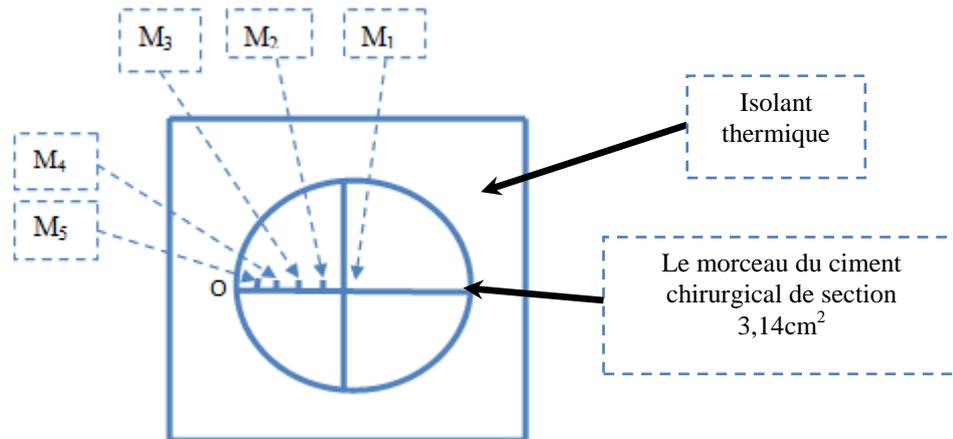


Figure 34 : L'expérience du test de la conductivité thermique

Le tableau suivant présente les résultats de la diffusion de la température à différentes distances de l'extrémité de l'échantillon (point O)

X	1	2	3	4	5
OM _x	10mm	8mm	6mm	4mm	2mm
T (°C) en point O	23	23	23	27	30

Tableau 5 : variation de la température en fonction de la distance

Les résultats de la diffusion de la température en fonction de distance (tableau 3) montrent que la température ne diffuse pas au-delà de 4 mm de distance malgré l'application d'une température élevée 150°C. Puisque la température appliquée est supérieure au point de fusion du ciment (130°C), on a constaté le fusionnement local de ce ciment facilitant ainsi la possibilité de le retirer avec une pince.

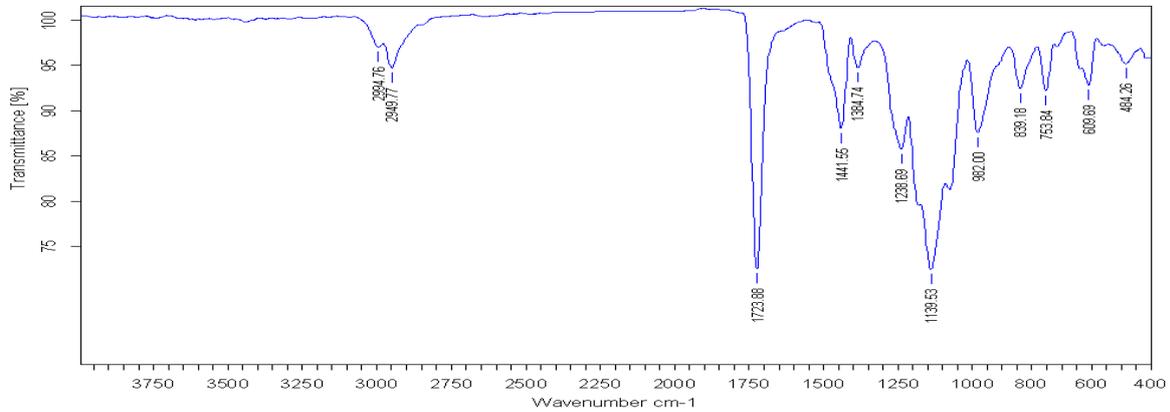
III. Etude du vieillissement du ciment chirurgical

Dans ce paragraphe, on va étudier la caractérisation physico-chimique par IR et MEB sur un morceau de ciment osseux vieux de 3 ans (mélange de la poudre et le liquide) et qui n'a pas été utilisé pour implantation. Ce morceau a été posé sur un bureau durant 3 ans sans aucun traitement et protection.

Cette étude nous permet de donner une idée générale sur le vieillissement de ce ciment et de comparer les résultats obtenus avec ceux d'un échantillon récemment préparé.

a. Spectre IR du morceau d'un ciment chirurgical vieux de 3ans

La figure (8) présente le spectre IR obtenu sur un morceau de ciment osseux broyé et âgé de 3ans.



Echantillon : N	Spectre : N.0 (dans C:\NRTF 2016\Pr Abdi -LSSC\Najim 1)
mesuré le : 19/04/2016 sur VERTEX70	Technique : MVP2 STAR ATR DIAMAND
Résolution : 4 cm-1 (16 scans)	Operateur :

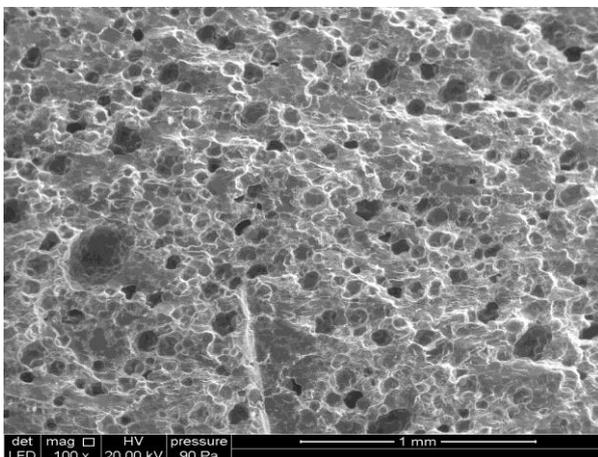
Figure 35 : spectre du ciment chirurgical âgé de 3 ans de préparation

Le spectre IR figure 8 obtenu sur le ciment chirurgical (broyé) âgé de 3ans est identique au spectre (figure (3) page 17) obtenu sur le ciment chirurgical récemment préparé.

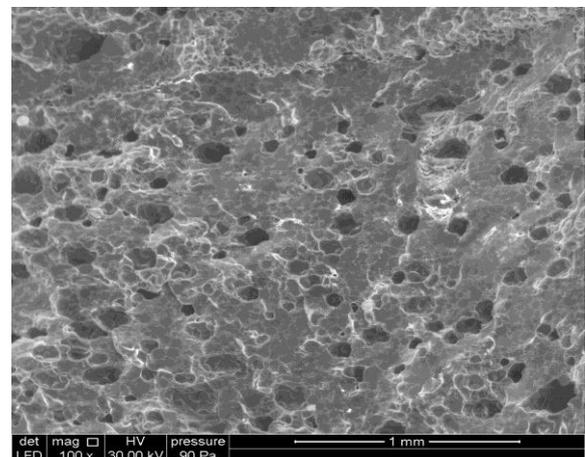
On constate que l'oxygène de l'air et le temps n'ont aucun effet sur la structure organique du polymère (ciment).

b. Résultats de MEB du ciment chirurgical vieux de 3 ans

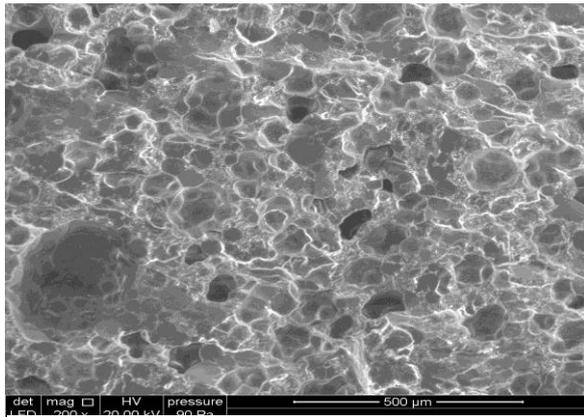
La figure 9 présente les images de(MEB) obtenues sur le ciment chirurgical (broyé) vieux de 3ans (a,b et c.), et celles obtenues sur le ciment chirurgical (broyé) récemment préparé(d,e et f) à différents grandissement



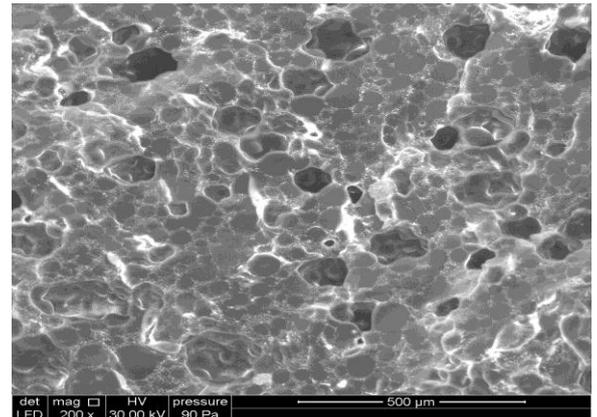
a) MEB du ciment chirurgicale vieux de 3ans grandissement 100X



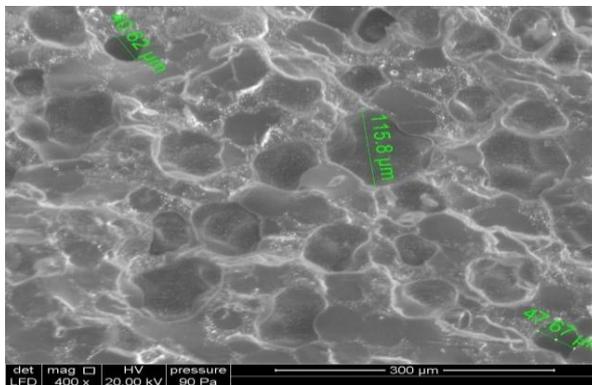
e) MEB du ciment chirurgical récent grandissement 100X



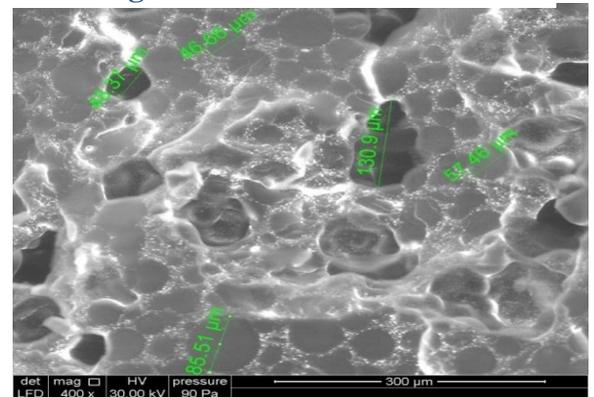
b) MEB du ciment chirurgical vieux de 3ans grandissement 200X



f) MEB du ciment chirurgical récent grandissement 200X



d) MEB du ciment chirurgical vieux de 3ans grandissement 400X



g) MEB du ciment chirurgical récent grandissement 400X

Figure 36 : comparaison entre la morphologie du ciment chirurgical (broyé) récent et la morphologie du ciment chirurgical (broyé) vieux de 3 ans de préparation à différent grandissement. a)100X, b) 100X,c) 200X,d) 200X,e)



c. Comparaison entre les résultats de EDX du ciment chirurgical vieux de 3ans par rapport aux résultats de EDX du ciment chirurgical du ciment récent

Le tableau (4) suivant présente la comparaison entre le pourcentage massique du ciment osseux (broyé) récemment préparé et le ciment osseux (broyé) âgé de 3ans et qu'il n'a pas été utilisé dans une implantation.

Les éléments	W%(ciment vieux de 3 ans)	W%(ciment récent)
C	51.48	3.4
N	26.60	38.53
O	20.68	49.63
S	0.57	---
Ti	0.67	---
Fe	---	4.64
Ni	---	3.49

Tableau 6 : EDX du ciment chirurgical récemment préparé et du ciment chirurgical vieux de 3 ans

Les résultats de l'IR et le MEB ont montré que l'oxygène de l'air et le vieillissement n'ont aucun effet sur la structure organique du polymère. Cependant les pourcentages massiques obtenus par EDX ne permettent pas de donner une interprétation logique sur le vieillissement du ciment. Pour avoir une idée précise sur les pourcentages massiques, il fallait faire des analyses sur plusieurs endroits de chaque échantillon, ce n'est pas le cas ici malheureusement.



Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié la caractérisation du ciment chirurgical osseux à base de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) de type AMPLIFIX1 qui est utilisé en chirurgie réparatrice, pour la fixation de prothèse et la réparation osseuse dont le but de minimiser la difficulté de retirer la tige et le ciment implanté chez certains patients lors de l'apparition de différents problèmes au niveau de prothèse comme la luxation, le descellement de la prothèse et la fracture du col et la tige...

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (IR), diffraction aux rayons X(DRX) et le microscope électronique à balayage(MEB) ont confirmé la composition indiquée sur le catalogue d'emballage.

Les résultats de l'étude de la conductivité thermique ont montré qu'à partir d'une épaisseur de ciment 4 mm le transfert thermique est nul, ce qui permet de retirer le ciment et la tige implantés chez des patients sans douleur et souffrance en chauffant à l'aide d'instrument au delà de 130 °C.

Les études de vieillissement par spectroscopie infrarouge(IR), et le microscope électronique à balayage(MEB), ont montré aucune différence entre le ciment broyé récemment et le ciment broyé âgé 3ans sans être implanté.



Référence bibliographique

- [1] ciments polymères pour la fixation de prothèses, la réparation osseuse et la vertebroplastie obtenus à partir de formulations monophasiques liquides.
- [2] [:http://www.amplitude-ortho.com/prd42-amplifix-1.php](http://www.amplitude-ortho.com/prd42-amplifix-1.php)
- [3] anonyme. zimmer 2008 sur les prothèses totales de hanche
- [4] prothèse totale de hanche les choix : fixation sans ciment des prothèses totales de hanche. jean puget ,2008
- [5] www.chirurgie-arthrose.com/upload/cqyfwxszb.jpg, consulté le:23/12/2010.
- [6] www.rhumatologie.asso.fr/.../73-337-344-6.jpg, consulté le: 23/12/2010. synthesis and characterization of baso4 nano particles using micro emulsion technique
- [7] étude expérimentale sur la polymérisation du ciment osseux pour les prothèses de hanche cimentées -corrélation entre les contraintes résiduelles, la microstructure et la résistance interf aciale
- [8] https://perso.univ-rennes1.fr/jean-luc.audic/cour_polym.pdf
- [9] <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>
- [10] FTIR spectrum of synthesized Barium sulphate particles
- [11] obtaining highly crystalline barium sulphate nanoparticles via chemical precipitation and quenching in absence of polymer stabilizers
- [12] https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9thacrylate_de_m%C3%A9thyle