

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane Mira- Béjaïa  
Faculté de la Technologie  
Département de Génie des Procédés

## Mémoire de Magister

Présenté par

M<sup>elle</sup> SIDANE Djahida

En

Vue de l'obtention du diplôme de Magister en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

### Thème

Synthèse et Caractérisation des Dépôts d'Hydroxyapatite  
sur l'Acier 316 L : Structure & Adhérence

Soutenue le : 15 /11/ 2010

Devant le Jury :

Mr Dj. DJOUADI	M.C.A	Université de BEJAIA	Président
Mr Y. KHELFAOUI	M.C.A	Université de BEJAIA	Examineur
Mr A.N. BEZZI	M.C.A	Université de BEJAIA	Examineur
Mr H. KHIREDDINE	Professeur	Université de BEJAIA	Rapporteur

## *Remerciements*

Ce travail, a été réalisé au niveau du laboratoire de Génie de l'Environnement, ainsi je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mr H. KHIREDDINE, directeur du laboratoire, de m'avoir accueilli dans son équipe, je vous remercie pour la disponibilité, la critique mais aussi pour la prise en compte de mes points de vue dans la réalisation de ce travail que vous avez dirigé.

Je tiens à remercier Mr Dj. DJOUADI, Mr Y. KHELFAOUI et Mr A.N. BEZZI, pour avoir bien voulu l'examiner.

Je suis très reconnaissante envers le professeur A.A. ATTI et Mr R. YOUSFI, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et pour leur aide précieuse, ainsi que tous les membres du Hall de Technologie.

J'ai un grand plaisir à remercier Mr M. BRAHIMI ainsi que l'ensemble de son équipe, en particulier Mr H. TIGHZERT, pour leur aide et leur précieux concours.

Les dépôts céramiques et poudres ont été caractérisés au niveau des laboratoires de technique et caractérisation du département de Génie des Procédés de l'Université de Béjaïa. Ainsi, je remercie tous les membres de ce labo, Mme F. BRADAI, Mme A. BENAMOR et Mr M. MAMMASSE, ainsi que Mr H. BENIDIRI, pour leur grande disponibilité et leur passion communicative. Sans oublier la coopération de Mr M. KITOUNE et Mr M. BRAHMI et les ingénieurs des laboratoires de Génie des Procédés.

Je tiens à remercier tout particulièrement les membres du laboratoire LGE, pour toute l'aide et surtout pour leur écoute, leur soutien et leur amitié. Ainsi que les membres du département de Génie des Procédés, pour la solidarité et les conseils qu'ils m'ont apporté.

Merci à ma famille qui a supporté toutes mes angoisses, merci pour votre patience, votre soutien et votre compréhension.

*Enfin, un grand merci à tous ceux, qui par leurs encouragements m'ont permis d'en arriver là.*

*Ce modeste travail est dédié à la mémoire de mon père*



*À ma très chère mère*

# Sommaire

<b>Table des illustrations</b>	
<b>Introduction générale</b>	01
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique</b>	
<b>Partie 1 : Description de la problématique scientifique</b>	03
I.1.1. Tissu osseux	04
I.1.1.1. Introduction	04
I.1.1.2. Structure du tissu osseux	04
I.1.1.3. Dynamique de remodelage	06
I.1.2. Nécessité de biomatériaux	07
I.1.2.1. Perte osseuse et nécessité d'un comblement prothétique	07
I.1.2.2. Matériaux de substitution	08
I.1.3. Biomatériaux	10
I.1.3.1. Définition	10
I.1.3.2. Classification des biomatériaux	10
I.1.3.3. Application médicale des biomatériaux	14
I.1.4. Propriétés de quelques biomatériaux	16
I.1.4.1. Acier inoxydable 316 L	16
I.1.4.2. Céramiques bioactives – les phosphates calciques	19
I.1.5. Méthodes de synthèse de HAp	26
I.1.5.1. Réactions sol gel	28
<b>Partie 2 : Stratégie</b>	32
I.2.1. Modifications de surface des implants métalliques	33
I.2.1.1. Introduction	33
I.2.1.2. Traitements de surface	33
I.2.1.3. Recouvrements de surface	35
I.2.1.4. Avantage des revêtements sol gel	40
I.2.1.5. Optimisation des paramètres de déposition et de calcination des revêtements	41
HAp	
I.2.2. Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces	42

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

<b>II.1.Elaboration</b>	44
II.1.1. Matériels	44
II.1.1.1. Principe et réactifs utilisés dans la formulation sol gel	44
II.1.1.2. Préparation de la poudre	47
II.1.1.3. Préparation des revêtements sur le substrat 316 L	47
II.1.2. Techniques de dépôt	50
II.1.2.1. Dip coating	50
II.1.2.2. Spin coating	51
<b>II.2. Techniques de mesure et de caractérisation</b>	52
II.2.1. Caractérisation des solutions sol gel	52
II.2.1.1. Mesures du pH	52
II.2.1.2. Mesures de la viscosité	52
II.2.1.3. Evolution de la composition chimique par FTIR	53
II.2.2. Caractérisation des poudres et revêtements	53
II.2.2.1. Analyses thermiques	53
II.2.2.2. Analyses structurales	53
II.2.2.3. Analyse de la morphologie et composition	54
II.2.3. Essais mécaniques de dureté Vickers	54
II.2.3.1. Dispositif expérimental	54
II.2.3.2. Mesure de microdureté	55
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
<b>III.1. Analyse et caractérisation des produits synthétisés</b>	56
III.1.1.Caractérisation des solutions sol gel	56
III.1.1.1. Sol d'hydroxyapatite	56
III.1.1.2. Sol de dioxyde de titane	58
III.1.1.3. Sol de silice	58
III.1.1.4. Sol du composite d'hydroxyapatite et de dioxyde de titane	59
III.1.1.5. Discussion	59
III.1.1.6. Conclusion	60
III.1.2. Evolution structurale lors de la transformation du gel en céramique	61
III.1.2.1. Hydroxyapatite	61

III.1.2.2. Dioxyde de titane	71
III.1.2.3. Dioxyde de silicium	73
III.1.2.4. Composite d'hydroxyapatite et de dioxyde de titane	77
III.1.3. Substrat 316 L Stainless Steel	80
III.1.3.1. Composition de l'acier 316 L	80
III.1.3.2. Traitement de surface	81
III.1.3.3. Conclusion	82
<b>III.2. Paramètres d'optimisation des couches d'hydroxyapatite</b>	<b>83</b>
III.2.1. Influence du processus de calcination et de vieillissement sur la morphologie et l'aspect des revêtements HAp	83
III.2.2. Influence du procédé de déposition de l'hydroxyapatite	85
III.2.3. Effet de variation de la vitesse de déposition et du traitement thermique	86
III.2.4. Conclusion	93
<b>III.3. Paramètres contrôlant la structure et l'adhérence des couches minces</b>	<b>94</b>
III.3.1. Variation et caractérisation microstructurale de l'interface substrat-film	95
III.3.1.1. Effet du traitement de surface du substrat	95
III.3.1.2. Effet des sous couches d'accrochage des oxydes de $\text{TiO}_2$ et $\text{SiO}_2$	96
III.3.1.3. Effet du dopage de HAp par la phase de $\text{TiO}_2$	105
III.3.1.4. Interprétation de l'adhérence à partir des propriétés structurales	108
III.3.1.5. Conclusion	109
III.3.2. Essais de microdureté des différents revêtements d'hydroxyapatite par microindentation	110
III.3.2.1. Mesures de la microdureté du substrat 316 L et des revêtements HAp	110
III.3.2.2. Conclusion	114
<b>Conclusion générale</b>	<b>115</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>117</b>
<b>Annexes</b>	<b>127</b>

## Table des illustrations

Tableau I.1. Classification et domaine d'application des biomatériaux	15
Tableau I.2. Composition chimique du 316 L (% poids) à partir de l'ASTM.	16
Tableau I.3. Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable 316 L	17
Tableau I.4. Famille des phosphates calciques	20
Tableau I.5. Quelques exemples de substitutions dans la structure apatitique	23
Tableau I.6. Récapitulatif des propriétés mécaniques de HAp et de l'os cortical	24
Tableau I.7. Quelques utilisations de HAp et du <i>B-TCP</i> dans le domaine de la médecine	25
Tableau I.8. Principales méthodes de synthèse de HAp, d'après Ben-Nissan	27
Tableau I.9. Quelques travaux réalisés sur la synthèse des revêtements d'hydroxyapatite	41
Tableau III.1. Mesures de pH et de la viscosité des sols de HAp	56
Tableau III.2. Mesures de pH et de la viscosité des sols de $TiO_2$	58
Tableau III.3. Mesures de pH et de la viscosité des sols de $SiO_2$	59
Tableau III.4. Mesures de pH et de la viscosité des sols composites	59
Tableau III.5. Composition chimique du substrat	80
Tableau III.6. Résultats de l'essai de microdureté de l'acier 316 L	111
<hr/>	
Figure I.1. Structure générale du tissu osseux illustrée sur un os long	5
Figure I.2. Organisation structurale de l'os.	6
Figure I.3. Unité de remodelage du tissu osseux : Basic Multicellular Unit (BMU)	6
Figure I.4. Restauration du tissu osseux au contact d'un implant de titane	9
Figure I.5. Classement des biomatériaux en fonction de leur bioactivité	10
Figure I.6. Distribution régionale du marché de la céramique orthopédique	14
Figure I.7. Les différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable	17
Figure I.8. Représentation schématique de la structure cristallographique de HAp pure	22
Figure I.9. Matériel d'ostéosynthèse à face de contact osseux recouverte par un revêtement	25
Figure I.10. Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel	28
Figure I.11. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	30
Figure I.12. Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	31
Figure I.13. Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	31
Figure I.14. Dépôt de couches minces par dip-coating	38
Figure I.15. Schéma de la formation de la couche par la méthode du dip coating	39
Figure I.16. Les quatre étapes du dépôt de couches minces par centrifugation	40

Figure I.17. Schéma du concept d'adhérence	42
Figure II.1. Schéma représentatif de la synthèse et de la caractérisation des matériaux préparés par voie sol gel	44
Figure II.2. Schéma du mécanisme de traitement et de recouvrement de la surface du substrat	48
Figure II.3. Photographie de l'installation et appareillage du dip coater KSV DC	50
Figure II.4. Schéma représentatif du principe du dip coater	51
Figure II.5. Principe de déposition par spin coating	51
Figure II.6. Principe de mesure de la viscosité des sols	52
Figure II.7. Microduromètre Zwick ZHV10	55
Figure III.1. Spectres FTIR des sols d'hydroxyapatite	57
Figure III.2. Spectres FTIR des solutions des précurseurs de base du sol d'hydroxyapatite préparées à partir de l'éthanol	58
Figure III.3. Courbes ATG/ATD du gel séché d'hydroxyapatite	62
Figure III.4. Diagramme DRX du gel séché d'hydroxyapatite	63
Figure III.5. Diagramme DRX des poudres HAp calcinées à 500°C durant 10 et 60 min	64
Figure III.6. Diagramme DRX de la poudre HAp calcinée à 600°C durant 60 min	65
Figure III.7. Diagramme DRX de la poudre HAp calcinée à 750°C durant 30 min	66
Figure III.8. Spectres FTIR de la poudre HAp à différentes températures de calcination	67
Figure III.9. Analyses microstructurales du gel HAp séché et calciné à 500°C durant 60 min	69
Figure III.10. Courbes ATG/ATD du gel séché de dioxyde de titane	71
Figure III.11. Spectres FTIR de la poudre de TiO <sub>2</sub> séchée et calciné à 450°C durant 60 min	72
Figure III.12. Diagrammes DRX de la poudre de TiO <sub>2</sub> calciné à 450°C durant 60 min	73
Figure III.13. Courbes ATG/ATD du gel séché de silice	74
Figure III.14. Spectres FTIR de la poudre de SiO <sub>2</sub> séchée et calciné à 500°C durant 60 min	75
Figure III.15. Diagrammes DRX du gel séché et de la poudre de SiO <sub>2</sub> calcinée à 500°C durant 60 min	76
Figure III.16. Courbes ATG/ATD du gel séché composite d'HAp/TiO <sub>2</sub>	77
Figure III.17. Spectres FTIR de la poudre HAp/TiO <sub>2</sub> et HAp pure, calcinées à 500°C durant 60 min	78
Figure III.18. Diagrammes DRX de la poudre HAp/TiO <sub>2</sub> calcinée à 500°C durant 60 min	79
Figure III.19. Identification et analyse de la composition du substrat 316 L par rayons X	80



Figure III.20. Présentation des images MEB avant et après traitement de surface du substrat et du spectre EDX de la surface du substrat après traitement.	81
Figure III.21. Revêtements HAp effectués à une température de 600°C durant 60min, selon les deux processus de calcination par procédé de dip coating.	83
Figure III.22. Composition élémentaire du revêtement HAp effectué après calcination des différentes couches déposées	84
Figure III.23. Revêtements HAp effectués à une température de 600°C durant 60 min par spin coating	85
Figure III.24. Analyses MEB des revêtements HAp réalisés dans les conditions (a), (b), (c) et (d), par dip coating	86
Figure III.25. Analyses EDX des deux revêtements HAp (a) et (c)	87
Figure III.26.1. Analyses DRX du dépôt (a)	88
Figure III.26.2. Analyses DRX du dépôt (c)	89
Figure III.27. Analyses MEB des revêtements HAp réalisés dans les conditions (e), (f), (g) et (h) par dip coating	90
Figure III.28. Analyses EDX des revêtements HAp (e), (f), (g) et (h)	91
Figure III.29 (1) et (2) Analyses DRX des revêtements HAp (e), (f), (g) et (h)	92
Figure III.30. Image MEB de la section transversale et superficielle du dépôt HAp sur la plaque 316 L traitée (présence de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ en surface)	95
Figure III.31. Diagramme DRX du dépôt HAp sur plaque traitée.	96
Figure III.32. Images MEB du revêtement de $\text{TiO}_2$ calciné à 450°C durant 60 min.	97
Figure III.33. Images MEB de la surface du film de $\text{TiO}_2$	97
Figure III.34. Spectre EDX du revêtement de $\text{TiO}_2$ sur le substrat 316 L	98
Figure III.35. Diagramme de DRX du revêtement de $\text{TiO}_2$ sur substrat 316 L	98
Figure III.36. Images MEB de la couche HAp déposée sur le film de $\text{TiO}_2$	99
Figure III.37. Diagramme DRX du revêtement HAp sur sous couche de $\text{TiO}_2$	101
Figure III.38. Image MEB des dépôts de $\text{SiO}_2$	102
Figure III.39. Images MEB de la couche HAp déposée sur le film de $\text{SiO}_2$	104
Figure III.40. Diagrammes DRX du revêtement HAp déposé sur sous couche de $\text{SiO}_2$	105
Figure III.41. Images MEB de la surface du dépôt composite HAp/ $\text{TiO}_2$ sur substrat 316 L	106
Figure III.42. Spectre EDX du revêtement HAp/ $\text{TiO}_2$ sur substrat 316 L	106
Figure III.43. Diagramme DRX du dépôt composite HAp/ $\text{TiO}_2$ sur substrat 316 L	107

Figure III.44. Schéma illustratif du mécanisme d'adhésion lors de l'immersion du substrat dans la solution sol.	108
Figure III.45. Exemple illustratif de la combinaison substrat- film de silice-hydroxyapatite	109
Figure III.46. Image de l'empreinte de microdureté du substrat sous une charge de 200g	111
Figure III.47. Images des empreintes de la microdureté sous une charge de 10g des échantillons : Substrat-film HAp, Substrat traité à la surface (Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-film Hap Substrat-film HAp/TiO <sub>2</sub> et Substrat-film HAp amorphe.	112
Figure III.48. Images des empreintes de la microdureté sous une charge de 10g des deux échantillons Substrat - <i>film</i> TiO <sub>2</sub> -Film HAp et Substrat- <i>film</i> SiO <sub>2</sub> -Film Hap.	113

# Introduction

Ne dis pas tout ce que tu sais, mais saches tout ce que tu dis.

## Introduction générale

L'utilisation des métaux et des polymères pour des applications biomédicales s'est heurtée au problème de la liaison faible à l'interface des prothèses et des tissus environnants. La recherche s'est alors orientée vers les matériaux céramiques, connus pour leur dureté, leur inertie chimique et leur résistance à l'usure. Cependant, ceux-ci sont réputés pour être fragiles, en raison de leurs caractéristiques dispersées et vulnérables aux défauts de petites tailles.

Parmi ces céramiques, les phosphates calciques tels que l'hydroxyapatite et le phosphate tricalcique, sont connus pour leurs propriétés physiques et chimiques très proches de celles de l'os. Des substituts osseux en pièces massives et sous forme d'osselets, en phosphate de calcium sont utilisés en chirurgie. L'objectif est de remplacer l'os, lorsque la cicatrisation naturelle est impossible ou trop lente, puisque ces substituts favorisent la repousse osseuse. Ils peuvent être utilisés en blocs de comblement lors d'une perte osseuse ou comme revêtement de prothèses métalliques.

Les prothèses revêtues d'hydroxyapatite possèdent généralement un meilleur succès, leur utilisation s'est multipliée ces dernières années, soit un taux supérieur à 90%, en particulier chez les jeunes patients. L'os colonise les prothèses revêtues d'autant plus facilement lorsque la surface est microporeuse. Aujourd'hui, il apparaît que la caractérisation de ces céramiques bioactives ne doit pas se borner à leurs seules propriétés biologiques, leurs propriétés mécaniques doivent être maîtrisées, également. Les pièces en phosphate de calcium sont souvent soumises à des sollicitations mécaniques complexes, c'est pourquoi elles sont combinées aux substrats métalliques dotés d'une excellente résistance mécanique. Il reste alors à vérifier leur sensibilité à la propagation lente de fissures illustrées par leur force d'adhérence et leur résistance à la dissolution, au contact du milieu physiologique, une fois implantées.

A l'heure actuelle, les alliages métalliques utilisés pour la fabrication des implants sont principalement l'acier inoxydable AISI 316 L et les alliages de titane. L'acier reste encore de nos jours le matériau privilégié, pour des raisons principalement de coût. L'inconvénient majeur de ce matériau est qu'il contient des éléments classés par la IARC (International Agency for Research on Cancer) comme potentiellement toxiques et cancérigènes, susceptibles d'être relargués [1, 2].

Dans ce contexte, l'objectif de la présente étude est de valider le principe suivant lequel une couche sol gel d'hydroxyapatite déposée par la technique de dip coating, soit en mesure de protéger efficacement ces alliages métalliques.

Ainsi, ce mémoire se divise en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre de ce manuscrit introduit, par une synthèse bibliographique, représentant le contexte de notre étude. Une première partie expose la problématique concernant les biomatériaux et prothèses métalliques utilisés à l'heure actuelle. Elle décrit les éléments constitutifs du tissu osseux et leurs interactions dans un contexte physiologique. Cette partie est suivie d'une présentation de la méthodologie adoptée pour pallier à la dégradation d'un tel matériau par l'environnement biologique, à savoir les modifications de surface. Celles-ci regroupent en fait deux catégories, les traitements et les recouvrements, qui nous permettent d'aboutir au développement de la stratégie suivie dans ce projet.

Le deuxième chapitre présente les protocoles nécessaires à la réalisation de la partie expérimentale, et une description des méthodes expérimentales utilisées pour l'élaboration des échantillons et leurs caractérisations.

Le troisième chapitre de ce manuscrit présente l'ensemble des résultats obtenus. Dans un premier temps, la stratégie d'obtention d'une céramique d'hydroxyapatite sous forme de poudre est exposée, tout en évoquant l'étape intermédiaire de préparation et de caractérisation des sols, suivie par une discussion générale sur l'ensemble des résultats présentés, concernant la structure et la composition des différents films céramiques déposés sur le substrat métallique. Les conclusions et perspectives possibles de ce travail sont exposées à la fin de ce mémoire.

# *Chapitre I*

## *Etude Bibliographique*

*Ce chapitre a pour objet de présenter les données et résultats majeurs de la littérature disponibles sur le sujet de ce travail, à savoir les biomatériaux, les biocéramiques et le procédé de revêtement sol gel par la technique de dip et spin coating. Avant d'aborder les travaux réalisés dans ce mémoire, il semble intéressant de définir le tissu osseux et la nécessité d'utilisation des biomatériaux tels que l'acier inoxydable et l'hydroxyapatite. De manière générale, ce chapitre présente : La problématique et la stratégie.*

## Partie I

### I.1. Description de la problématique scientifique

Depuis quelques années la médecine s'intéresse non seulement à la guérison des malades, mais aussi à l'amélioration de la qualité de vie et au confort des patients. L'allongement de la durée de vie des biomatériaux, fait que l'utilisation de ces derniers augmente de façon constante. D'une manière générale, on peut distinguer deux catégories de biomatériaux orthopédiques : les biomatériaux métalliques et les biomatériaux de comblement. Ces derniers sont chargés de faciliter la réossification d'un site osseux présentant une perte de substance importante, autrement dit, le biomatériau se résorbe et est remplacé par l'os. Ces matériaux sont poreux car ils sont destinés à être recolonisés par les cellules osseuses et à servir d'expenseur cellulaire. Cependant l'utilisation de tels matériaux est restreinte par leurs faibles propriétés mécaniques. Ils sont surtout intéressants pour la chirurgie faciale ou dentaire. Les matériaux de comblement les plus utilisés sont l'hydroxyapatite (principal composant de l'os) et le corail. Il est impossible de les utiliser lors de fractures du col du fémur ou du genou, car ils ne résistent pas au poids du patient.

La plupart des implants orthopédiques qui doivent être soumis à de fortes contraintes mécaniques en traction, flexion ou cisaillement sont métalliques. En considérant les qualités requises pour les applications médicales, ce sont les prothèses en acier inoxydable, en alliage de cobalt et de titane qui sont les plus utilisées. Cependant, au cours du temps, les sollicitations mécaniques auxquelles ils sont soumis peuvent conduire à leur détérioration. Ils sont également soumis à la corrosion chimique du milieu vivant, ce qui peut engendrer dans certains cas, des réactions inflammatoires néfastes à long terme. Un deuxième point délicat dans l'utilisation des prothèses métalliques est la liaison avec l'os. Elles adhèrent souvent mal à l'os, ceci est dû à la différence au niveau de leur composition, ainsi, la prothèse risque de se déplacer après son implantation, ce qui engendre parfois des frottements qui sont à l'origine d'inflammations.

La fixation dans l'os des prothèses métalliques est assurée alors par des ciments polymères constitués par du polyméthylméthacrylate (PMMA). Au cours de sa polymérisation in situ, le ciment peut entraîner un échauffement local et un relargage du monomère toxique provoquant une nécrose des tissus biologiques environnants et la formation de bulles d'air. Ce dernier phénomène est aggravé par la présence de sang et de graisse, ce qui peut alors entraîner une baisse de la résistance [3].

## **I.1.1. Tissu osseux**

### **I.1.1.1. Introduction**

Le tissu osseux est un tissu squelettique et conjonctif particulier dont la matrice, comme celle des dents, possède une phase minérale. C'est également un tissu capable de se régénérer partiellement. Il possède trois fonctions principales :

- 1) Fonction mécanique : il est l'un des tissus les plus résistants du corps humain, capable de supporter des contraintes mécaniques, donnant à l'os son rôle de soutien du corps et de protection des organes.
- 2) Fonction métabolique : le tissu osseux est un tissu dynamique constamment remodelé sous l'effet des pressions mécaniques, entraînant la libération ou le stockage de sels minéraux et assurant ainsi dans une large mesure le contrôle du métabolisme phosphocalcique.
- 3) Fonction hématopoïétique : les os renferment dans leurs espaces médullaires, la moelle hématopoïétique, dont les cellules souches, à l'origine des trois lignées de globules du sang, se retrouvent au voisinage des cellules osseuses.

### **I.1.1.2. Structure du tissu osseux**

#### **I.1.1.2.a. Os compact et os spongieux**

Le tissu osseux est constitué de deux types d'os, l'os spongieux, et l'os compact ou cortical (Fig. III.1). L'os compact représente environ 80% de la masse osseuse. Il est organisé en ostéones ou cylindres de Havers. L'os spongieux est beaucoup moins dense que le précédent, et est organisé en un réseau tridimensionnel. L'os compact remplit essentiellement la fonction mécanique du tissu osseux et l'os spongieux la fonction métabolique [4].

#### **I.1.1.2.b. Matrice minérale**

La phase minérale de l'os représente environ 65% de son poids total. La phase cristalline s'apparente à l'hydroxyapatite, déposée sous forme de petites aiguilles hexagonales associées à la matrice organique. Dans l'os, d'autres éléments sont incorporés dans la structure de l'apatite et notamment des carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ , substituées aux phosphates ou aux hydroxydes, des ions fluorure F, substitués à l'hydroxyde, ou encore des cations, magnésium ou sodium, qui peuvent se substituer à l'ion calcium. L'hydroxyapatite stoechiométrique a un rapport Ca/P de 1,67. Les tissus jeunes de l'organisme, en rapide renouvellement, contiennent de l'hydroxyapatite mal cristallisée, relativement soluble, et riche en carbonates. Son rapport Ca/P est faible et tend vers 1,33.



Les tissus âgés, ou moins renouvelés, comme les os plats du crâne, contiennent des apatites plus cristallisées, et leur rapport Ca/P tend vers celui de l'HAp [5].

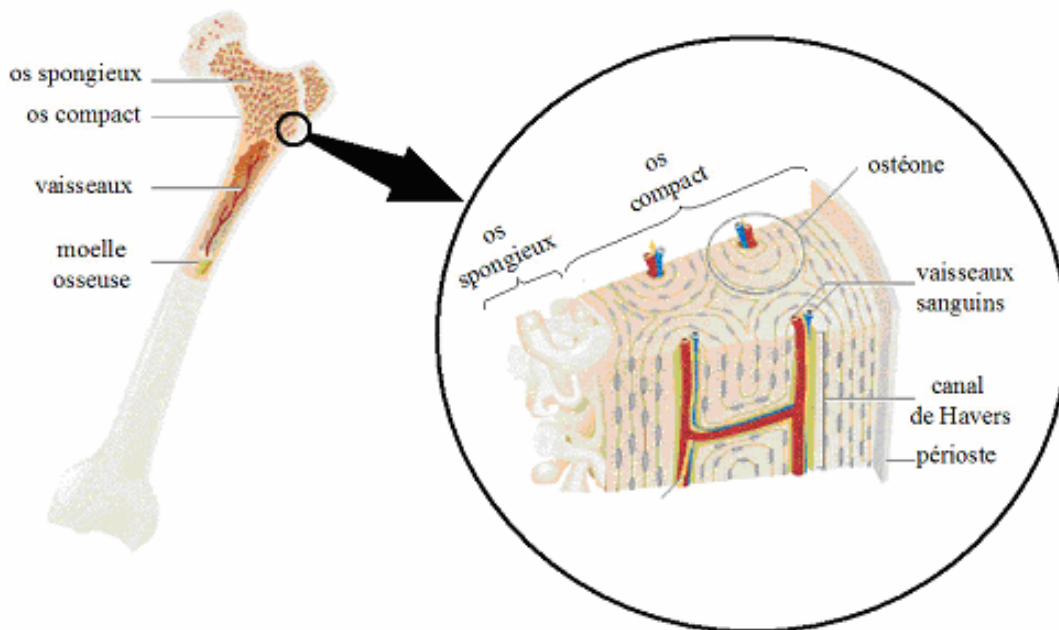


Figure I.1. Structure générale du tissu osseux illustrée sur un os long.

#### I.1.1.2.c. Matrice organique

**Collagène** : protéine la plus abondante du corps humain et composant majoritaire des matrices extracellulaires, constitue 90% de la matrice organique de l'os. Le minéral est situé dans et autour de la fibre de collagène [6]. Cette intrication confère à l'os des propriétés mécaniques remarquables et adaptées à sa fonction de charpente.

Outre le collagène qui possède un rôle essentiel de structuration, la matrice extracellulaire du tissu osseux est constituée de nombreuses protéines non collagéniques, qui, si elles n'en représentent que 10% en masse, jouent un rôle majeur dans la régulation du métabolisme du tissu osseux. Le collagène est organisé en fibres parallèles au sein de couches superposées et présentant une alternance de l'orientation des fibres, ce qui donne un aspect lamellaire au tissu osseux. Le collagène est composé de chaînes polypeptidiques enroulées en triples hélices, réticulées. Au sein d'une fibre, les fibrilles de collagène sont ordonnées parallèlement. Les cristaux d'hydroxyapatite sont intercalés entre ces fibrilles au sein de la matrice (Fig. I.2).

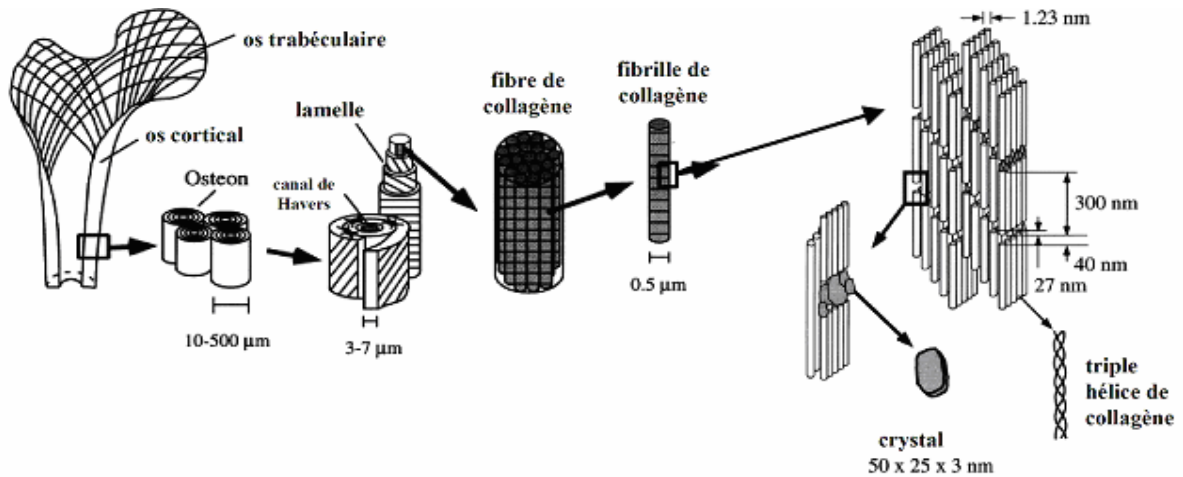


Figure I.2. Organisation structurale de l'os.

#### I.1.1.2.d. Cellules

**Ostéoblastes** : sont des cellules de 20 à 30  $\mu\text{m}$  de diamètre qui fabriquent du collagène et forment autour d'elles une matrice qui se calcifie ensuite.

Ils sont généralement disposés en rangées à la surface de la matrice organique qu'ils synthétisent.

**Ostéoclastes** : Les ostéoclastes sont, avec les odontoclastes de la dentine, les seules cellules capables de résorber la matrice minérale. Ce sont des cellules très volumineuses, de 20 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre [4].

#### I.1.1.3. Dynamique de remodelage

Environ 5% de la masse osseuse totale sont renouvelés annuellement chez l'adulte. Ce phénomène appelé remodelage osseux s'effectue dans des unités de remodelage fonctionnellement indépendantes (Fig. I.3) d'environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre, appelées, d'après Frost, les Basic Multicellular Unit ou BMU [7].

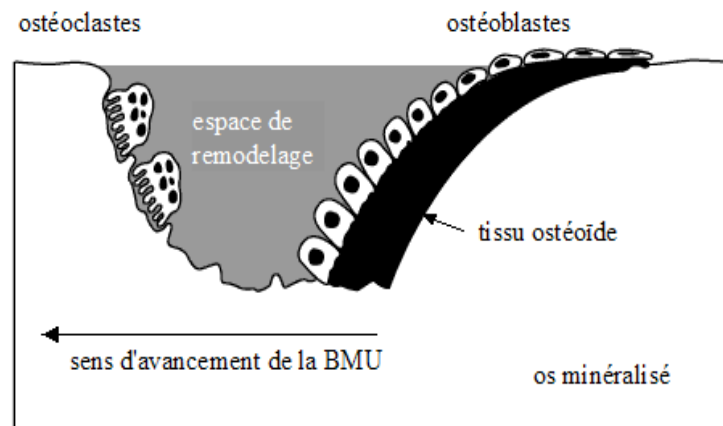


Figure I.3. Unité de remodelage du tissu osseux : Basic Multicellular Unit (BMU).

Au cours de la croissance de l'organisme, la phase de formation osseuse est supérieure à la résorption, puis la balance se stabilise jusqu'aux environs de 35 ans. A partir de cet âge la résorption devient supérieure à la formation, et l'organisme subit une perte osseuse.

### **Résorption**

La zone de contact de l'ostéoclaste avec la matrice osseuse délimite un compartiment étanche, la lacune de résorption, qui permet la dissolution de la phase minérale de la matrice osseuse. D'après Yves Barbotteau [8], il a été mis en évidence que la résorption d'un biomatériau de comblement et le remplacement de celui-ci par de l'os se réalisent en deux étapes successives :

1. une phase latente où la composition minérale et la structure cristalline de l'implant sont préservées.
2. résorption du biomatériau et ossification en simultanée.

La première phase correspond à l'invasion par les cellules osseuses et à l'établissement d'une vascularisation de l'implant. Elle précède la résorption du matériau et la formation osseuse. Cette vascularisation est dépendante de la porosité de l'implant, la taille et le nombre de pores doivent être suffisants pour que les cellules envahissent le greffon.

## **I.1.2. Nécessité de biomatériaux**

### **I.1.2.1. Perte osseuse et nécessité d'un comblement prothétique**

On trouve des pathologies, comme la maladie de Paget, dans lesquelles le remodelage osseux est excessif et désordonné et conduit à une dysmorphie du squelette. Cette maladie est liée à une suractivité des ostéoclastes (jusqu'à vingt fois la normale dans les cas les plus graves), qui accélère le remodelage et conduit les ostéoblastes à former une matrice désorganisée [9]. La cause la plus fréquente des troubles du tissu osseux est la perte osseuse. Celle-ci peut-être d'origine traumatique, dans le cas de fractures accidentelles, ou indirectement des suites d'un cancer, ou d'une pathologie très fréquente, et notamment chez la femme âgée, l'ostéoporose. L'ostéoporose est une pathologie du tissu osseux dans laquelle le comblement de la lacune de résorption, au cours de la phase de formation osseuse, est insuffisant, ce qui induit une désorganisation de l'architecture du tissu osseux et le fragilise [10]. L'ostéoporose augmente ainsi considérablement le risque de fracture, et est notamment la cause majeure des fractures du col du fémur.

Jusqu'à l'âge de 20 ans, la masse osseuse augmente progressivement. A cet âge, le capital osseux est constitué, il reste stable pendant quelques années, puis diminue lentement avec l'âge, la

résorption du tissu osseux l'emportant sur la formation, à cause par exemple d'une insuffisance en vitamine D ou un défaut d'absorption du calcium.

L'os est un tissu capable de se régénérer, du moins partiellement. Suite à la destruction tissulaire et à l'hémorragie causées par une fracture, des signaux chémo-attractants et d'angiogenèse attirent sur place les cellules impliquées dans les phases initiales du processus de réparation. La régénération 'naturelle' de l'os est insuffisante dans le cas de pertes importantes, ou d'une diminution de la synthèse osseuse, comme dans le cas de l'ostéoporose. Le comblement de ces pertes nécessite alors l'utilisation de matériaux prothétiques.

### **I.1.2.2. Matériaux de substitution**

En plus d'être biocompatibles, c'est à dire de ne pas induire de réaction inflammatoire de l'organisme, les biomatériaux doivent résister à l'usure mécanique et à la corrosion. En orthopédie, on distingue essentiellement quatre types de matériaux :

#### **I.1.2.2.a. Matériaux biologiques : greffes osseuses et risques associés**

Le comblement d'une perte osseuse peut s'effectuer à l'aide d'os provenant du patient lui-même (autogreffe), d'un donneur d'organes (allogreffe) ou encore d'un individu d'une espèce différente (xéno greffe). La greffe est utilisée pour sa qualité de support naturel à la recolonisation osseuse en cas de perte de substance. Cependant, l'allogreffe et la xéno greffe posent des problèmes évidents de compatibilité et de rejet, et l'autogreffe, de traumatismes et de risques associés à un deuxième site d'opération chez le patient (fractures de la zone donneuse, pertes sanguines, douleurs) [11]. C'est pourquoi la recherche s'est considérablement développée afin d'élaborer des matériaux de synthèse répondant aux contraintes mécaniques et fonctionnelles nécessaires à leur substitution du tissu osseux.

#### **I.1.2.2.b. Implants métalliques : résistance mécanique**

L'emploi de matériaux de substitution du tissu osseux a pour premier objet le comblement de la fonction mécanique du squelette. Dans cette optique, les implants métalliques en majorité à base de titane ou d'acier [12, 13] sont largement utilisés. Ces matériaux biocompatibles ne possèdent cependant pas d'activité biologique. En plus d'une certaine résistance intrinsèque, la stabilité mécanique des implants dépend en effet d'une synthèse rapide d'os par le tissu environnant. Le tissu restauré au contact d'une surface de titane, par exemple, forme une capsule fibreuse entourant l'implant et l'isolant du tissu osseux. Cette capsule de tissu fibreux cause l'apparition de micro mouvements provoquant à la longue le descellement des prothèses. Mis en

contact avec le milieu biologique, le métal peut également subir une corrosion et libérer des ions dans l'organisme [14].

#### I.1.2.2.c. Implants polymères : mise en forme et résorbabilité

Ils sont le plus souvent utilisés comme matériel de suture ou de comblement. Ainsi, le polyéthylène (PE) est implanté comme matériau de surface de frottement dans les prothèses articulaires [15]. D'autres, le plus souvent dérivés du polyméthylmethacrylate (PMMA) [16], sont employés comme ciments chirurgicaux. Les implants de type polymères présentent cependant des limites dues à l'observation de la contraction du ciment voire un endommagement des tissus dû au dégagement de chaleur se produisant lors de réaction de polymérisation exothermique. Les débris d'usure des polymères, entraînent alors un descellement de la prothèse [17].

#### I.1.2.2.d. Céramiques : HAp

Elles sont utilisées en orthopédie soit comme un revêtement d'autres matériaux, soit directement comme substituts osseux, sous forme céramisées. Chimiquement stables, elles sont quasiment insensibles à la corrosion. Différentes céramiques peuvent être utilisées, comme l'alumine ou la zircone, mais les plus couramment utilisées sont des céramiques de phosphate de calcium, et notamment d'hydroxyapatite. L'hydroxyapatite, présente, contrairement à de nombreux autres matériaux, des propriétés d'ostéoconduction. L'intégration des implants métalliques au tissu hôte peut ainsi être améliorée par application d'hydroxyapatite en recouvrement des implants afin de combiner les propriétés bioactives de la surface céramique à la résistance mécanique du métal sous-jacent (Fig. I.4). Le recouvrement par de l'hydroxyapatite d'un implant métallique permet ainsi d'établir une liaison directe avec le tissu osseux sans apparition de tissu fibreux [18].

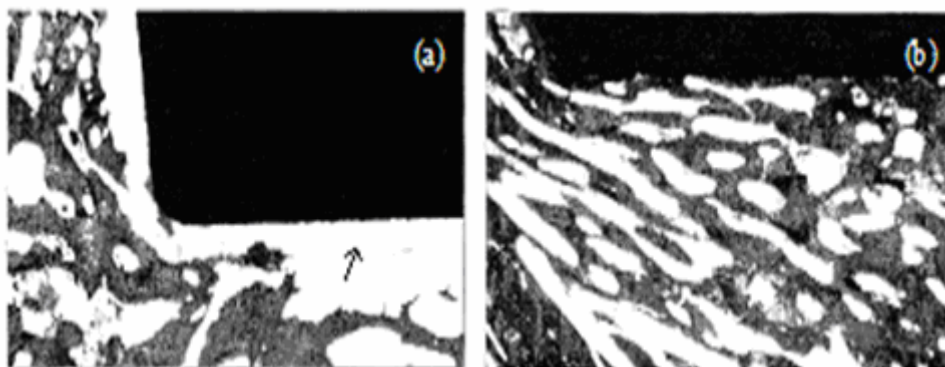


Figure I.4. Restauration du tissu osseux au contact d'un implant de titane :

(a) Implant en titane dans un tissu osseux. La couche blanche (flèche) autour de l'implant correspond à du tissu fibreux. (b) Implant en titane revêtu d'hydroxyapatite dans un tissu osseux.

### I.1.3. Biomatériaux

#### I.1.3.1. Définition

Les biomatériaux représentent une des grandes avancées thérapeutiques de ces 40 dernières années. Définis comme des matériaux travaillant sous contrainte biologique, voués au remplacement d'une fonction ou d'un organe, ils sont présents dans de très nombreuses stratégies thérapeutiques, selon la définition de Chester (1981), il s'agit de tout matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical et visant à remplacer ou traiter un tissu, organe ou une fonction avec une durée de contact supérieure à plusieurs semaines (3 semaines au minimum). La liste sans être exhaustive comporte tous les vaisseaux artificiels, les valves cardiaques, les stents, les prothèses orthopédiques pour remplacer des articulations, traiter les fractures, corriger les déformations, les substituts osseux, les implants dentaires etc [19].

#### I.1.3.2. Classification des biomatériaux

L'enjeu global est d'introduire, pour une longue durée, un matériau étranger, assurer qu'il puisse poursuivre sa fonction et ceci sans entraîner de conséquences néfastes. Les biomatériaux peuvent être classés en quatre grandes catégories suivant leur nature (métaux, greffes d'origine biologique, céramiques, polymères synthétiques,...), selon les applications biomédicales (prothèses, revêtements prothétiques, comblements de défauts osseux,...) [20]. Ces matériaux peuvent se classer en fonction de leurs propriétés: il en est d'inertes ou bioinertes à qui l'on demande uniquement de résister aux sollicitations en n'entraînant aucune conséquence sur le plan local ou général, il en est d'actifs ou bioactifs avec des propriétés anticoagulantes, ostéoconductrices ou ostéoinductrices (Fig. I.5).

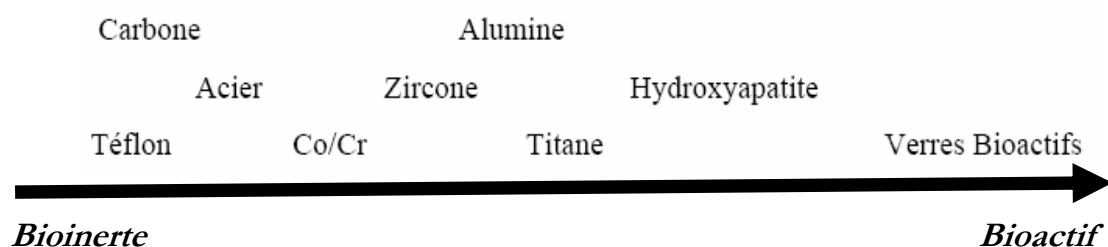


Figure I.5. Classement des biomatériaux en fonction de leur bioactivité.

➤ La bioactivité est définie comme la propriété de créer des liens « chimiques » étroits au niveau de l'interface implant/tissu receveur. Elle dépend directement des propriétés physico-chimiques du matériau et elle s'oppose à la bioinertie (matériaux biocompatibles mais inertes).

Dans le cas d'implants bioactifs, l'attache interfaciale est assurée par un ensemble de réactions physico-chimiques au niveau de l'interface implant/tissu receveur. Dans le cas d'implants bioinertes, nous assistons à la formation d'une capsule fibreuse non adhérente.

➤ En matière de tissu osseux, un biomatériau peut posséder également des propriétés d'ostéoconduction, d'ostéoinduction ou d'ostéoformation.

*L'ostéoconduction* est la propriété passive d'un matériau à recevoir la repousse osseuse, par invasion vasculaire et cellulaire à partir du tissu osseux receveur au contact de ce matériau. La fixation interfaciale s'effectue par la croissance du tissu dans les pores de l'implant poreux.

*L'ostéoinduction* correspond à la capacité d'induire une différenciation cellulaire pour synthétiser une matrice osseuse minéralisable.

*L'ostéoformation*, quant à elle, correspond à la formation de la matrice osseuse par des cellules ostéoformatrices que sont les ostéoblastes.

#### **I.1.3.2.a. Les biomatériaux d'origine naturelle**

Il s'agit des greffes d'origine animale et de la cellulose d'origine végétale.

#### **I.1.3.2.b. Les biomatériaux à base de polymères de synthèse**

Les élastomères (silicones, polyuréthane,...) et les plastiques (thermoplastiques,...) grâce à leur usinage aisé sous diverses formes, les matériaux polymériques sont largement utilisés en implantologie : fibres, profilés, bandes, feuilles, fils, etc. Certains polymères présentent une forte ressemblance avec les composants polymériques naturels du corps humain, comme le collagène. Ainsi, dans certaines situations la liaison entre un polymère synthétique et un polymère tissulaire (naturel) devient possible. Grâce à leur biocompatibilité, les polymères adhésifs sont utilisés pour la suture ou la cicatrisation des blessures. Ils peuvent être également utilisés pour fixer les implants orthopédiques [21].

#### **I.1.3.2.c. Les biomatériaux métalliques**

Même si les matériaux céramiques sont très utilisés en orthopédie, leurs faibles propriétés mécaniques ne permettent pas d'applications sans un support métallique. Les premières prothèses, implantées au début du siècle passé, ont été fabriquées en acier allié au vanadium et depuis, plusieurs matériaux métalliques ont été essayés, comme les aciers inoxydables, les alliages cobalt-chrome ou le titane et ses alliages.

Le tout premier acier employé dans le domaine biomédical fut le "Sherman Vanadium Steel", utilisé comme vis dans le cas de fractures osseuses en 1926 [22]. Sa faible résistance à la corrosion en milieu vivant stoppa son utilisation au profit de l'acier inoxydable.

**L'acier inoxydable** est encore largement utilisé. Son intérêt dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques intéressantes. L'acier inoxydable 316 L, est implanté en grand nombre, il présente une relativement bonne résistance à la corrosion générale car il est en effet recouvert d'une couche d'oxyde qui le protège du milieu environnant [23]. Contrairement à plusieurs autres, cet acier n'est pas ferromagnétique, ce qui permet à des patients porteurs de ce type de matériau de se soumettre aux examens d'imagerie par résonance magnétique (IRM). Le savoir faire industriel concernant la fabrication de l'acier est beaucoup mieux maîtrisé, ce qui rend son coût plus faible et donc son utilisation plus courante.

Dans le cadre de ce mémoire, les expériences ont été menées sur l'acier 316 L, pour des raisons principalement de disponibilité et de coût.

**Les alliages de cobalt-chrome** ont pour principal avantage une grande résistance à l'usure. Cette caractéristique leur vaut d'être utilisés dans des applications où le frottement est important, comme les prothèses de la hanche et les valves cardiaques. Cependant, leur coût est légèrement supérieur à celui des aciers inoxydables.

**Le titane** a prouvé sa biocompatibilité remarquable. Ses propriétés mécaniques ou son excellente résistance à la corrosion l'ont amené à être un matériau métallique de plus en plus utilisé en implantologie. En orthopédie les alliages à base de titane sont utilisés compte tenu de leurs propriétés mécaniques plus élevées. Le plus couramment rencontré est l'alliage Ti6Al4V [24]. Le titane présente un certain nombre d'avantages. Il est bien accepté par les tissus durs ou mous, sa résistance à la fatigue-corrosion est nettement supérieure à celle des autres alliages utilisés en implantologie, grâce à une couche de passivation spontanée  $\text{TiO}_2$  (25 – 100 Å), faiblement soluble, la formation de la couche d'oxyde est dénommée passivation et est considérablement plus marquée dans l'os qu'à l'air [25]. Son élasticité est plus proche de celle de l'os (deux fois celle de l'acier). Les produits de corrosion sont en général bien tolérés et il n'y a pas de réactions immunologiques défavorables (hypersensibilité, allergie) décrites chez l'homme.

Au-delà de son coût plus élevé, ses inconvénients sont essentiellement un médiocre comportement à l'usure et la survenue de colorations bleue ou noire dans les tissus voisins. Par ailleurs, il présente une tendance à la formation de complexes, notamment avec l'acide oxalique et les fluorures. Enfin des cas de sensibilisation ont été décrits chez l'animal et récemment chez l'homme : elles sont en général le fait des alliages (Ti Al V). La biocompatibilité du titane et de ses alliages n'est pas toujours idéale en raison de la destruction de la couche de passivation par les



forces de cisaillement. Les modifications qui en résultent dans les charges de surface peuvent conduire à des modifications majeures de la conformation des protéines adsorbées, qui vont, à leur tour, entraîner une réaction biologique.

Certains matériaux ont tenu une place de choix mais leurs limites sont rapidement apparues. Les prothèses métalliques entraînent des complications dues à l'intolérance des débris d'usures métalliques. Les plastiques (polyéthylène...), qui sont la base des surfaces de glissement des prothèses articulaires, tendent à se déformer. Les ciments de type méthacrylate de méthyle, qui servent à fixer les prothèses, peuvent entraîner des relargages toxiques. Les chirurgies dentaires et orthopédiques s'orientent depuis vers les matériaux céramiques phosphocalciques et les verres bioactifs [26].

#### **I.1.3.2.d. Les biomatériaux céramiques**

Une catégorie de matériaux très intéressante pour la médecine est celle des céramiques. Leur variété de structures, de compositions, de propriétés de surface et de porosité permettent une large gamme d'utilisations en dépit de leurs propriétés mécaniques souvent faibles.

Très longtemps le terme *matériau céramique* a été réservé aux matériaux sous forme d'oxydes. Actuellement cette famille est élargie aux carbures, nitrures, etc.

Un rapport présenté en décembre 2006 par Med Market Dilligence [27], montre que la vente mondiale des biomatériaux céramiques a été d'environ 1 million de dollars en 2006 et devrait augmenter de 9% par an dans la période 2006-2011. Ce rapport prend en compte les ventes réalisées mais aussi la croissance continue de l'espérance de vie de la population. Le marché mondial est occupé en majorité par les Etats-Unis, suivi par l'Europe et le Japon (Fig. I.6).

Les matériaux céramiques présentent des réactivités différentes vis-à-vis du corps humain. Ainsi on distingue trois types de biomatériaux céramiques [28] : inertes, actifs en surface et résorbables.

**Dans le cas des matériaux céramiques inertes :** la biocompatibilité est assurée par la stabilité chimique des matériaux qui sont peu solubles dans le milieu physiologique. Parmi les céramiques bioinertes on compte l'alumine et la zircone qui sont utilisées pour les prothèses de hanche en raison de leur faible coefficient de frottement, mais aussi pour les implants dentaires.

**Les matériaux céramiques actifs en surface ou biocéramiques :** les plus importants sont l'hydroxyapatite phosphocalcique et les bioverres.

**Les bioverres :** sont un mélange de constituants ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ...) porté au dessus de son point de fusion afin d'obtenir un matériau amorphe sans grains séparés. Un recuit permet une recristallisation partielle et l'obtention d'une vitrocéramique. Ces bioverres sont utilisés pour la fabrication de disques vertébraux et en implantologie dentaire.

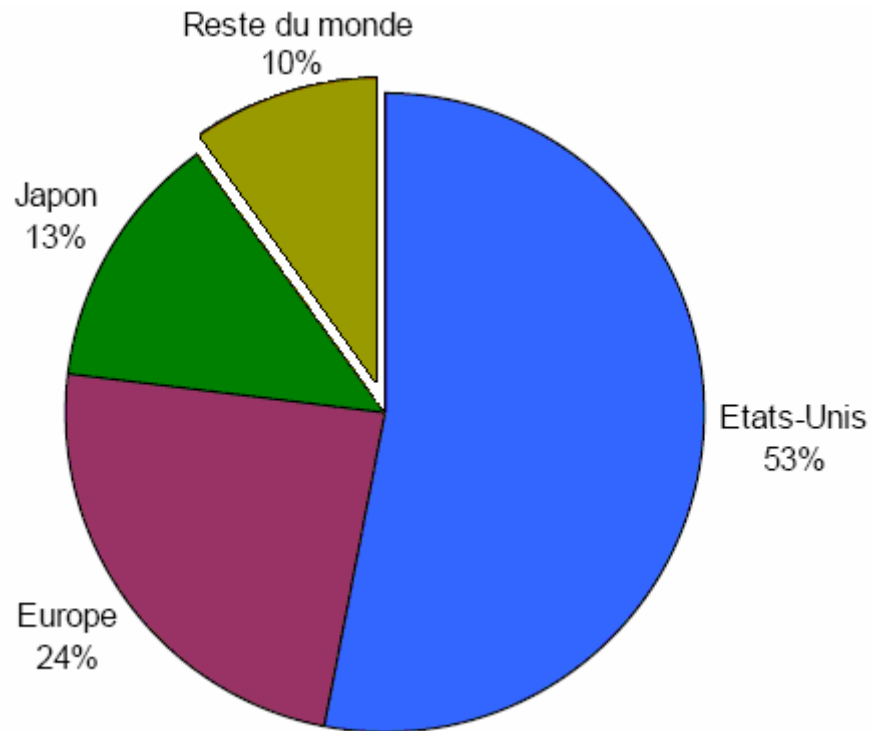


Figure I.6. Distribution mondiale du marché de la céramique orthopédique.

**Les matériaux biorésorbables** : sont les matériaux qui, une fois dans le corps, se dissolvent dans le milieu physiologique et sont ensuite remplacés par le tissu. Ils sont utilisés dans les applications de libération contrôlée des médicaments ou dans les structures implantables biodégradables, comme par exemple dans les sutures. Le phosphate tricalcique (TCP) est l'un des matériaux biorésorbables les plus utilisés.

Les phosphates de calcium et plus particulièrement l'HAp et le TCP seront plus largement présentés dans les paragraphes suivants.

Différentes techniques permettent l'obtention des revêtements de phosphates de calcium sur des supports métalliques. Un dépôt céramique sur l'alliage métallique peut induire le phénomène de biointégration dû au seul tissu osseux de reconstruction. Le principe des revêtements de surface ostéoconducteurs des prothèses est apparu en 1986. Depuis, les techniques ont été beaucoup développées et améliorées. La technique de recouvrement utilisée au cours de ce travail sera présentée dans la partie suivante.

### I.1.3.3. Application médicale des biomatériaux

Dans le Tableau I.1. sont regroupées les principales classes de biomatériaux avec leurs applications médicales.

Groupe	Matériaux	Domaine d'application
Matériaux d'origine naturelle	Allogreffes	Dons d'organes, de moelle.
	Hétérogreffes, xéno-greffes	Greffes vasculaires, valves cardiaques, tendons, ligaments.
	Os autogène	Substitut osseux.
	Cellulose	Système de libération (excipient), tampon hémostatique.
	Chitosane	Biogels (cicatrisation et délivrance contrôlée de principes actifs).
	Collagène	Remplacement tissulaires (tissus durs et mous), cornée, cicatrisation.
Métaux	Corail	Substituts osseux.
	Alliages chrome-cobalt	Implants articulaires, implants dentaires, valves cardiaques.
	Titane Ti-6Al-V4	Implants articulaires et dentaires, plaques et vis d'ostéosynthèse, élément de chirurgie reconstructive.
	Acier inoxydable 316 L	Pacemaker (électrodes), plaques et vis d'ostéosynthèse, agrafes diverses, implants articulaires.
Polymères	Alliages nickel-chrome et nickel-titane	Réparation dentaire.
	Polyuréthane (PU)	Urologie, implants mammaires, valves cardiaques.
	Polyéthylène (LDPE)	Sutures, chirurgie faciale et dentaire, tendons, prothèses de hanches et genoux.
	Polyméthylméthacrylate (PMMA)	Lentilles intraoculaires, ciment orthopédique.
	Polypropylène (PP)	Sutures, ligaments.
	Silicone	Implants mammaires, urologie, implants testiculaires, pacemaker (isolant), chirurgie faciale, chirurgie de la main.
	Polyéthylène téréphtalate (PET)	Implants vasculaires, ligaments, chirurgie du tube digestif.
Verres céramiques	Polyester	Sutures, Implants vasculaires.
	Phosphates de calcium	Implants orthopédiques, ciments, support de médicaments implantables, chirurgie maxillo-faciale, comblement osseux.
	Alumine $Al_2O_3$	Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses de hanches, osselets de l'oreille moyenne, pacemaker (isolant).
	Zircone $ZrO_2$	Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses de hanches, osselets de l'oreille moyenne, implants dentaires.
	Bioverres	Implants orthopédiques et dentaires, disques vertébraux, prothèses de genoux.
Autres	Carbone	Valves cardiaques, ligaments

Tableau I.1. Classification et domaine d'application des biomatériaux [29].

Le choix de la nature d'un implant se fait en fonction de ses propriétés chimiques, biologiques et mécaniques qui doivent correspondre aux critères imposés par la demande.

Ainsi, les matériaux artificiels peuvent être organiques (polymères), minéraux (céramiques et métaux) ou encore organo-minéraux (composites).

Les implants orthopédiques représentent une grande partie des applications dans le domaine des biomatériaux. L'ostéoarthrite et l'arthrite touchent différentes articulations mobiles comme la hanche, l'épaule, le genou, le coude ou la cheville. Les douleurs de telles articulations sont considérables, surtout si elles sont soumises à d'importantes sollicitations, spécialement la hanche ou le genou.

En orthopédie sont majoritairement utilisés les matériaux céramiques, pour leur excellente biointégration et les matériaux métalliques pour leurs bonnes propriétés mécaniques.

## I.1.4. Propriétés de quelques biomatériaux

### I.1.4.1. Acier inoxydable 316 L

#### I.1.4.1.a. Composition

Cet alliage, contient environ 2% de molybdène, qui en améliore la résistance à la corrosion en milieu salin. Dans les années 50, le taux de carbone dans l'acier 316 est passé de 0.08% à 0.03% en poids, pour augmenter sa résistance à la corrosion en milieu chloré en limitant la présence de carbures métalliques. Cet alliage est désormais utilisé sous l'appellation d'acier AISI 316 L. Les aciers inoxydables 316 L font partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique à faces centrées et sont non magnétiques. Outre le fer, l'autre élément principal est le chrome, qui confère à l'acier son caractère résistant à la corrosion via la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome (majoritairement sous forme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Le nickel sert à stabiliser la phase austénitique à température ambiante et à augmenter la résistance à la corrosion. La présence de molybdène et d'azote est utilisée pour augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses (Tab. I.2). L'ensemble des propriétés mécaniques de l'acier 316 L (travaillé à chaud) est regroupé dans le Tableau I.3.

Élément	S	P	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
<b>Composition du 316L SS</b>	0.01	0.025	<0.03	0.75	2	2-3	13-15.5	17-19	Balance

Tableau I.2. Composition chimique de l'acier 316 L (% poids) à partir de l'ASTM [30].

Propriétés	Valeurs	Propriétés	Valeurs
Module d'Young	190-200 GPa	Résistance à la traction	520-645 MPa
Coefficient de Poisson	0.3	Allongement à la rupture	40-68 %
Limite élastique	217 MPa	Coefficient de dilatation moyen de 20 à 1000°C	16.5-19.5 $10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Dureté	95 HRB	Conductibilité thermique	14.6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Tableau I.3. Propriétés mécaniques de l'acier 316 L [30].

#### I.1.4.1.b. Propriétés de surface

L'acier 316 L est dit inoxydable car il possède en surface une couche passive très adhérente qui le protège de l'environnement extérieur. Elle est principalement formée d'un oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 1 à 10 nm d'épaisseur et est de très faible perméabilité ionique. Plusieurs modèles expliquent la formation de la couche passive et démontrent qu'elle est en fait un milieu dynamique, dont l'équilibre peut être rompu par la présence de contraintes chimiques, thermiques et mécaniques.

**Caractéristiques de la couche passive :** le profil de composition chimique de la couche passive peut être modifié par divers traitements de surface (voir partie 2 de ce chapitre), mais conserve certaines caractéristiques principales schématisées sur la Figure.1.7.

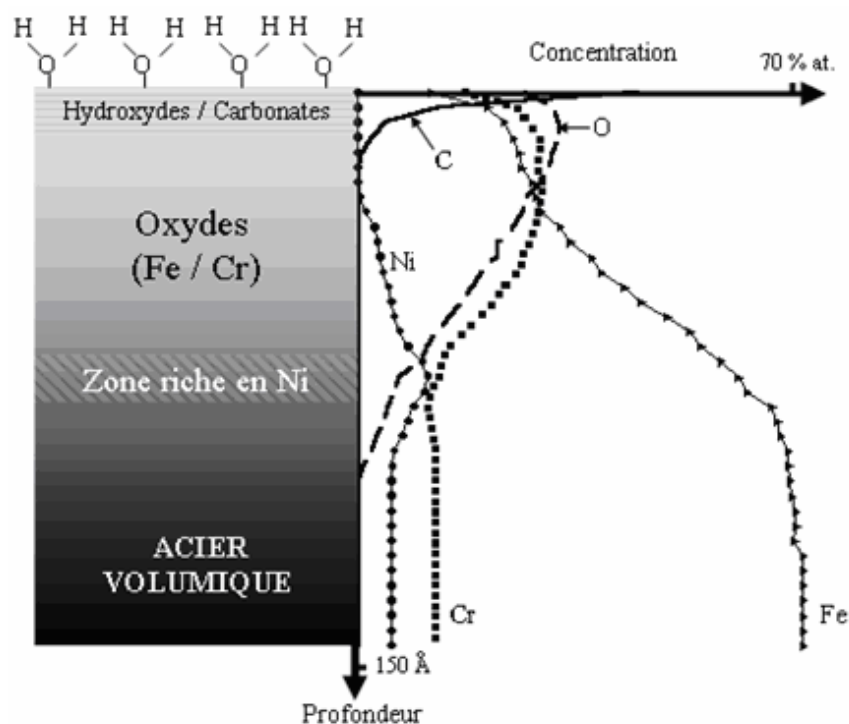


Figure I.7. Les différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable [30].

Une couche d'eau est en permanence adsorbée à la surface du matériau. Une couche extrêmement mince d'hydroxydes et de carbonates se trouve en dessous de cette couche d'eau. Sous la couche d'hydroxydes/carbonates, se trouve une couche plus épaisse formée d'oxydes de chrome principalement, et moindrement de fer, qui constitue la partie principale de la couche passive. La concentration en chrome dans cette région est supérieure à sa concentration en volume dans l'acier; les atomes de chrome ont donc diffusé du volume vers la surface. En effet leur oxyde est plus stable que celui du fer. Cette diffusion des atomes de chrome crée des lacunes qui sont comblées par les atomes de nickel qui diffusent à leur tour, formant ainsi une interface oxyde-métal enrichie en nickel. Les films d'oxyde sont le siège permanent de réactions dont l'équilibre dynamique engendre un caractère protecteur au métal, caractère accru par une augmentation de la teneur en chrome dans l'oxyde. Cet équilibre pourra être rompu selon les conditions auxquelles est exposé le métal: ce sont les phénomènes de corrosion.

#### **I.1.4.1.c. Résistance à la corrosion de l'acier inoxydable**

##### **i) Formes de corrosion de l'acier inoxydable**

L'acier inoxydables 316 L, comme la plupart des métaux passivables sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée. Celle-ci est rendue possible par une rupture locale de l'intégrité de la couche passive sous l'action de contraintes mécaniques et/ou chimiques. Trois types de corrosions localisées sont répertoriés.

**La corrosion par piqûres** se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés. La vitesse de corrosion après l'apparition des premiers points de piqûres augmente, car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre augmente de plus en plus. Les sites privilégiés pour l'initialisation et le développement des points de corrosion sont les zones chimiquement inhomogènes comme les inclusions riches en MnS, non protégées par la couche d'oxyde. Pour éviter ce type de corrosion, la surface la plus lisse et la moins sujette aux défauts locaux est privilégiée.

**La corrosion par crevasses** survient lorsqu'il existe des craquelures et des crevasses en surface où stagnent certaines substances. La propagation des fissures peut alors être rapide, particulièrement dans un environnement riche en ions chlorure.

**La dernière forme de corrosion est la corrosion sous contrainte**, connue sous le nom de "*stress-corrosion cracking*" (SCC). Elle survient lorsque, sont combinées la présence d'un environnement corrosif à de fortes contraintes mécaniques.

## ii) Corrosion en milieu biologique

Malgré la présence d'une couche protectrice et passive sur l'acier inoxydable, celle-ci ne peut que retarder la corrosion du métal, du fait des conditions particulières d'implantation. Plusieurs facteurs sont à l'origine des processus de corrosion localisée :

1- Lors de la fabrication, ce sont des facteurs métallurgiques qui peuvent rendre leurs surfaces sensibles à la corrosion.

2- Une fois la prothèse est implantée, ce sont les facteurs physicochimiques du milieu biologique qui favorisent la corrosion de l'acier en modifiant l'équilibre thermodynamique de la couche passive. Dès sa mise en contact avec le milieu biologique, la première réaction observée est une accumulation de protéines à la surface du matériau, entraînant des processus dits de bio-corrosion. D'autres paramètres, influencent la corrosion comme le pH, la présence d'oxygène dissout [30].

### I.1.4.1.d. Biocompatibilité de l'acier inoxydable

La biocompatibilité correspond à la compatibilité d'un matériau avec le milieu biologique. La biocompatibilité est donc caractérisée par les interactions appropriées ou désirables entre un matériau et le milieu vivant.

**Réactions de l'organisme à la présence des produits de corrosion :** Les effets des produits de corrosion sur l'organisme peuvent être divisés en quatre catégories : les allergies, la cytotoxicité, la mutagénicité et le potentiel cancérigène. Une des solutions envisageables face au relargage nocif d'éléments métalliques consiste donc à modifier la surface de l'acier, sans affecter ses propriétés de composition qui lui confèrent ses caractéristiques mécaniques [31].

Les modifications de surface, incluant les divers traitements et recouvrements de l'acier 316 L sont développées dans la deuxième partie de ce chapitre.

### I.1.4.2. Céramiques bioactives –les phosphates calciques

Les céramiques en général se caractérisent par une température de fusion élevée, un comportement fragile et une grande inertie chimique. Elles possèdent d'excellentes propriétés de frottement (état de surface, mouillabilité), et ne sont pas sensibles à la corrosion électrochimique. *Leur principal défaut* est la fragilité qui peut mener à une rupture en service. *La principale propriété des céramiques* en phosphate de calcium, est d'être proches de la phase minérale de l'os. Les phosphates calciques contiennent des ions que l'on trouve couramment dans l'os (Calcium  $\text{Ca}^{2+}$  phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ , magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ , sodium  $\text{Na}^{2+}$ ), et sont caractérisés lors d'un contact direct avec la matière osseuse, par la création d'une liaison biologique avec le matériau [32].

Ces phosphates de calcium présentent plusieurs compositions chimiques et des structures cristallines très variées. L'hydroxyapatite et le phosphate tri-calcique appartiennent à la famille des ortho-phosphates qui sont regroupés dans le Tableau I.4. qui donne également leur rapport atomique Ca/P. Il est intéressant de noter que la composition de l'hydroxyapatite peut varier dans un domaine dont le rapport atomique Ca/P se situe entre 1,5 et 1,67.

Symbole	Formule	Nom	Ca/P
MCPD	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	Phosphate monocalcique monohydraté	0,5
MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Phosphate monocalcique anhydre	0,5
DCPD	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	Phosphate dicalcique dihydraté	1
DCPA	$\text{CaHPO}_4$	Phosphate dicalcique anhydre	1
PPC	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Pyrophosphate de calcium	1
OCPa	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$	Phosphate octocalcique apatitique	1,33
OCPam	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	Phosphate octocalcique amorphe	1,33
TCPa	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	Phosphate tricalcique apatitique	1,5
TCPam	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	Phosphate tricalcique amorphe	1,5
TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Phosphate tricalcique	1,5
HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxyapatite phosphocalcique	1,67
HAPa	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}$	Hydroxyapatite phosphocalcique amorphe	1,67
OXA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Oxyapatite	1,67
TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Phosphate tétracalcique	2

Tableau I.4. Famille des phosphates calciques [33].

#### I.1.4.2.a. Phosphate Tricalcique Bêta ( $\beta$ -TCP)

Le  $\beta$ -TCP ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) est caractérisé par un rapport atomique Ca/P de 1,5 et différentes substitutions peuvent être observées. Tout comme l'HAp, les substitutions modifient les propriétés de dissolution. Le  $\beta$ -TCP pur est plus soluble que l'HAp pure. Il est généralement admis qu'il est plus dégradable *in vitro* et *in vivo*. L'HAp ou le  $\beta$ -TCP purs sont difficiles à préparer, les contrôles chimiques de pureté révèlent très souvent la présence d'autres phases minérales.

*In vivo* : Expression latine précisant les conditions d'un processus biologique ou d'une observation dans un organisme vivant

*In vitro* : Expression précisant les conditions d'un processus biologique ou d'une observation dans des conditions artificielles



La principale impureté dans l'HAp est cependant le  $\beta$ -TCP, dans des proportions allant jusqu'à 10 %. Certains matériaux sont par contre volontairement constitués de HAp et de  $\beta$ -TCP, il s'agit de céramiques bi phasiques « BCP ». Le TCP peut se trouver, sous forme rhomboédrique (forme bêta) ou monoclinique (forme alpha). Le phosphate tricalcique est plus rapidement résorbé par les tissus. Le problème rencontré avec cette céramique est sa relative faible contrainte à la rupture, en particulier lorsque les processus de résorption sont enclenchés [34].

#### **I.1.4.2.b. L'Hydroxyapatite (HAp)**

L'hydroxyapatite a une excellente affinité avec les tissus, son avantage principal est de créer de fortes liaisons chimiques avec l'os. Chimiquement, ce phosphate de calcium est le plus proche parent des cristaux d'apatites biologiques. Cependant, le rapport atomique Ca/P (1,67) est moins élevé que celui d'une poudre d'os, de dentine ou d'émail dentaire. L'hydroxyapatite présente d'importantes propriétés d'adsorption en surface (notamment l'eau) qui sont liées à la présence et à l'échange en surface d'ions hydroxyles et ortho phosphates.

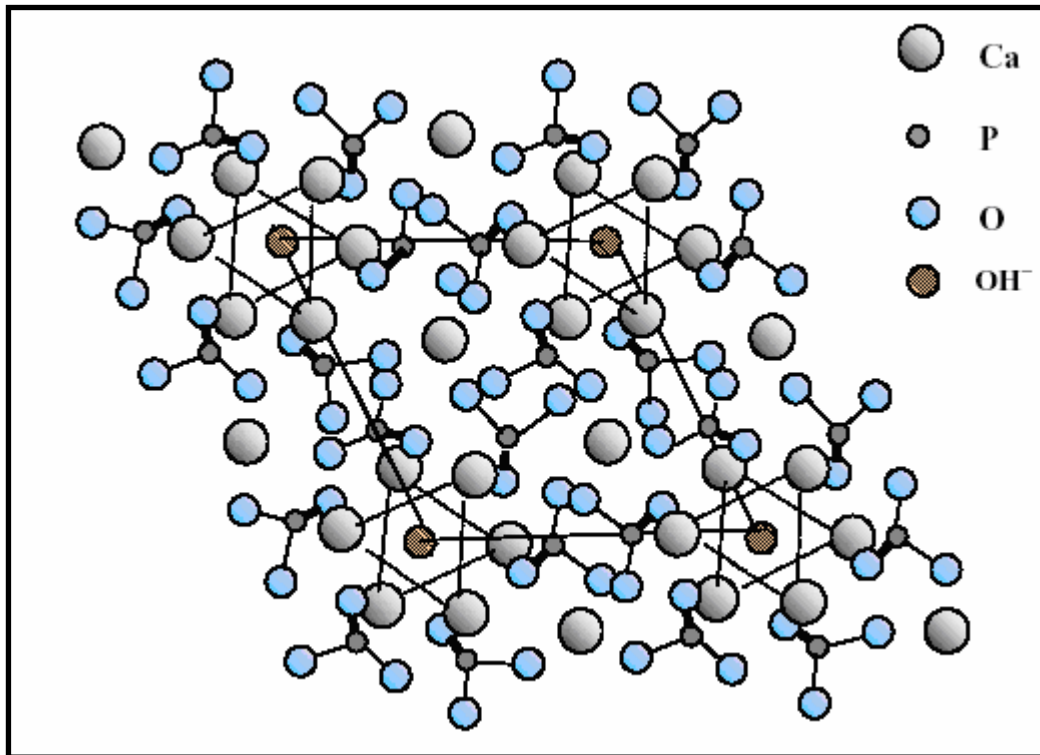
L'HAp biologique n'a pas la structure idéale de l'HAp synthétique, elle est sous-stoechiométrique (rapport Ca/P élevé), mal cristallisée et carbonatée et présente de nombreuses substitutions ioniques. La moitié des carbonates est en fait adsorbée en surface des cristaux, l'autre moitié est incorporée dans la structure. Parmi les biomatériaux en phosphate de calcium, l'HAp pure est le moins soluble. La cinétique de la résorption de l'hydroxyapatite par un dopage en éléments métalliques a été réalisée, notamment avec le zinc et le manganèse [35].

**Propriétés physicochimiques de l'hydroxyapatite :** un matériau dense n'a pas les mêmes propriétés mécaniques qu'un matériau poreux, or le matériau acquiert sa porosité au cours de ces étapes de chauffage. Il existe deux types de porosité dans un échantillon :

- La microporosité (diamètre des pores de moins de 10  $\mu\text{m}$ ), due aux espaces qui existent entre les cristaux du biomatériau, les hautes pressions et les hautes températures diminuent fortement cette microporosité. Elle permet le déplacement des fluides biologiques dans la céramique.
- La macroporosité (diamètre des pores compris entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ ) permet la colonisation des cellules et du tissu vivant [36].

La composition chimique, la cristallinité et la morphologie de l'hydroxyapatite dépendent fortement du processus de synthèse. Durant le traitement thermique, la croissance cristalline est prononcée. Le produit final de la synthèse d'hydroxyapatite dépend du rapport Ca/P, de la température de traitement et du pH.

**Propriétés structurales de l'hydroxyapatite :** vu l'importance de la structure dans beaucoup de domaines, plusieurs études ont été effectuées et ont mis en évidence la structure de l'hydroxyapatite synthétique (Fig. I.8).



**Figure I.8. Représentation schématique de la structure cristallographique de l'hydroxyapatite pure :** Projection dans le plan de base (001) de la cellule élémentaire de l'hydroxyapatite [37].

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAp) de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  appartient à la famille cristallographique des apatites de formule générale  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$ , composés isomorphes possédant la même structure hexagonale. Me représente généralement un cation divalent,  $\text{XO}_4$  un groupement anionique trivalent et Y un anion ou un groupement ionique monovalent.

L'hydroxyapatite cristallise dans une structure hexagonale du groupe spatial P63/m.

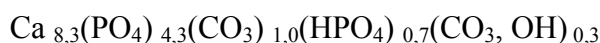
Les paramètres du réseau cristallin sont  $a=b=9,418 (\pm 0,003) \text{ \AA}$ ,  $c=6,883 (\pm 0,003) \text{ \AA}$ .

Le squelette de l'apatite est formé par deux couches horizontales de tétraèdres  $\text{PO}_4$ , situés à  $z=1/4$  et  $z=3/4$ , ayant 2 atomes d'oxygène dans le plan horizontal et les 2 autres situés sur une parallèle à l'axe  $c$ . Perpendiculairement à ces 2 couches, deux types de tunnels apparaissent:

- Le premier type correspond à l'axe ternaire de la structure, ce type de tunnels existe sur chaque cellule élémentaire et chaque tunnel contient deux atomes de calcium.
- Le deuxième type correspond à l'axe de symétrie hélicoïdal d'ordre 6 situé aux sommets de la maille élémentaire, les parois de ce tunnel sont constituées d'atomes d'oxygène ou de calcium et contiennent aussi les groupes  $\text{OH}^-$  [37].

### Substitutions dans la structure apatitique

Une des manières d'améliorer le comportement bioactif de l'HAp pourrait être d'élaborer des apatites substituées, dont la composition chimique et la structure cristalline sont proches de celles de la phase minérale de l'os. Une formule chimique de cette phase a été proposée à partir d'analyses structurales et chimiques de l'os périostique animal (comparable à l'os cortical) [38]:



La capacité de la structure apatitique à accueillir un grand nombre d'ions différents dans chaque site de son réseau permet d'envisager des matériaux pour de nombreuses applications dans des domaines variés. Si l'on considère l'hydroxyapatite phosphocalcique, chaque groupement ionique peut être remplacé en substitution par un autre groupement ionique de même valence ou de valence différente. Les exemples de substitutions présentées dans le Tab. I.5 sont en rapport avec les éléments présents dans la phase minérale de l'os. L'introduction de tels ions est donc susceptible d'influencer la réponse biologique du matériau.

Substitutions	Formules chimiques	Notations
<b>Site Ca<sup>2+</sup></b>		
Zn <sup>2+</sup>	$\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Zn-HAp
<b>Site B (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)</b>		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$	CHAp-B
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$	
<b>Site A (OH<sup>-</sup>)</b>		
F <sup>-</sup>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{F}_{2x}$	FHAp
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x$	CHAp-A
<b>Mixte AB</b>	$\text{Ca}_{10-x+u}\square_{x-u}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x+2u-2y}(\text{CO}_3)_y\square_{x-2u+y}$	CHAp-AB

Tableau I.5. Quelques exemples de substitutions dans la structure apatitique [39].

D'une manière générale, l'introduction de nouveaux groupements ioniques dans la structure apatitique engendre une baisse de la cristallinité, et une augmentation de la solubilité.

Les ions carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) autorisent deux types de substitutions distinctes au sein de la structure apatitique. Elles sont dites de type B lorsque les ions phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) sont substitués et de type A lorsque ce sont les ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>). La substitution sur les deux sites engendre des apatites carbonatées mixtes de type AB. La limite d'incorporation des groupements carbonate dans les CHAp de type A est de 5,7% en masse de CO<sub>3</sub> (x = 1 mol) et 14,6% en masse (x = 2 mol) dans les CHAp de type B. Si l'apatite carbonatée de type A garde la structure de l'HAp quelle que soit la teneur en carbonate, l'apatite carbonatée de type A change de structure

crystalline lorsque  $x$  est supérieur à 0,9. La structure et la composition chimique des apatites carbonatées tendent vers celles de l'apatite biologique. Les effets de cette substitution ne sont pas complètement connus bien que plusieurs études *in vitro* aient démontré que les carbonates augmentaient la solubilité et la bioactivité de HAp. Selon Merry [39], la taille des grains influence la bioactivité *in vitro* des CHAp. Cet auteur montre que le temps requis pour former une couche d'os faiblement cristallisée à la surface des apatites carbonatées (taille des grains 2-3  $\mu\text{m}$ ) est de deux jours alors que 21 jours sont nécessaires pour le même résultat avec HAp stoechiométrique (taille des grains 5-6  $\mu\text{m}$ ). La présence de carbonates accélère la formation de la couche apatitique. Les premiers résultats de l'étude *in vivo* menée par Landi [39] montrent une bonne biocompatibilité et une bonne ostéointégration des implants HAp carbonatée de type B avec de meilleures propriétés ostéoconductrices et une biorésorption plus rapide comparée à l'hydroxyapatite stœchiométrique. Plus le matériau est carbonaté, plus le taux de repousse osseuse est important.

**Propriétés biologiques :** les céramiques en phosphate de calcium (HAp,  $\beta$ -TCP) peuvent être biodégradées à des degrés divers. Cette propriété doit être prise en compte pour choisir le produit et sa présentation pour une application définie (poudre, granules ou bloc, dense ou microporeux, calciné ou fritté). Le matériau le moins résorbable est à proscrire pour une implantation osseuse qui nécessite un remodelage osseux. Réciproquement, le matériau le plus résorbable ne conviendra pas lorsqu'il est nécessaire d'avoir une stabilité à long terme et le maintien des propriétés de structure initiale.

**Propriétés mécaniques :** l'étude des céramiques, fait appelle à la mécanique linéaire élastique de la rupture. L'optimisation des biomatériaux fait appel à une augmentation de la ténacité et à la réduction de la taille des défauts d'élaboration. La ténacité s'améliorera si un renfort est ajouté dans l'HAp. On parle alors de matériaux composites. La résistance mécanique de l'HAp dépend fortement de la température de frittage [40]. Le Tableau I.6. permet de comparer les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite à celles de l'os cortical. Il semble possible d'obtenir des implants synthétiques denses dont les propriétés mécaniques soient meilleures que celles de l'os cortical. Les blocs d'HAp (denses) peuvent donc remplir aussi bien une fonction de remplissage qu'une fonction mécanique, mais ils ne sont pas ostéo-conducteurs.

Matériaux	Ténacité (MPa $\sqrt{\text{m}}$ )	Module d'Young (GPa)	flexion (MPa)	Compression (MPa)
HAp dense	0,8-1,2	87,8-112	50-196	509-917
Os cortical		3-25	50-150	88-180

Tableau I.6. Récapitulatif des propriétés mécaniques de HAp et de l'os cortical [41].

### I.1.4.2.c. Application de HAp

Les principales applications de l'HAp concernent évidemment le domaine biomédical. Grâce à ses propriétés exceptionnelles du point de vu biocompatibilité, son premier domaine d'application est celui des substituts osseux que ce soit sous forme de poudres (comblement osseux), de pièce de forme, ou de dépôts (Tab. I.7) [42, 43]. Des études cliniques à moyen terme (2 ans), dont celles de Tonino [44], réalisées sur des patients ont montré l'efficacité de prothèses de hanche revêtues d'HAp avec un taux inférieur à 4% de patients souffrant encore de douleur dans la cuisse. La surface de contact direct entre l'os et l'implant monte 66% de la surface totale de la prothèse revêtue contre un maximum de 5% en l'absence de ce revêtement [45].

Biocéramique	Fonction
<b>HAp</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Revêtements pour liaison chimiques et recouvrement de prothèses métalliques</li> <li>• Implants dentaires</li> <li>• Application O.R.L : osselets</li> <li>• Reconstruction maxillo-faciale</li> </ul>
<b>B-TCP</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comblement temporaire</li> </ul>

Tableau I.7. Quelques utilisations de HAp et du  $\beta$ -TCP dans le domaine de la médecine [46].

La figure I.9 (a) ci dessous représente un clou-plaque pour traitement des fractures du col du fémur, il comporte un revêtement de surface (e) au voisinage d'une fracture (k) ;

La figure I.9 (b) ci dessous représente un clou (q) pour ostéosynthèse avec revêtement de surface, il comporte un revêtement de surface (e) au voisinage d'une fracture (k) de l'os (o).

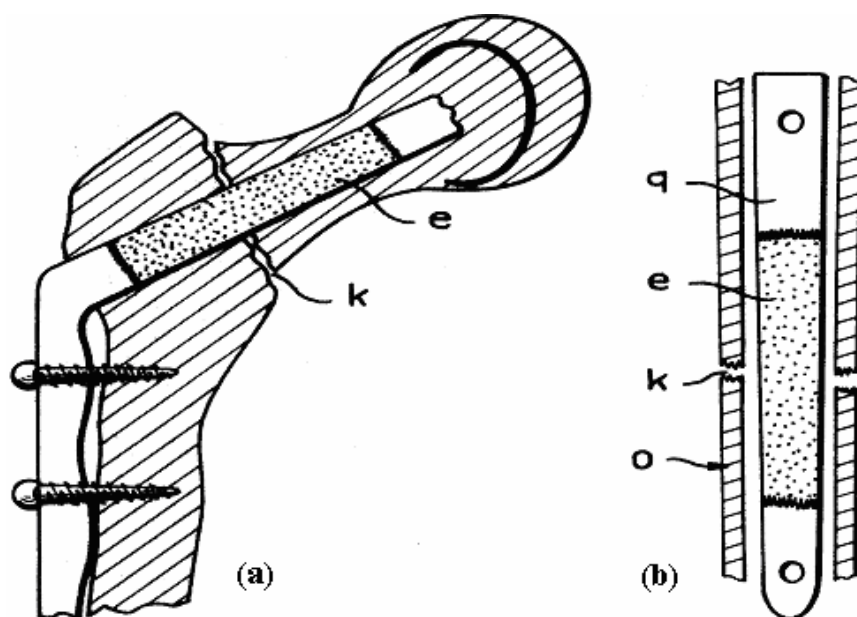
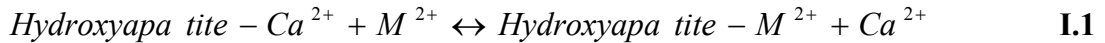


Figure I.9. Matériel d'ostéosynthèse à face de contact osseux recouverte par un revêtement [47].

Nous retrouvons aussi l'HAp dans d'autres applications :

La structure cristalline de l'HAp offre la possibilité d'échanger les ions  $Ca^{2+}$  avec d'autres cations en solution. De nombreuses études ont été menées sur la fixation sur l'HAp d'ions de métaux lourds tels que  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , présents en solution aqueuse [48 -50] ou dans les sols contaminés [51-53]. Le principe de l'échange d'ion est le suivant :



L'HAp synthétique est également utilisée couramment comme phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D3 et ses composés dérivés [54] et les protéines dont l'adsorption sur l'HAp met en jeu des interactions entre, d'un coté, les résidus carboxyliques et les résidus basiques à la surface des protéines avec, de l'autre coté, respectivement les ions  $Ca^{2+}$  et les ions  $PO_4^{3-}$  de l'hydroxyapatite [55, 56]. Les apatites sont aussi utilisées comme additifs potentiels pour le traitement des sols pollués [57, 58]. Actuellement l'HAp trouve aussi des applications dans la synthèse organique comme catalyseur, elle sert aussi comme précurseur de différents engrais [59].

### **I.1.5. Méthodes de synthèse de HAp**

En raison des nombreuses applications de l'hydroxyapatite, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre. En fonction de la méthode, on obtient des matériaux de morphologies, stoechiométries et degrés de cristallinité variés. Les synthèses de l'HAp s'opèrent soit par voie sèche où les précurseurs sont mélangés à l'état solide, soit en milieu humide en utilisant des réactifs en solution. Les réactions à l'état solide donnent usuellement des produits stoechiométriques, bien cristallisés, mais exigent des températures relativement importantes. Le Tableau I.8 ci-dessous, résume les différentes méthodes de synthèse de l'HAp [60].

La synthèse chimique par voie humide est la méthode la plus utilisée. Cependant, cette méthode a quelques inconvénients, principalement la difficulté de maintenir le pH au dessus de 9, pour éviter la formation d'HAp déficiente en calcium qui se transforme facilement en phosphate tricalcique lors du frittage.

La méthode de synthèse de l'HAp par voie humide fait appel à la précipitation à partir de solutions aqueuses ou à l'hydrolyse d'un phosphate de calcium. Généralement, elle permet d'obtenir de fines particules (poudres) et une grande surface spécifique. Cependant, l'HAp obtenue par ce processus de synthèse n'est pas toujours stoechiométrique et a une basse cristallinité dont le degré dépend d'ailleurs de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et le temps de vieillissement des solutions ainsi que la nature et la concentration des réactifs mis

en jeu. Parmi les techniques les plus utilisées, on peut citer la synthèse hydrothermale, la méthode sol gel, la pyrolyse, et la précipitation.

Procédé	Réactifs	Références
<b>Hydrolyse</b>	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Schleede et al. [61]
<b>Synthèse hydrothermale</b>	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{CaO}$	Somiya et al. [62] Hattori et Iwadata [63]
<b>Réaction à l'état solide</b>	Os de bovins	Webster et al. [64]
<b>Sol gel</b>	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{P}_2\text{O}_5$	Kojima et al. [65] Haddow et al. [66] Kordas et Trapalis [67] Feng et al. [68] Weng et Baptista [69] Fathi et Hanifi [70] Kim et Kumta [71]
<b>Pyrolyse</b>	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{HNO}_3$	Tiselius et al. [72]
<b>Méthodes humides</b>	$\text{CaCl}_2$ et $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO}$ et $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Jarcho et al. [73] Tagai et Aoki [74] De Groot [75] Nakaso et Nakahara [76]

Tableau I.8. Principales méthodes de synthèse de l'HAp, d'après Ben-Nissan et al [60].

Permettant un mélange homogène de phosphore et de calcium et un contrôle strict des paramètres, la technique sol gel est la méthode élective pour la préparation de poudre hautement pure [77]. La technique sol gel offre un certain nombre d'avantages par rapport aux autres méthodes, y compris un contrôle chimique et une microstructure précise et la capacité à produire une céramique amorphe et cristalline et de conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée. En plus de la facilité du procédé en utilisant des températures relativement basses, ce qui rend ce procédé particulièrement attractif pour une activité industrielle et commerciale.

### I.1.5.1. Réactions sol gel

Le terme *sol gel* correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

#### I.1.5.1.a. Principe de base du procédé sol gel

Une solution à base de précurseurs organo-métalliques en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques, le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie "douce". La méthode *sol gel* permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). La synthèse d'un *sol* se fait classiquement à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates « alcoxydes » de formule  $M(OR)_n$  où M est un métalloïde comme le Si ou un métal (par exemple Ti ou Zr) et R un groupe organique alkyle ( $C_nH_{2n+1}$ ).

I.1.5.1.b. Principaux états du système lors de la transition sol gel (schématisé sur la Fig. I.10)

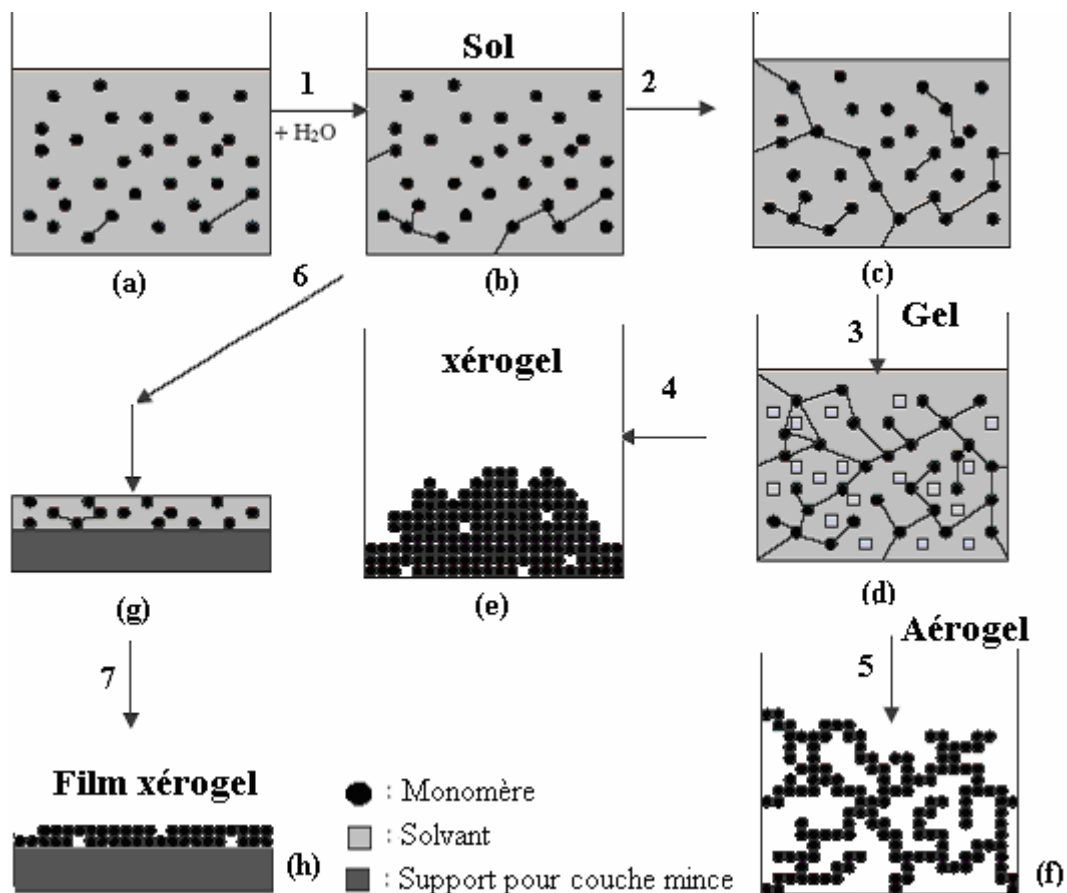


Figure I.10. Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel.



Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés (a) : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant.

L'adjonction d'eau (1) entraîne l'hydrolyse et les réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b).

La viscosité de la solution (2) augmente jusqu'à l'obtention d'un gel (c). Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change. Le maillage du gel reste très lâche juste après le point de gel.

Puis le gel vieillit (3), par greffages successifs, son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement.

Le gel peut être séché dans des conditions douces (4). Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (e) (formation des verres et céramiques denses).

Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel (f).

Au niveau de l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface (6 et 7) pour former des films de xérogel en couches minces (par exemples les techniques de spin ou dip coating) (h).

#### **I.1.5.1.c. Paramètres influençant la vitesse de réaction**

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de condensation, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres :

➤ La température : plus elle est élevée, plus les réactions sol gel sont rapides (lors de la préparation du sol, et pendant le vieillissement).

➤ Le type et la concentration en alcoxyde : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

➤ Le solvant : les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction.

➤ Le pH du sol (choix du catalyseur) : au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction.

### I.1.5.1.d. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.

La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

#### L'hydrolyse

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupes OR s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre. L'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique.

Dans le cas de la catalyse acide, un groupe alcoxyde est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend plus électrophile. La protonation augmente ainsi le caractère nucléofuge du groupe partant.

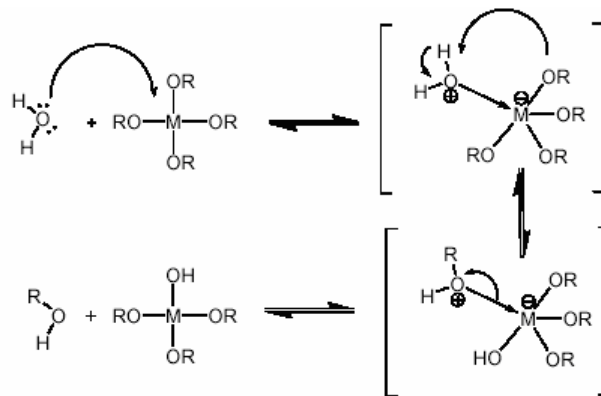


Figure I.11. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  (milieu neutre).

#### La condensation

Le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont « métalloxane » (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

L'alcoxolation (Fig. I.12): Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé.

L'oxolation (Fig. I.13) : ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le groupe partant est une molécule d'eau (Figure 12). Les groupes -OH entraînent au cours de la condensation, la création des ponts métalloxane M-O-M caractéristiques des squelettes de matériaux organiques sol gel.

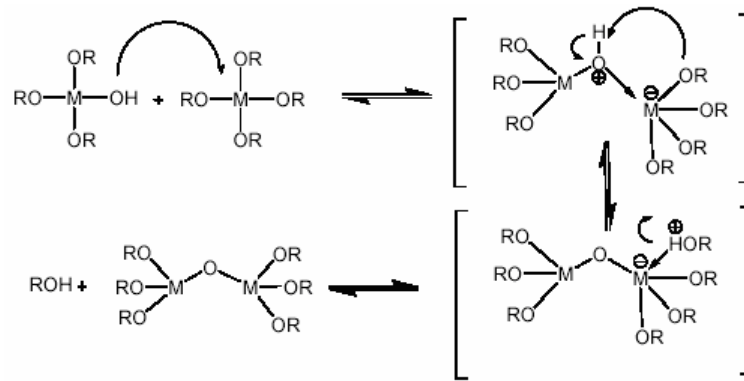


Figure I.12. Mécanisme d'alcoxylation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$ .

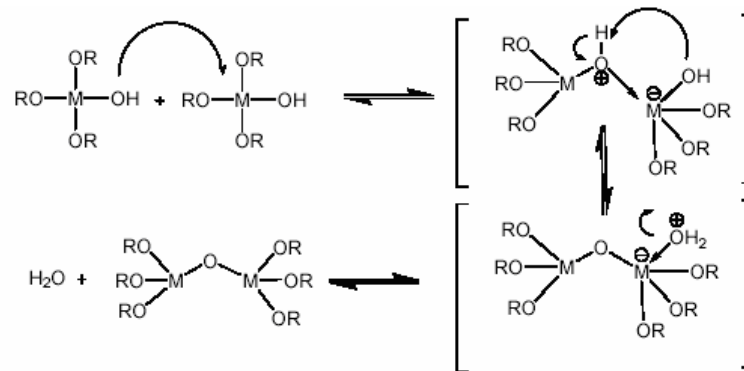


Figure I.13. Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$ .

Cette condensation se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements OH ou OR au profit des pontages métal-oxygène-métal et conduit à une structure tridimensionnelle comportant encore des groupements hydroxyles terminaux.

#### I.1.5.1.e. Transition sol gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie: c'est le point de transition sol gel.

#### I.1.5.1.f. Vieillessement des gels

Lorsqu'on laisse vieillir un gel, du liquide apparaît et le gel occupe moins de volume. Au moment de la transition sol-gel, le gel contient encore des groupes M-OH voisins qui peuvent condenser entre eux.

#### I.1.5.1.g. Influence du séchage

Pour appliquer une couche protectrice sous forme d'un xérogel sur la surface d'un matériau, on extrait le solvant de la solution par un séchage [78].

## Partie Deux

### I.2. Stratégie

L'étude des réactions qui se produisent à l'interface implant/tissu receveur, est l'objet de nombreux efforts de recherche. Actuellement de nombreux implants continuent de poser des problèmes de stabilité interfaciale avec les tissus environnants, de disparités biomécaniques, de production de débris d'usures et de maintien d'une vascularisation satisfaisante [79]. Ces problèmes peuvent provoquer des rejets de l'implant par l'organisme, des fractures et des pertes d'os notamment. De plus, ces problèmes s'aggravent au fur et à mesure que le patient receveur vieillit.

Afin de réduire tous ces problèmes, l'optimisation des biomatériaux passe par des traitements de surface de plus en plus spécifiques. Les principaux buts sont d'accroître la biocompatibilité (donc l'acceptation tissulaire), d'augmenter la résistance à l'usure, à la corrosion, à la fatigue, de prévenir l'infection et de favoriser l'intégration et la tenue en service des biomatériaux [80].

Ces raisons ont conduit à une solution astucieuse, celle du recouvrement des implants métalliques par des matériaux biocompatibles. L'utilisation de revêtements apatitiques favorise l'intégration de la prothèse, en assurant la liaison entre l'implant et le milieu biologique et en favorisant la reconstruction osseuse.

Actuellement, les revêtements sont souvent en hydroxyapatite. Toutefois, ces revêtements se fixent mal aux prothèses et la soudure avec l'os s'établit lentement d'où la nécessité d'évaluer leur force d'adhésion au substrat.

Différentes techniques sont utilisées pour réaliser ces recouvrements, la tendance actuelle est de réaliser des revêtements de plus en plus fins (quelques dizaines de micromètres), le substrat conférant les propriétés mécaniques générales de l'ensemble. Chacune de ces techniques cherche à améliorer l'intégration de l'implant. Quoiqu'il en soit, les propriétés mécaniques du substrat ne doivent pas être affectées et le dépôt doit présenter une très bonne adhérence sur le métal.

Au cours de ce travail, la méthode de recouvrement des prothèses utilisée est le procédé de déposition sol gel par dip coating, la composition et la structure de ces revêtements sont étudiées, leur propriété d'adhérence est également étudiée.

## **I.2.1. Modifications de surface des implants métalliques**

### **I.2.1.1. Introduction**

Les propriétés de surface conditionnent en grande partie le succès ou l'échec d'une implantation, l'approche consiste donc à modifier la surface même du matériau. Ainsi ses propriétés mécaniques restent inchangées et seules ses interactions avec le milieu vivant sont influencées. Les traitements de surface peuvent être définis comme des modifications de la composition chimique de surface, combinées ou non à des modifications de rugosité et de topographie. Les recouvrements de surface consistent, quant à eux, en un dépôt de couches minces sur un substrat. Ces couches minces peuvent jouer un rôle passif de barrières imperméables, qui empêchent aussi bien les ions métalliques d'être relargués dans l'organisme, que les éléments véhiculés par le sang de diffuser au sein du matériau. Il est aussi possible d'associer un traitement capable d'optimiser les propriétés de surface en vue d'un recouvrement postérieur.

### **I.2.1.2. Traitements de surface**

#### **I.2.1.2.a. Objectifs des traitements de surface**

Si aucun recouvrement n'est prévu après les traitements de surface, ces derniers ont alors pour objectif d'améliorer la biocompatibilité des dispositifs en modifiant les caractéristiques de leur oxyde de surface (épaisseur, composition,...) [81]. Il s'agit alors d'augmenter la résistance à la corrosion [82, 83], souvent par des techniques d'oxydation de surface [84].

**1-** Après usinage, la surface de l'acier inoxydable présente de nombreuses impuretés nuisibles à la qualité de la surface. Ces dernières, principalement carbonées, modifient les tensions de surface de l'acier et leur présence détériore les propriétés d'adhésion.

**2-** De nombreuses aspérités sont présentes à la surface du métal, entraînant une rugosité importante et une topographie irrégulière. Or, pour obtenir le film le plus uniforme possible et maximiser les propriétés d'adhésion film métal, la rugosité de la surface doit être petite par rapport à l'épaisseur du film. De plus, la rugosité du film, de par sa faible épaisseur (de l'ordre du micron), est en partie déterminée par la rugosité du substrat métallique.

**3-** L'oxyde de surface peut être considéré comme une interface critique entre le film et le métal. Les propriétés d'adhésion film métal sont en effet sensibles aux modifications de structure et de composition de cet oxyde. De plus, un oxyde est un matériau de type céramique présentant un comportement fragile sous contraintes.

### **I.2.1.2.b. Traitement de polissage mécanique**

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales, dans des conditions métallographiques standard. La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers sablés (en SiC) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants faible (par l'utilisation de papiers abrasifs à grains de plus en plus fins) et en présence d'eau, après cette étapes la pièce a presque un aspect miroir. La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des tapis de feutre en rotation, sur lesquels des pâtes diamantées de granulométrie décroissante (jusqu'à 0.1  $\mu\text{m}$ ) ont été déposées. Une fois ce polissage terminé la pièce est un vrai miroir. Le résultat de ce traitement complet est une diminution de la rugosité de la surface et son enrichissement en oxydes de fer et de chrome. Cependant, l'action mécanique de frottement par des abrasifs provoque non seulement des phénomènes d'oxydation superficielle, mais aussi des perturbations de la structure cristalline [85].

### **I.2.1.2.c. Traitement d'électropolissage (ou polissage électrochimique)**

L'électropolissage est utilisé pour réduire la rugosité d'une surface métallique et la passiver, tout en la rendant plus homogène. C'est un processus de dissolution anodique normalement utilisé pour enlever une fine couche en surface d'un matériau métallique, grâce à un ensemble de réactions électrochimiques dans un milieu concentré en acide. Le principe consiste à immerger dans une solution (l'électrolyte) deux électrodes métalliques entre lesquelles un courant électrique est appliqué. L'échantillon dont la surface est à électropolir est placé comme anode. Ses inconvénients sont les suivants : il est parfois nécessaire de surdimensionner les échantillons à polir, car la quantité de matériel enlevé pendant le processus peut être importante. Cependant, le principal inconvénient provient du fait que de nombreux paramètres influencent la qualité du produit, tels que la densité de courant, la température de l'électrolyte, la durée du traitement.

### **I.2.1.2.d. Traitements par "voie humide"**

Ils consistent à immerger le métal pour le décontaminer par immersion dans un bain à ultrasons, dans des solutions alcalines et le décaper par une attaque de l'acide [86].

**Traitement par ultrasons :** Le traitement dans un bain à ultrasons consiste à conjuguer l'action de vibrations ultrasoniques à celle de solvants, afin de décontaminer la surface d'une pièce immergée. Le fait d'appliquer sur un liquide des ondes de haute fréquence (jusqu'à 18 kHz) produit par cavitation des bulles de l'ordre du micron, qui grossissent jusqu'à implosion. L'énergie qui avait été emmagasinée dans la bulle est alors libérée et se propage le long de la surface immergée sous forme d'un jet de petites bulles (de l'ordre du dixième de micron). Celui-ci se

déplace à une vitesse d'au moins 400 km.h<sup>-1</sup> et brise ainsi les liaisons entre les contaminants de surface et la surface elle-même. Le fait que des bulles du jet soient de faible dimension leur permet d'atteindre les moindres cavités et défauts de surface. Les contaminants organiques, principalement d'origine humaine, sont enlevés, ainsi que les éventuels débris de polissage mécanique, sans pour cela endommager le matériau. Les solvants utilisés pour l'acier inoxydable 316L sont notamment l'acétone, l'eau déionisée et l'isopropanol.

**Traitement en solution alcaline :** permet d'ôter de la surface divers déchets comme les graisses et les huiles, par des mécanismes de saponification, d'émulsion et de dispersion.

**Traitement en solution acide :** permet d'attaquer la surface dans son intégralité (contaminants organiques, inorganiques et oxyde) et d'exposer ainsi une surface fraîche [87].

### **I.2.1.3. Recouvrements de surface**

#### **I.2.1.3.a. Objectifs des recouvrements de surface**

La fonction première des recouvrements pour les implants est d'établir une barrière protectrice entre le métal et l'environnement biologique, afin d'éliminer tout problème engendré par les phénomènes de corrosion. Ils doivent donc être en mesure de suivre la déformation plastique de l'implant qu'ils recouvrent, tout en conservant une structure cohésive, imperméable aux attaques chimiques de l'environnement biologique. Les recouvrements ont aussi pour objectif de créer des surfaces ayant des caractéristiques spécifiques (hydrophilie, biocompatibilité, conductivité électrique, mouillabilité, ...) : on parle alors de fonctionnalisation de surface. Parmi les très nombreux exemples de réalisation industrielle, il est courant de citer le verre ophtalmique, revêtu de nombreuses couches minces pour les traitements anti-rayure, anti-reflet et anti-choc. Les couches minces connaissent également une forte expansion dans le domaine du biomédical, avec l'utilisation de couches dures pour le revêtement des prothèses de hanche. Dans la section suivante, les différents types de recouvrements possibles pour les plaques métalliques sont présentés de manière comparative.

#### **I.2.1.3.b. Natures des recouvrements et modes de déposition**

Comme les céramiques monolithiques possèdent souvent des propriétés mécaniques médiocres dues à leur comportement fragile dans une grande gamme de température. Deux solutions se présentent : soit préparer une céramique d'HAp massive à laquelle est ajouté des agents de renforcement, soit utiliser la technique du revêtement. Il est préférable de les préparer sous forme de dépôt lorsqu'elles doivent subir et résister à des contraintes mécaniques élevées. Les principales techniques de fabrication de revêtements existantes sont les suivantes :

**(i) Sol gel** : peut entre autre être utilisée pour la formation de couches minces (de quelques micromètres d'épaisseur), cette méthode consiste à recouvrir une pièce (métal, verre) par le liquide colloïdal (sol) puis à faire subir par la suite à l'ensemble substrat dépôt un traitement thermique pour vaporiser ou sécher la phase liquide et pour densifier par calcination ou frittage le dépôt [88], on peut citer parmi ces méthodes, la déposition par dip coating.

**(ii) Electrodeposition** : peut être réalisée à partir d'un électrolyte dans une cellule dans laquelle la cathode est constituée par le substrat. Le dépôt ainsi obtenu à une température donnée est uniforme avec une structure poreuse. La microstructure est constituée d'un enchevêtrement de microcristaux (en forme de plaques) non orientés les uns par rapport aux autres. La vitesse de déposition atteinte avec une telle méthode est relativement faible de l'ordre de 1  $\mu\text{m}/\text{heure}$  [89]. Les avantages de ce revêtement : un coût de réalisation du dépôt qui n'utilise pas la poudre d'hydroxyapatite très onéreuse, un control des paramètres d'électrodeposition qui permettent de contrôler le taux de porosité, l'épaisseur, le taux de cristallinité du dépôt. L'inconvénient de ce revêtement : plusieurs étapes de réalisation qui augmentent le temps d'obtention du dépôt (dans le cas de l'HAp, le dépôt obtenu contient de la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )). C'est pourquoi des traitements supplémentaires seront réalisés pour transformer cette phase en hydroxyapatite.

**(iii) PVD (Physical Vapor Deposition)** : est destinée à l'obtention de couches généralement denses et peu épaisses. Le principe consiste à bombarder par des ions ( $\text{Ar}^+$ ) une cible constituée du matériau que l'on désire déposer, le matériau s'évapore et va se déposer sur le substrat. Cette technologie est très utilisée pour la préparation de dépôts durs (nitrures, carbures, etc.). Elle est toutefois utilisée aussi pour la préparation de dépôt d'HAp sous une variante nommée IBDM (*Ion Beam Dynamic Mixing*), c'est une combinaison de PVD et d'implantation ionique [90]. L'avantage est de promouvoir par cette méthode l'adhésion grâce à la diffusion des espèces à l'interface dépôt/substrat avec une vitesse de déposition médiocre ( $\leq 4 \mu\text{m}/\text{h}$ ).

**(iv) Ablation laser** : permet elle aussi de produire des couches minces. Il est à noter que quelques travaux sur l'HAp ont été publiés [91] : la cible d'hydroxyapatite frittée et dense est bombardée par un faisceau laser (le plus souvent un laser à excimère fonctionnant en mode pulsé). Sous l'effet de l'impact du faisceau laser sur la cible, il y a évaporation de la zone superficielle bombardée par le faisceau laser accompagnée par la formation d'un microplasma dense proche et au dessus de la surface de la cible, dont la composition chimique est celle de la cible. Les atomes se déposent en se recombinaient sur le substrat pour former la structure apatitique présente dans la cible. Cette méthode possède différents avantages comme la conservation de la stoechiométrie du matériau constituant la cible pendant le traitement plasma et aussi la possibilité d'effectuer une croissance épitaxiale sur le substrat. Cependant, le problème



majeur réside dans le fait que la vitesse de croissance se compte en  $\mu\text{m} / \text{h}$ , ce qui est relativement peu élevé comparé aux autres technologies utilisées à l'heure actuelle [92]. Aussi, elle exige des pressions de fonctionnement de l'ordre de  $10^{-5} \text{ Pa}$ , ce qui s'avère onéreux à mettre en oeuvre.

**(v) Projection thermique** : est la méthode la plus utilisée à l'heure actuelle pour la préparation de couches épaisses (cent micromètres et plus). C'est majoritairement la projection par plasma qui représente la technique la plus utilisée. Elle offre deux avantages : la rapidité pour la préparation de dépôt épais et aussi un coût relativement peu élevé comparé aux techniques qui font appel à des vides le plus souvent poussés. Le rapport coût/performance du dépôt se trouve être relativement bas. La technique de déposition des revêtements par plasma est la plus fréquemment utilisée en raison de la forte reproductibilité et de l'efficacité économique du procédé [93]. Cependant, cette méthode a plusieurs inconvénients : de faibles propriétés mécaniques à cause de l'épaisseur relativement élevée, faible adhérence du revêtement au substrat et la déposition à température élevée, ce qui peut causer des problèmes avec l'intégrité de la structure et de la composition de l'HAp. La fixation de l'HAp sur un support se fait à l'aide d'une torche à plasma. Il s'agit d'un appareillage réalisant une température élevée par accélération des particules de gaz rare (argon) dans un champ électrique. L'échauffement est produit par l'accélération du gaz qui est maximale dans le dard de la torche où la température atteint  $12000 \text{ }^\circ\text{C}$ . C'est à ce niveau que l'HAp est projetée et est entraînée sur le support à revêtir [94].

**(vi) Déposition biomimétique** : concernant les dépôts HAp, procédé physico chimique dans lequel le substrat est imprégné dans une solution comprenant des conditions semblables aux conditions physiologiques (SBF) pendant une durée suffisante pour la formation de la couche de phosphate de calcium désirée. Les substrats sont traités avec une solution alcaline afin de générer la modification de la surface, ce qui permet la nucléation des films de phosphate de calcium. Le traitement alcalin du substrat induit la formation de phosphates de calcium et améliore l'adhérence du revêtement. Les avantages de cette méthode sont : un coût moindre par rapport à la torche plasma et élaboration de revêtement pour substrats de géométrie complexe [95].

**(vii) Déposition électrophorétique** : La poudre d'HAp est synthétisée par une méthode chimique par voie humide, elle est broyée en de fines particules de taille de 100 mesh et déposée électrophorétiquement à la surface de l'acier 316 L ( $1 \text{ cm}^2$ ). Elle possède différents avantages tels qu'une déposition uniforme de la céramique à la surface du métal, et pas de transformation de phase durant la déposition du revêtement [96]. Cependant, des études *in vivo* déclarent qu'il y a possibilité de libération d'ions métalliques durant l'exposition continue des revêtements ainsi synthétisés à l'environnement agressif.

### I.2.1.3.c. Dip coating ou « trempage-tirage »

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (Figure I.14). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

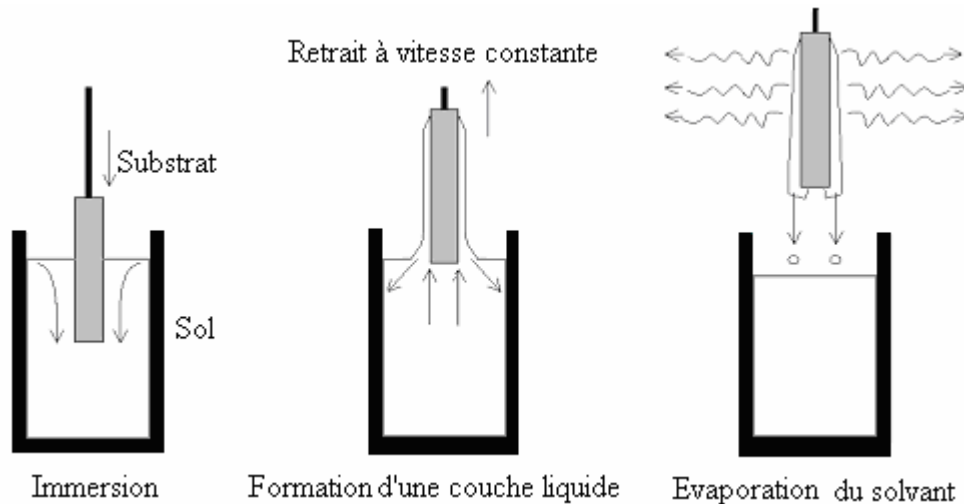


Figure I.14. Dépôt de couches minces par dip-coating.

La Figure I.15. montre les changements structuraux du film déposé par dip coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [97].

L'épaisseur des couches résulte de six forces : la viscosité du sol, la pression, la force de traction la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée ( $h$ ) du film déposé qui est donnée par la relation **I.2** :

$$h = 0,8 \sqrt{\left( \frac{\eta v_0}{\rho g} \right)} \text{ où } \begin{array}{l} \eta \text{ la viscosité du liquide} \\ v_0 \text{ la vitesse de tirage du substrat} \\ \rho \text{ la densité} \\ g \text{ la constante de gravité} \end{array}$$

On réalise le dépôt sur des surfaces par trempages « dip coating ». Plus la vitesse de retrait est élevée, plus l'épaisseur de la couche est importante. Industriellement pour de grandes surfaces planes, il est possible d'opérer le dip coating en continu par le procédé du coil coating (aussi appelé roll coating). Lors du dépôt sur un substrat, l'évaporation du solvant est un élément important. En effet juste après le dépôt et avant le traitement thermique une grande partie du solvant s'est évaporée. L'étape de séchage doit être conduite très lentement (augmentation

progressive de la température et de l'atmosphère confinée) de manière à ce que le réseau s'accommode peu à peu aux contraintes induites par les forces capillaires lorsque l'interface liquide vapeur progresse à l'intérieur des pores du gel, par suite la structure peut s'effondrer entraînant ainsi la fissuration [98, 99].

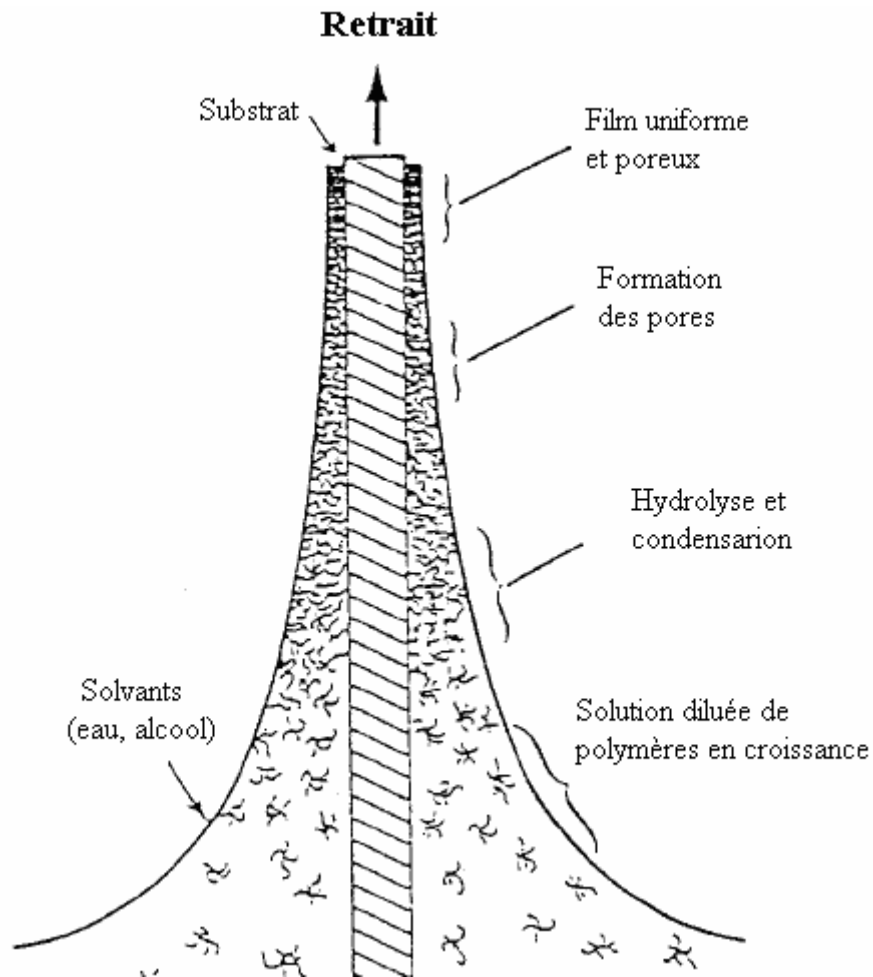


Figure I.15. Schéma de la formation de la couche par la méthode du dip coating.

#### I.2.1.3.d. Spin coating (centrifugation)

Cette méthode consiste à centrifuger une solution, déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, pour des investissements modérés.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la Figure I.16.

- 1) le dépôt de la solution.
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.

4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film.

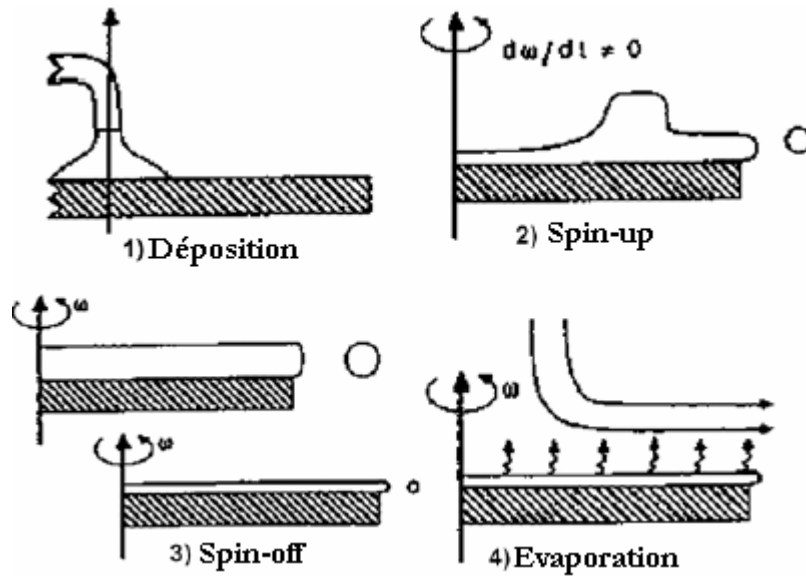


Figure I.16. Les quatre étapes du dépôt de couches minces par centrifugation ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat).

#### I.2.1.3.e. Spray coating

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose. Cette technique est intéressante pour recouvrir des objets à surfaces complexes, cependant son utilisation est plus difficile à mettre en oeuvre pour des grandes surfaces [78].

#### I.2.1.4. Avantage des revêtements sol gel

La pulvérisation plasma, la déposition électrophorétique et la déposition électrochimique ainsi que l'implantation par ions sont des méthodes limitées, car les forces de liaison des revêtements obtenus sont faibles, en plus de la transformation des phases du matériau revêtu et le coût élevé de l'équipement. Parmi les méthodes conventionnelles de déposition directe de revêtement à partir des phases liquides et gazeuses, les plus importantes sont les méthodes de déposition chimiques de la vapeur et la méthode organométallique sol gel.

L'un des avantages les plus importants de la méthode sol gel est la possibilité d'utilisation d'opérations de revêtements simples tels que : immersion de l'objet dans une solution suivi par un séchage. La procédure sol gel nécessite relativement une basse température et moins d'équipement par rapport à la méthode de déposition chimique de la vapeur, alors, elle est considérablement moins coûteuse. Peut être que le plus important des avantages de la méthode sol gel est la possibilité de contrôle de la microstructure des films revêtements.

### I.2.1.5. Optimisation des paramètres de déposition et de calcination des revêtements HAp

A partir de la synthèse bibliographique des différents travaux publiés sur les dépôts d'hydroxyapatite, réalisés selon les protocoles et dans des conditions expérimentales bien déterminés, résumés dans le Tab. I.9. nous avons essayé d'établir les conditions opératoires à suivre durant notre travail, tout en considérant l'impact économique.

Publications	Vitesse de déposition (mm/min)	Traitement thermique	
		Température (°C)	Durée (min)
Balamurugan et al. [100]	10	300, 600 et 900	60
Cheng et al. [101]	30	600	15
Weng et Baptista [69]	40	500 750	10 et 60 30
Ak Azem et al. [102]	50	500	60
Weng et al. [103]	80	600	15

**Tableau I.9. Quelques travaux réalisés sur la synthèse des revêtements d'hydroxyapatite.**

➤ L'épaisseur des revêtements est évaluée en ajustant les paramètres de déposition, tels que la vitesse et le nombre de couches. La déposition d'un nombre important de couches, avec une très grande vitesse, conduit à la formation de revêtements épais, ce qui engendre après traitement thermique une contraction du volume du revêtement, donnant naissance à un domaine de tension dans la structure du dépôt, par conséquent il y aura endommagement de sa structure, par formation de microfissures à la surface.

Alors la vitesse de déposition, la température, le temps et le pas de calcination sont des facteurs très important qu'il va falloir optimiser. Il est dans ce cas souhaitable d'effectuer un traitement thermique spécifique.

➤ Les résultats DRX indiquent qu'une calcination des revêtements HAp à 900°C, catalyse sa décomposition en phosphate tricalcique avec apparition d'oxydes métalliques qui résultent de l'oxydation du métal et sa diffusion à la surface du revêtement, alors, les propriétés et la performance des revêtements sont défavorablement affectées, c'est pourquoi il est préférable de calciner à des températures bien inférieures à 900°C.

Compte tenu des constatations tirées de cette synthèse bibliographique, nous avons établi un plan de travail en se basant sur la variation de la vitesse de déposition, le processus et les conditions de calcination des différentes couches, tout en maintenant les autres paramètres fixes (temps d'immersion, nombre de couches et vitesse de chauffe).

## I.2.2. Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques des couches minces

Les couches minces sont des couches de matière de très faibles épaisseurs, de quelques dizaines de microns. La caractérisation mécanique d'un matériau est encore plus difficile lorsque celui-ci se présente sous la forme d'une couche mince : il faut alors avoir recours à des moyens de mesures spécifiques qui, bien souvent, ne génèrent pas une sollicitation mécanique simple de la matière, comme le font les essais de traction ou de compression pour les matériaux à l'état massif. C'est le cas de l'essai de nanoindentation qui a été développé, en grande partie, pour répondre au besoin de caractérisation mécanique des couches minces, et qui est utilisé de plus en plus couramment.

L'adhérence caractérise la résistance à la séparation de deux corps et se mesure également par des essais mécaniques. Elle découle des forces d'interactions à l'interface des deux matériaux, regroupées sous le terme d'adhésion. Une couche mince, peu adhérente, est susceptible de se détacher de son substrat et de provoquer l'avarie du système qu'elle compose. Le choix d'un essai d'adhérence dépend des matériaux mis en jeu, de l'épaisseur du revêtement et bien souvent, de l'utilisation future de l'assemblage qui détermine la nature des contraintes auxquelles l'interface sera soumise.

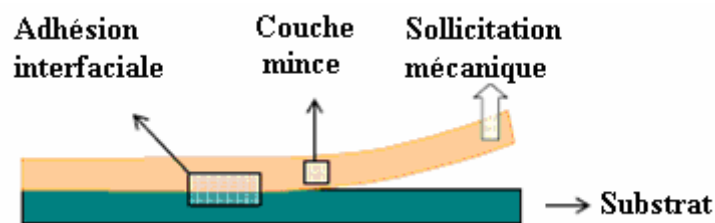


Figure I.17. Schéma du concept d'adhérence.

L'adhésion désigne l'ensemble des interactions présentes à l'interface qui créent l'adhérence. On peut distinguer, les liaisons intermoléculaires qui peuvent être de type Van der Waals ou de type liaison hydrogène. Lors d'un essai d'adhérence, la force mesurée provient de la rupture des liaisons interfaciales par propagation d'une fissure qui produit le plus souvent une déformation irréversible importante des matériaux (Fig. I.17). Les essais, permettant de calculer une énergie d'adhérence indépendante de la géométrie de l'essai sont dits essais de mécanique linéaire de la rupture. Les principaux tests d'adhérence appliqués aux couches de revêtement [104] : le test de rayure, le test d'indentation Vickers, le test de flexion quatre points et le test de nanoindentation (voir Annexe II).

Dans le but d'améliorer l'adhésion des revêtements HAp au substrat, des films d'oxyde céramique, et composite qui représentent une biocompatibilité et résistance à l'usure supérieures à celle du substrat métallique, sont déposés comme sous couches d'accrochage de l'HAp.

**Sous couche de titane  $\text{TiO}_2$  :** la déposition des films de dioxyde de titane sur les implants métalliques est d'un grand intérêt dans le domaine biomédical, du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques et ostéoconductrices. Selon Balamurugan et al. [105] ces revêtements représentent une bonne résistance à la corrosion, en plus d'être biocompatibles avec l'acier.

**Sous couche de silice  $\text{SiO}_2$  :** D'après Galliano et al. [106] ces revêtements permettent de réduire fortement l'attaque corrosive de l'acier et la diffusion du fer à la surface de l'échantillon. Ainsi, ils peuvent être un moyen intéressant pour améliorer la performance des prothèses métalliques. En outre, les systèmes sol gel à base de silice exposent généralement à la surface des groupements silanol, qui peuvent assurer, in vitro et in vivo, la nucléation de l'apatite.

**Dépôt d'hydroxyapatite dopé par des particules de titane HAp/ $\text{TiO}_2$  :** Au lieu d'une déposition de l'hydroxyapatite pure sur le substrat, des films minces d'un mélange de dioxyde de titane et d'hydroxyapatite préparés par voie sol gel sont déposés sur le substrat par la méthode de dip coating. A. Balamurugan et al. [107] ont montré selon des études électrochimiques in vitro que les revêtements d'HAp renforcés par le  $\text{TiO}_2$  présentent une bonne résistance à la corrosion et un minimum de libération d'ions métalliques dans la solution SBF.

**Traitement chimique alcalin :** l'acier inoxydable 316 L est recouvert à sa surface par une couche mince d'oxyde de chrome passive de quelques nanomètres, et qui réagit comme une barrière vis-à-vis de la corrosion, cependant, elle n'est pas suffisante pour protéger l'implant métallique lors des procédures d'implantation à long terme, il peut toujours y avoir libération d'ions dans le tissu environnant, c'est pourquoi, il est nécessaire d'appliquer à la surface du métal, une couche passive protectrice qui améliorerait la nature de l'implant vis-à-vis de la corrosion et assurerait l'adhérence du revêtement au substrat.

Feng-Huei et al [108] ont optimisé les paramètres du traitement thermique alcalin pour la préparation d'implants en acier inoxydable recouverts par l'HAp. Leur objectif est de former une couche d'oxyde chromique fine, compacte et protectrice à la surface du métal qui agira comme une couche intermédiaire de pontage entre le substrat et la couche déposée, à travers des forces de liaisons chimiques. Il s'agit de l'oxyde chromique de sodium  $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{O}_4$  produit après immersion de l'acier dans une solution de NaOH et calciné ultérieurement.

# *Chapitre II*

## *Matériels & Méthodes*

*Ce chapitre regroupe, dans le premier volet, les protocoles expérimentaux de synthèse des revêtements céramiques de HAp, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et du composite HAp/TiO<sub>2</sub>, préparés par la méthode sol gel. Les étapes de prétraitement et de traitement de surface des substrats, ainsi que l'étape de préparation de la poudre ont été aussi détaillées. Dans le deuxième volet, nous présentons brièvement les appareils et dispositifs utilisés pour le procédé de déposition de ces revêtements et les différentes techniques d'analyses et de caractérisation.*



## II.1. Elaboration

### II.1.1. Matériels

#### II.1.1.1. Principe et réactifs utilisés dans la formulation sol gel

##### II.1.1.1.a. Introduction

La nature du matériau souhaité impose souvent le choix du précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté non seulement par les propriétés chimiques du précurseur, mais aussi par des contraintes environnementales. Le principe d'élaboration par voie sol gel est représenté dans la Figure II.1. D'abord, on s'est intéressé à la synthèse de la solution sol gel telle qu'elle a été reportée par différents auteurs comme : Weng et Baptista [69]. Leur méthode exige néanmoins une étape prolongée de chauffage sous reflux (48 h) permettant d'achever la formation du gel. Alors que nous, nous avons essayé de travailler à température ambiante tout en augmentant la vitesse d'agitation et le temps de contact, pour former le gel.

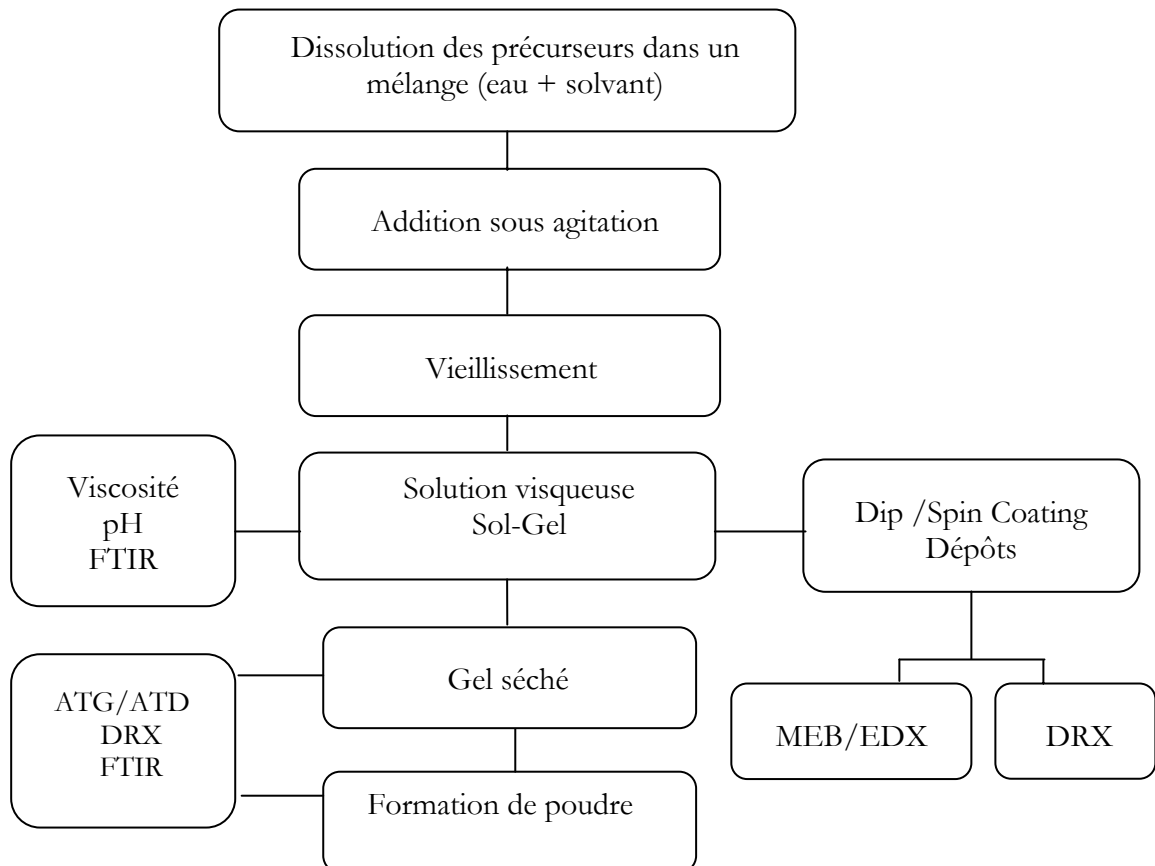


Figure II.1. Schéma représentatif de la synthèse et de la caractérisation des matériaux préparés par voie sol gel.

### II.1.1.1. b. Sol d'hydroxyapatite

#### Procédure expérimentale

Des quantités du pentoxyde phosphorique (Prolabo, 100%) et de nitrate de calcium tétrahydraté (Fluka, 98%) utilisés comme précurseurs de Ca et P, respectivement, sont dissous dans l'éthanol absolu, pour former des solutions de concentrations de 0,5 mol/l et 1,37 mol/l respectivement, de façon à obtenir une HAp de rapport molaire Ca/P=1,67, les deux solutions sont mélangées et portées à température ambiante et sous agitation, en utilisant un agitateur magnétique. On obtient alors un gel blanc ou translucide selon les conditions de travail (température, humidité,...).

Une fois la solution sol gel est obtenue, celle-ci est mise au repos pendant un temps allant de 30 min à 120 min, c'est le temps de prise en masse. Pendant la phase de repos les précurseurs solubilisés se condensent.

#### Mécanisme

➤ Après dissolution de  $P_2O_5$  dans l'éthanol, la solution possède des espèces de phosphore principalement sous forme d'alcoxyde :  $PO(OC_2H_5)_x(OH)_{3-x}$   $x = 1$  et  $2$

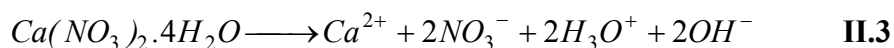


➤ Le nitrate de calcium est une substance oxydable ; il libère de l'acide nitrique durant sa réaction avec l'éthanol, il entraîne alors un sol acide.

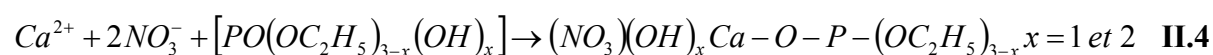


*Sel de nitrates (alcoxyde métallique)*

Comme le nitrate de calcium n'est pas complètement ou totalement transformé en nitrate alcoxyde, le sel cristallin non réagit se manifeste dans le gel.



➤ Mélange des deux solutions : la réaction entre les deux précurseurs alcoxydes donne du nitrate de calcium ainsi qu'un composé intermédiaire  $xCaO_y[PO_{m+1}(OH)_n(OC_2H_5)_o]$  avec différentes valeurs de x, y, m, n et o ( $2m+n+o=3$ ), le mécanisme proposé est :



### II.1.1.1. c. Sol de dioxyde de titane

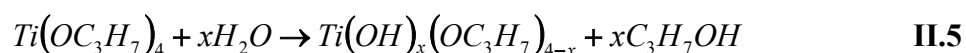
#### Procédure expérimentale

L'isopropoxyde de titane TIP (Fluka, 100%) est utilisé comme précurseur de base pour la préparation de  $TiO_2$  par procédé sol gel. La réactivité de ce produit vis-à-vis de l'eau est modifiée par l'ajout de l'acide acétique AcH en un rapport molaire ( $TIP/ AcH = 1/10$ ), l'acide acétique est utilisé aussi comme catalyseur. Le 2-méthoxy éthanol est ajouté pour ajuster la viscosité et la concentration molaire du mélange. La solution résultante est de concentration molaire en titane de 0,47 M, elle est vigoureusement agitée sous conditions de température ambiante afin d'assurer un degré suffisant d'hydrolyse et de polycondensation.

Le sol de  $TiO_2$  est laissé au repos à température ambiante au bout de 24 h, on récupère alors une solution visqueuse et transparente.

#### Mécanisme

L'hydrolyse d'isopropoxyde de titane dans le 2-méthoxy éthanol, après l'addition de l'eau peut être décrite par cette équation :



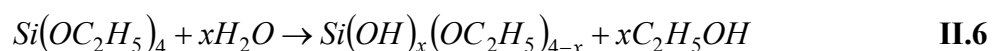
### II.1.1.1. d. Sol de silice

#### Procédure expérimentale

La solution sol gel de silice est obtenue par mélange de tétraéthylorthosilicate TEOS (Fluka, 98%) et de méthyltriéthoxysilane MTES (Fluka, 98%) en un rapport équimolaire. Les deux acides HCl (0,1 N) et  $CH_3COOH$  (AcH) sont ajoutés en tant que catalyseurs et le rapport molaire du mélange ( $H_2O+CH_3COOH$ ) à (TEOS+MTES) est de 1,7. Leur rôle est d'accroître les réactions d'hydrolyse et de condensation. Après agitation de la solution, on obtient un sol transparent.

#### Mécanisme

Lorsqu'un orthosilicate tel que le TEOS, est mélangé avec l'eau, il se produit une hydrolyse selon cette réaction :



### **II.1.1.1.e. Sol du composite d'hydroxyapatite et de dioxyde de titane**

#### **Procédure expérimentale**

Le sol de  $\text{TiO}_2$  est mélangé avec le sol d'HAp à un pourcentage volumique de : 20% et 50%. Après agitation et vieillissement du mélange, à température ambiante, le sol obtenu est blanc et visqueux.

### **II.1.1.2. Préparation de la poudre**

Dans le but de comprendre le processus de formation de la phase HAp, et autres céramiques à partir des solutions de dépôt, celles-ci sont évaporées, pour éliminer le solvant et les poudres résultantes (gels séchés) sont calcinées à différentes températures.

### **II.1.1.3. Préparation des revêtements sur le substrat 316 L**

#### **II.1.1.3.a. Préparation des substrats 316 L**

L'acier inoxydable 316 L, est utilisé comme matériaux substrat pour la déposition de l'HAp. Les échantillons sont découpés sous forme de plaques de dimensions de  $20 \times 10 \times 5$  mm pour le dip coating et de disques de diamètre de 25 mm et d'épaisseur de 2,5 mm, pour le spin coating. La composition élémentaire du 316 L est illustrée dans le Tableau I.2 (chapitre I). Les caractéristiques chimiques et structurales de la surface du substrat, influent sur la qualité du dépôt et ses propriétés d'adhésion.

#### **Polissage des plaques 316 L**

Les différents substrats sont polis en utilisant une polisseuse (METASERV 2000), menée d'un disque pour la fixation des différents papiers de polissage (papier abrasif Si-C) de dimensions allant de 120 à 1200. Le polissage final est effectué sur un feutre en utilisant la pâte diamanté de dimension de  $2 \mu\text{m}$  et  $0.7 \mu\text{m}$ , pour produire une surface finale miroir libre de toutes rayures.

#### **Méthode de nettoyage des petites particules**

Les plaques sont nettoyées dans un bain à ultrasons contenant un mélange d'eau distillée et d'acétone (ULTRASONS-H, J.P.SELECTA, s.a.) à une fréquence de 50-60 Hz et à température ambiante. Le récipient contenant l'objet à nettoyer doit être en verre ou en métal pour bien conduire les ultrasons.

Le traitement ultrasonique des plaques s'effectue comme suit :

- 1) Premier rinçage dans de l'eau distillée durant 15 min.
- 2) Dégraissage avec de l'acétone, durant 30 min.
- 3) Trempage dans un troisième bain d'eau bidistillée durant 30 minutes afin de retirer les éventuelles particules qui ont percolé dans les nanocavités de la surface des plaques métalliques, il s'agit des débris de polissage (traces de papier abrasif : Si et C) ainsi que toute particule de poussière et substances organiques résiduelles.
- 4) Séchage des plaques sous air dans l'étuve à une température de 150°C durant 10 min, le séchage doit être le plus rapide possible, car l'eau a tendance à absorber les particules présentes dans l'air ambiant et à les redéposer en surface.

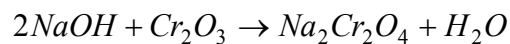
### II.1.1.3.b. Traitement chimique alcalin

#### Procédure expérimentale

Les plaques substrats sont imprégnées dans 5 ml d'une solution aqueuse de NaOH, concentrée à 10M et chauffée à 60°C durant 24 h. Ils sont ensuite lavés avec de l'eau distillée et subissent un séchage à 40°C durant 24 h sous l'air atmosphérique. Les substrats sont calcinés à 500°C avec un pas de 5°C/min, et gardés à cette température pendant 1 h.

#### Mécanisme du traitement de surface

Lors de la dissolution des substrats dans la solution de NaOH : la couche d'oxyde passive recouvrant le métal est dissoute durant l'attaque par les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Le traitement thermique déshydrate cette couche et la densifie.



II.7

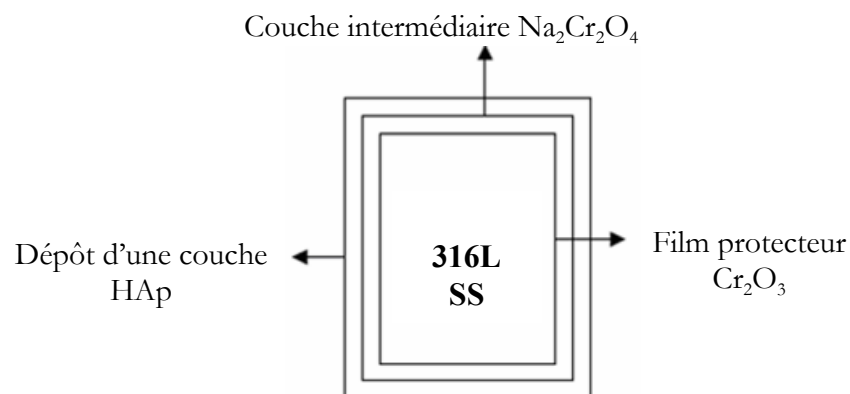


Figure II.2. Schéma du mécanisme de traitement et de recouvrement de la surface du substrat.

### II.1.1.3.c. Préparation des dépôts HAp

Dans le cas du dip coating, les substrats, polis, lavés et séchés sont directement immergés dans la suspension sol et retirés avec une vitesse constante, alors que pour le spin coating, ils sont recouverts à la surface par la solution qui s'étale au fur et à mesure que le substrat tourne avec une vitesse constante.

Les revêtements liquides ainsi déposés sont immédiatement transférés dans l'étuve et maintenus à une température pendant un temps adéquat et sont appelés revêtements séchés. Puis calcinés à des températures et des temps bien définis. Dans le but d'augmenter l'épaisseur des revêtements, le procédé ci-dessus est répété un certain nombre de fois.

La vitesse et le nombre de couches (épaisseur du film), dépendent de la viscosité de la solution.

### Paramètres de déposition et conditions de calcination des revêtements d'HAp

- Temps d'immersion des substrats dans la solution est fixé à 10 s
- Nombres de couches : 5
- Vitesse de retrait : de 10 mm/min jusqu'à 150 mm/min.
- Vitesse de centrifugation : 2000 tr par 30 s
- Température et temps de calcination : 500°C durant 10 et 60 min, 600°C durant 15 min et 60 min et 750°C durant 30min.
- Vitesse de calcination : 5°C/min
- Atmosphère de calcination : atmosphère de l'air

### II.1.1.3.d. Dépôts de couches de TiO<sub>2</sub>

Après plusieurs essais, les échantillons sont immergés dans le sol de TiO<sub>2</sub> et lentement retirés avec une vitesse de 20 mm/min. Le revêtement liquide de dioxyde de titane sur le 316 L est séché à basse température, le procédé est répété plusieurs fois pour avoir un revêtement épais et calciné à 450°C durant 60 min à un pas de 5°C/min (en se basant sur les résultats thermiques de la poudre de TiO<sub>2</sub>). Le film d'HAp est ultérieurement déposé, avec les paramètres préalablement optimisés.

### II.1.1.3.e. Dépôts de couches de SiO<sub>2</sub>

Après plusieurs essais, les dépôts de SiO<sub>2</sub> sont obtenus par trempage et retrait à une vitesse de 100 mm/min. Les revêtements séchés ont été calcinés à 500°C durant 60 min à un pas de 5°C/min, (en se basant sur les résultats thermiques de la poudre). Les revêtements multicouches sont obtenus en répétant ce processus. Le film d'HAp est ultérieurement déposé, avec les paramètres optimisés auparavant.

### II.1.1.3.f. Dépôts de couches d'HAp/TiO<sub>2</sub>

Les revêtements composites sont réalisés dans les mêmes conditions de préparation des revêtements d'hydroxyapatite pure.

Tous les échantillons ont été séchés dans une étuve (Brinder) à un pas de 10°C/min et calcinés dans un four (CARBOLITE/CTF) à un pas de 5°C/min sous air atmosphérique.

## II.1.2. Techniques de dépôt

### II.1.2.1. Dip coating

L'appareillage du dip coater consiste principalement en une unité centrale (b) « KSV DC », c'est une boîte comprenant le contrôle électronique et l'élément dipper. Des connexions électriques assurent le mouvement vertical du système dipper pour faire monter et descendre les échantillons. Un micro-ordinateur (a) est relié au dip coater pour contrôler les paramètres de déposition des substrats dans la suspension. Le système est contrôlé à l'aide d'un logiciel « Windows Dip Coater software ».

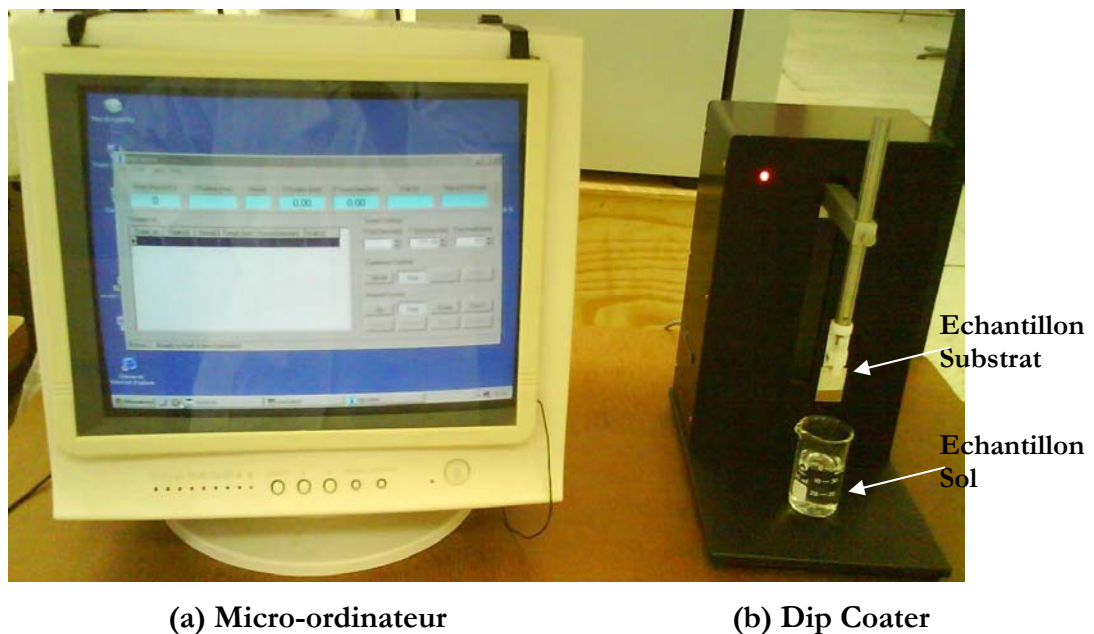


Figure II.3. Photographie de l'installation et appareillage du dip coater KSV DC.

Afin d'assurer une meilleure exécution des expériences par dip coating et pour ne pas entraîner le substrat à revêtir au fond du récipient, il est important de définir certains paramètres du système (substrat + récipient contenant le sol). Ainsi que, les paramètres concernant la vitesse de déposition, la hauteur d'immersion et le temps d'immersion.

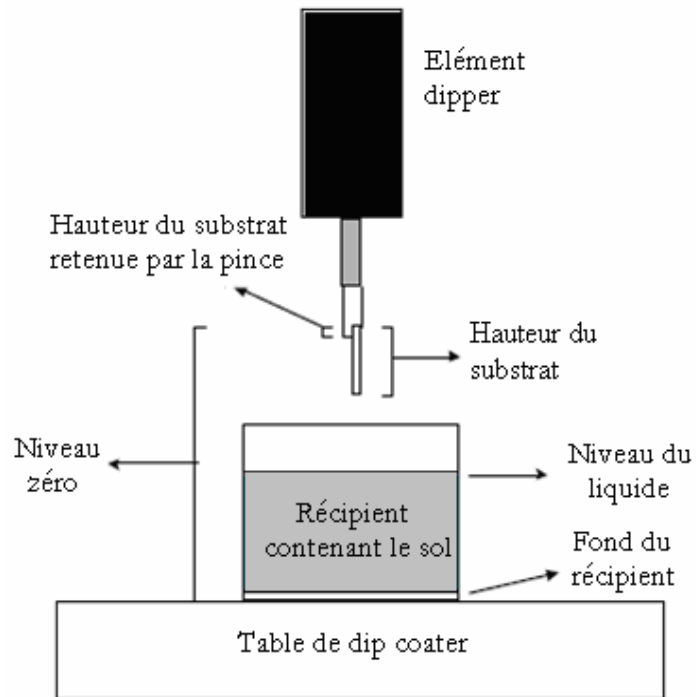


Figure II.4. Schéma représentatif du principe du dip coating.

### II.1.2.2. Spin coating

Le montage du spin coating est réalisé au laboratoire par assemblage d'un moteur mécanique rotatif (PHYWE), monté à un porte échantillon conçu selon les dimensions du substrat circulaire tout en assurant la fixation de ce dernier durant la centrifugation, la vitesse de rotation peut varier jusqu'à 13000 rpm. A l'aide d'une burette, la solution est versée en flot continu sur la surface de l'échantillon en rotation. La solution versée se répand de façon uniforme sur l'échantillon grâce aux forces de rotation. La technique du spin coating permet de réaliser des films homogènes en épaisseur.

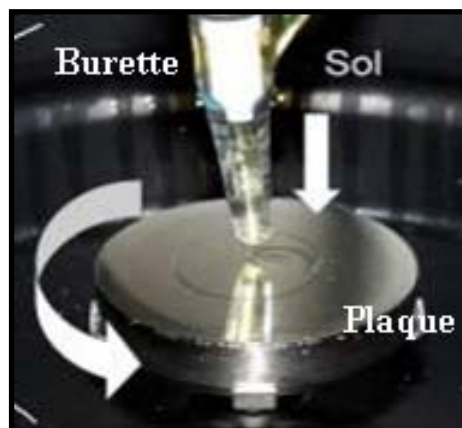


Figure II.5. Principe de déposition par spin coating.



## II.2. Techniques de mesure et de caractérisation

### II.2.1. Caractérisation des solutions sol gel

Des solutions sols de HAp, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et HAp/TiO<sub>2</sub> sont vieilles dans des flacons bien fermés et gardés statiques à température ambiante. La première mesure est faite à  $t=0$ , puis les quatre autres mesures sont espacées de 24 h. Ainsi on note, pour chaque échantillon le pH, et la viscosité en fonction du temps.

#### II.2.1.1. Mesures du pH

C'est à l'aide d'un pH-mètre (Ultra BASIC pH Meter), préalablement étalonné avec des solutions tampons, que les mesures de pH de la solution sol sont effectuées.

#### II.2.1.2. Mesures de la viscosité

Les mesures de viscosité sont effectuées avec un rhéomètre de type rotatif (VT 500/501 Haake. Mess-Technik.Gmbhu) à cylindres coaxiaux (MV DIN), qui fonctionne selon le principe de couette (Figure II.7), équipé d'un bain thermostaté permettant de choisir et maintenir la température de travail, et est piloté par Micro-ordinateur avec un logiciel Haake.

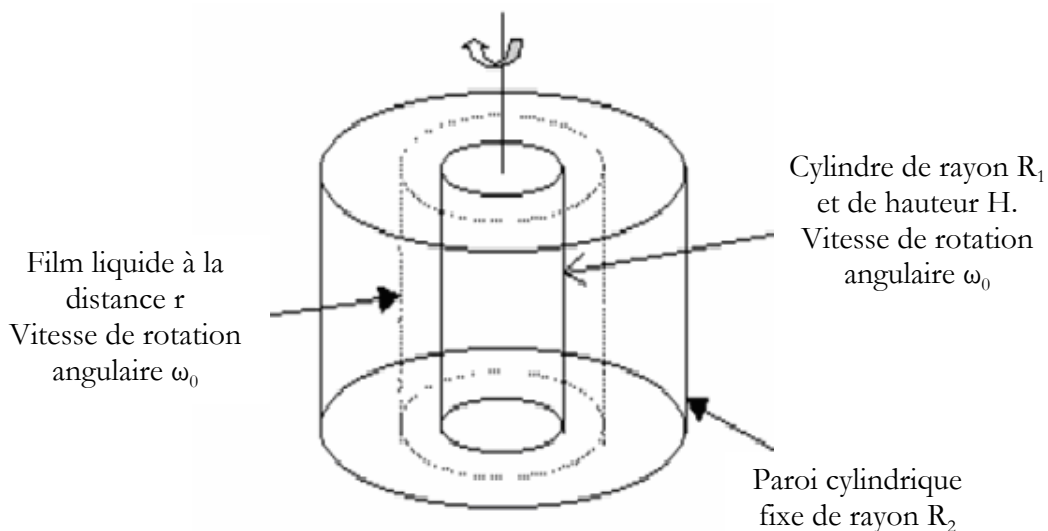


Figure II.6. Principe de mesure de la viscosité des sols.

Le remplissage de la solution dans le viscosimètre sera correct, lorsque le cylindre interne sera juste recouvert par l'échantillon avec le corps tournant en place.

La variation de la viscosité est mesurée en fonction du temps de vieillissement à un taux de cisaillement constant de  $300 \text{ s}^{-1}$ .

La lecture se fait en fonctions du godet (cylindres MV DIN) utilisé et de la vitesse angulaire que l'on choisie ( $300 \text{ tr/min}$ ).

La valeur de la viscosité mesurée peut être lue directement sur le cadran du viscosimètre ou bien déduite à partir des tracés (contrainte en fonction du taux de cisaillement).

Le logiciel Haake, permet d'une part la programmation et l'exécution de diverses mesures et d'autre part, l'acquisition et le traitement des données fournies par l'appareillage de mesure. Il permet, en outre le calcul des différents paramètres rhéologiques selon la modélisation choisie pour l'écoulement ainsi qu'une visualisation instantanée des rhéogrammes (voir Annexe I).

### **II.2.1.3. Evolution de la composition chimique par FTIR**

Les sols d'HAp vieillis sont caractérisés par spectrométrie à transformée de fourrier dans le but d'évaluer leur composition le long du vieillissement, les liquides sont placés dans une cellule en KBr. L'analyse est effectuée dans l'intervalle de  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , en utilisant un spectrophotomètre IRAffinity-1, SHIMADZU.

## **II.2.2. Caractérisation des poudres et revêtements**

### **II.2.2.1. Analyses thermiques**

L'appareillage utilisé est le Setaram TG A92. Il permet d'avoir accès aux variations de masse des échantillons (analyse thermogravimétrique) ainsi qu'aux températures des réactions endothermiques et exothermiques (analyse thermique différentielle).

Le gel séché produit par procédé sol gel est analysé par ATG afin de déterminer la variation de la masse dans l'échantillon. Les températures de sublimation des substances volatiles sont déterminées par ATD. L'intervalle de température est  $T_{eb} \leq T \leq 800^\circ\text{C}$  et le taux ou vitesse de chauffe est de  $10^\circ\text{C/min}$  sous un flux d'azote.

### **II.2.2.2. Analyses structurales**

Tout d'abord, l'analyse par diffraction de rayons X permettra de déterminer si nous sommes en présence d'une structure apatite telle qu'elle est décrite dans les fiches références, et nous montrera si nous n'avons pas la présence d'autres composés. Ensuite, une analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge confirmera la nature des liaisons entre les différents groupements présents que nous n'aurons pas pu mettre en évidence par les autres méthodes.

#### **II.2.2.2.a. Analyse par spectrométrie infrarouge**

L'analyse des groupements fonctionnels du gel séché et des échantillons calcinés est réalisée par technique de pastille KBr.

Pour ces mesures, la poudre et le KBr sont mélangés dans un mortier en agate, puis pressés dans un moule de 14 mm de diamètre.

#### **II.2.2.2.b. Analyse par diffraction aux rayons X**

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

Le diagramme DRX est obtenu à partir d'un diffractomètre à poudre à rayons X (Panalytical type MPD/système vertical  $\theta/\theta$ ), en utilisant une radiation  $\text{CuK}\alpha$ . Les phases sont identifiées par comparaison avec les références du fichier JCPDS-ICDD (International Center for Diffraction Data), donné sous forme de fiches PDF (Powder Diffraction File).

#### **II.2.2.3. Analyse de la morphologie et composition**

La morphologie et la microstructure des échantillons sont étudiées et évaluées par microscopie électronique à balayage (QUANTA 200) couplé à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDX, (détecteur SUTW-SAPPHIRE, résolution :135.25) .

Le traitement de toutes les données expérimentales est effectué à l'aide du logiciel Microcal Origin 6.0.

### **II.2.3. Essais mécaniques de dureté Vickers**

#### **II.2.3.1. Dispositif expérimental**

Les essais de dureté sont réalisés avec un microduromètre Zwick ZHV10 avec une charge minimale de 10g et une charge maximale de 10 Kg (Figure II.7 ). Le microduromètre est muni d'un microscope optique avec une caméra CCD (Charge Coupled Device) liée à un ordinateur, l'image apparaît sur écran et les valeurs de diagonales des empreintes, ainsi que la dureté sont obtenues à l'aide du logiciel TestXpert.

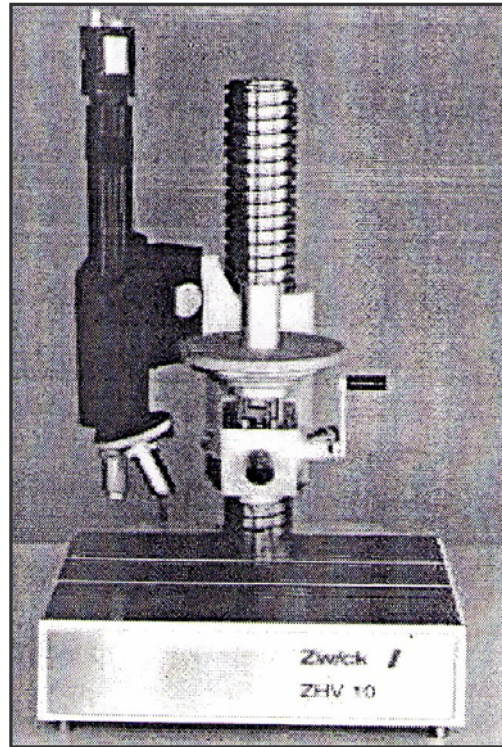


Figure II.7. Microduromètre Zwick ZHV10.

### II.2.3.2. Mesure de microdureté

Les mesures de microdureté Vickers HV sont réalisées sous faibles charges  $HV < 1,961\text{N}$ , (équivalent à 200g). L'essai consiste à imprimer, dans la pièce ou le produit à tester, un pénétrateur constitué par un diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée, pendant un temps d'indentation de 5s, sous une charge  $F$ , et à mesurer la diagonale moyenne de l'empreinte laissée à la surface après enlèvement de la charge (voir Annexe II).

Un premier essai est effectué sur le substrat, il consiste à étudier l'homogénéité de la surface en appliquant une série de pénétrations (points) sur toute la surface et sous une charge allant jusqu'à 200g.

Les autres séries d'essais ont pour but d'étudier l'influence du dépôt sur la dureté du substrat. Pour cela, on a effectué une série de pénétrations sous charges de 10g.

La dureté Vickers est donnée par la relation :

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad \text{II.8}$$

$F$  étant la charge (en Kgf ou N), qui produit l'empreinte de diagonale  $d$  (en mm).

# *Chapitre III*

## *Résultats & Discussion*

*Ce chapitre contient trois parties :*

*La première consiste d'abord à mettre au point les protocoles de synthèse sol gel. Cette tâche implique une maîtrise des paramètres de gélification (concentration des précurseurs, vitesse d'hydrolyse...) adaptée à chaque céramique, une caractérisation physico-chimique des solutions sol gel obtenues (viscosité), une identification des différentes poudres élaborées selon la méthode de synthèse sol gel proposé et le traitement de surface du substrat.*

*Dans la deuxième et troisième parties de ce chapitre, notre étude sera axée essentiellement sur la réalisation et la caractérisation des couches HAp sur une surface métallique bien polie et lavée, en faisant varier le processus de calcination et de déposition (dip et spin coating). Ensuite une optimisation des caractéristiques de ces revêtements préparés par technique de dip coating est réalisée. Pour un dépôt HAp optimal, nous étudierons l'effet de variation de l'interface substrat—film oxyde—film HAp ainsi que substrat—film HAp composite.*

*Les revêtements obtenus seront alors caractérisés du point de vue physico-chimique et mécanique.*

## III.1. Analyse et caractérisation des produits synthétisés

### III.1.1. Caractérisation des solutions sol gel

#### III.1.1.1. Sol d'hydroxyapatite

##### ➤ Effet du vieillissement sur la rhéologie du sol et sa structure

Une étude récente indique qu'une période de temps de vieillissement spécifique aussi bien à température ambiante qu'à une température élevée est nécessaire pour former la phase apatitique. Un vieillissement insuffisant peut mener à l'apparition de phases secondaires autre que l'HAp telles que CaO, CaCO<sub>3</sub> ou autres phases non stoechiométriques de HAp, ceci peut être expliqué par une réaction incomplète entre les différents précurseurs. L'évolution structurale au cours de la transition du sol vers le gel nécessite plus d'attention, celle-ci est étudiée par les analyses FTIR, et le comportement rhéologique est suivi par viscosimétrie.

#### Viscosité et pH:

Les résultats représentés sur le tableau III.1 révèlent que la viscosité des sols mesurée à une température de 21°C augmente avec le temps de vieillissement alors que le pH des sols chute de 0,7 à 0,58 après 96 h de vieillissement.

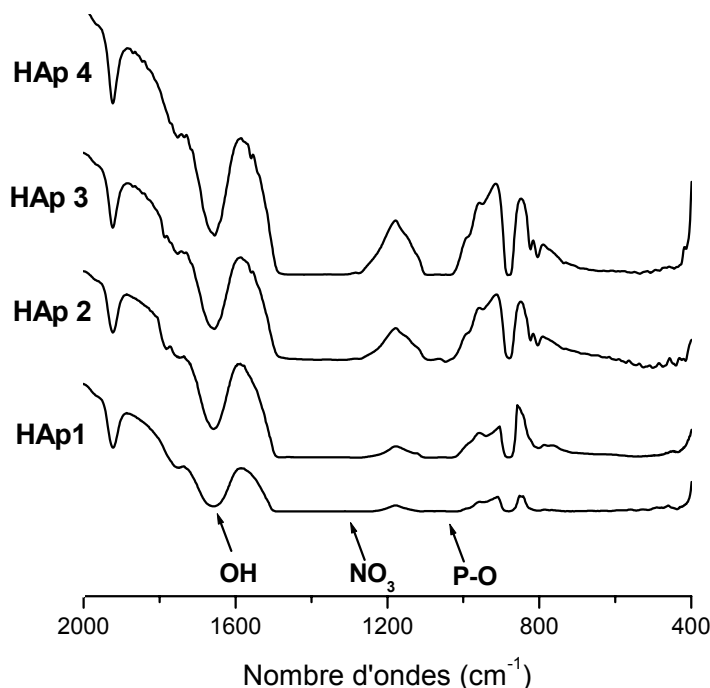
Il est tenu à préciser que la viscosité de la solution de nitrates de calcium à T=21°C est de : 7,96 mPa.s et son pH est de 3,74.

Essai N°	temps (h)	pH	Viscosité (mPa.s)
HAp 0	0	0,70	5,10
HAp 1	24	0,63	5,22
HAp 2	48	0,62	5,49
HAp 3	72	0,59	5,95
HAp 4	96	0,58	6,35

Tableau III.1. Mesure de pH et de la viscosité des sols HAp.

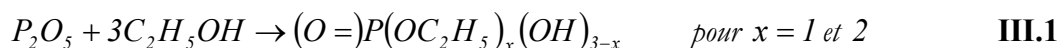
#### Structure :

La Fig. III.1, montre les spectres FTIR des sols vieillis à différentes périodes de temps : HAp 1: 24 h, HAp 2: 48 h, HAp 3: 72 h et HAp 4: 96 h.



**Figure III.1. Spectres FTIR des sols d'hydroxyapatite.**

Les pics à  $995\text{ cm}^{-1}$ ,  $1040\text{ cm}^{-1}$ ,  $1061\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ , sont les pics caractéristiques du phosphate hydrolysé. Ils indiquent la présence des espèces P-O et P=O. (comme on le voit sur le spectre A de la Figure III.2), ce qui démontre la réaction 1 du chapitre II :



La bande large dans le domaine  $1310\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement  $NO_3$ , détecté par le spectre FTIR de la solution initiale de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (spectre C de la Fig. III.2), cette bande, cependant, montre peu de variation durant les différentes périodes de vieillissement. Le pic à  $1640\text{ cm}^{-1}$  représente l'élongation O-H, comme la souligné Liu [109].

Le spectre de l'éthanol (spectre B dans la Fig. III.2) présente des caractéristiques d'alcane (liaisons C-H avec couplages pour  $CH_2$  et  $CH_3$ ) et d'alcool (liaison C-O et liaison O-H).

On remarque que toutes les bandes d'absorption relatives aux nitrates et phosphates, ainsi que celles des groupements OH deviennent plus intenses avec l'augmentation du temps de vieillissement. On remarque aussi, la saturation du milieu analysé, ce qui montre qu'on est en présence d'une solution colloïdale.

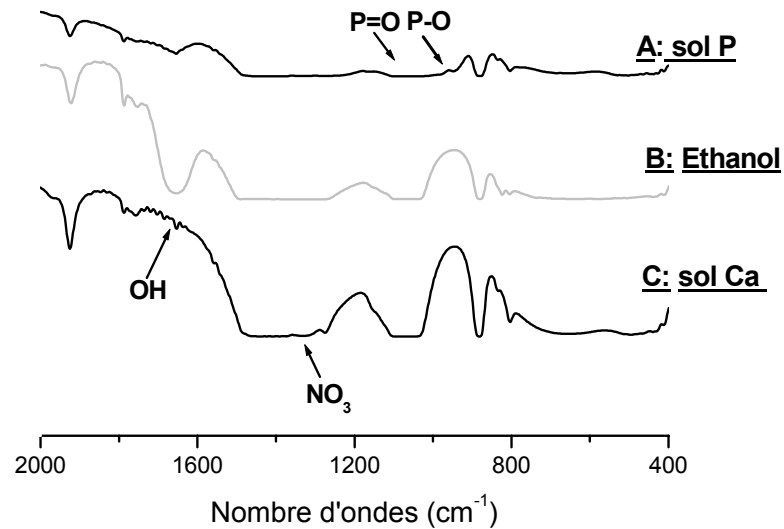


Figure III.2. Spectres FTIR des solutions des précurseurs de base du sol d'hydroxyapatite préparées à partir de l'éthanol.

### III.1.1.2. Sol de dioxyde de titane

#### Viscosité et pH :

La viscosité du sol de dioxyde de titane mesurée à une température de 21°C augmente légèrement (de 5,46 à 5,99 mPa.s), et reste stable pendant environ un mois pour se gélifier ensuite. Tandis que le pH des sols diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement.

Essai N°	temps (h)	pH	Viscosité (mPa.s)
0	0	-	-
1	24	2,46	5,46
2	48	2,44	5,99
3	72	2,17	//

Tableau III.2. Mesures de pH et de la viscosité des sols de TiO<sub>2</sub>.

### III.1.1.3. Sol de silice

#### Viscosité et pH :

Après 24 de prise de masse, la viscosité du sol de SiO<sub>2</sub> augmente remarquablement jusqu'à gélification complète du sol après 72h de vieillissement. Le pH des sols diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement (Tableau III.3).



Essai N°	temps (h)	pH	Viscosité (mPa.s)
0	0	1,33	4,91
1	24	0,97	6,33
2	48	0,88	25,70
3	72	-	gel

Tableau III.3. Mesures de pH et de la viscosité des sols de SiO<sub>2</sub>.

### III.1.1.4. Sol du composite d'hydroxyapatite et de dioxyde de titane

#### Viscosité et pH :

On remarque sur le tableau III.4 que pour les deux compositions du mélange d'HAp/TiO<sub>2</sub> (20% et 50% en TiO<sub>2</sub>), la viscosité évolue, cependant, elles ne sont pas du même ordre. L'augmentation de la composition en TiO<sub>2</sub>, influe positivement sur la viscosité de la solution. Le pH des deux sols diminue en fonction du temps.

Essai N°	temps (h)	Sol composé de 80% en HAp et 20% en TiO <sub>2</sub>		Sol composé de 50% en HAp et 50% en TiO <sub>2</sub>	
		pH	Viscosité (mPa.s)	pH	Viscosité (mPa.s)
0	0	-	-	-	-
1	24	0,98	5,11	1,46	11,3
2	48	0,58	5,63	1,39	14,4
3	72	0,55	5,66	1,38	16,2

Tableau III.4. Mesures de pH et de la viscosité des sols composites.

### III.1.1.5. Discussion

On remarque que le pH de chaque préparation est inférieur à 7 ce qui montre la nature acide des sols. L'élévation des différentes mesures de viscosité peut être attribuée à la structure des molécules réticulées qui augmente au cours du vieillissement. L'augmentation de la viscosité confirme la réactivité des précurseurs de base.

Lors du vieillissement, on assiste à une transformation du sol en gel, que l'on peut justifier par l'augmentation de la viscosité du sol en fonction du temps, ce qui donne un comportement rhéologique différent d'un fluide newtonien, on parle alors de processus de gélification. Dans le cas du gel d'HAp, l'acidité est due aux solvants de base (éthanol), aux phosphates et autres sels minéraux (nitrates), elle atteint un pH de 0,24. L'interaction du phosphate hydrolysé avec les ions Ca<sup>2+</sup> dans la solution d'éthanol à travers la réaction de polymérisation pour former les dérivées

oligomères contenant les liaisons Ca-O-P, libère des protons selon la réaction 4 du chapitre II, ce qui justifie la diminution de pH.

De manière générale, la viscosité du gel d'HAp préparé selon l'approche proposée, varie légèrement, en fonction du temps, ce qui constitue un avantage pour l'élaboration des dépôts d'HAp. Les spectres FTIR (Fig. III.1) confirment ceci, puisque l'on remarque qu'ils sont presque identiques. Ce qui indique que le gel est stable. D'ailleurs, c'est ce qu'on a pu observer à l'œil nu.

Concernant les deux sols de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , leur comportement est différent, sous l'effet du temps, il y a une vive variation au niveau de la viscosité du sol de  $\text{TiO}_2$ , qui reste, d'ailleurs, après les 24h de vieillissement, stable pendant des jours (environ un mois). Alors que dans le cas du sol de  $\text{SiO}_2$ , on observe une augmentation rapide de la viscosité, il faut signaler, particulièrement, l'utilisation d'un acide minéral (en très faible quantité), pour la synthèse du sol de  $\text{SiO}_2$  en plus de l'acide acétique, ce qui a provoqué l'accélération des réactions d'hydrolyse et de polymérisation.

Le pH décroît dans le cas des deux préparations.

La prise en masse du gel composite : 50% en  $\text{TiO}_2$  et 50% en HAp commence bien avant que ce lui qui contient 20% en  $\text{TiO}_2$  et 80% en HAp, ce dernier reste stable pendant plusieurs jours (plus de deux mois).

### III.1.1.6. Conclusion

Etant donné que l'axe de recherche de ce travail se base sur l'élaboration des revêtements d'hydroxyapatite, nous avons essayé d'optimiser les paramètres de préparation du sol HAp et ce, via l'approche expérimentale choisie.

Cette étude concerne l'influence du paramètre temps sur la nature des sols synthétisés, pour la déposition de couches sur substrat métallique. Le contrôle de la viscosité nous a permis, d'une part de bien connaître le sol à utiliser et de prévoir ensuite sa réutilisation pour un nombre d'expériences déterminé, surtout que les précurseurs de base de synthèse de ces sols, sont très chers et que la durée nécessaire pour leurs préparations est importante (jusqu' à 48h). D'autre part, de déduire la vitesse d'immersion et de retrait lors de la déposition de couches par dip coating, par conséquent le nombre de couches à effectuer.

L'analyse FTIR nous a permis de voir l'évolution de la structure du sol d'hydroxyapatite (coagulation) par effet de vieillissement, et ceci pour un temps de 5 jours au maximum, on cherche alors à repérer l'étape de transition du sol en gel de structure dense et éviter ainsi, la formation de grumeaux ou d'agrégats volumineux lors de la déposition de la suspension sol, car leur présence affecte l'homogénéité du film et favorise les effets de contrainte thermique lors du séchage ou de calcination.

### III.1.2. Evolution structurale lors de la transformation du gel en céramique

Les étapes les plus importantes dans le processus de gel sont :

1. Formation du gel : quand la viscosité d'un sol augmente suffisamment, à travers la perte partielle de la phase liquide, il devient rigide. Ce matériau rigide est nommé un gel.

2. Séchage : la 2<sup>ème</sup> étape consiste à éliminer la phase liquide interstitielle du gel ; c'est l'étape de séchage durant laquelle la texture du gel initial est profondément influencée. Le rétrécissement irréversible du réseau de particules pendant cette opération mène à une modification de la texture avec une augmentation spectaculaire des propriétés mécaniques, une gelée molle est progressivement transformée en solide poreux. Ce matériau contient des impuretés adsorbées, qui seront seulement éliminées dans un traitement thermique ultérieur. Durant le séchage, les particules sol gel sont transformées en un gel sec à travers l'attraction de van der Waals, et montre une structure amorphe.

Tous les gels sont séchés dans l'étuve, à une température de 150°C et durant 24 h à un pas de 10°C/min, on obtient ainsi des poudres amorphes qu'on appellera *gel séché* ou encore un *gel sec*.

Gel de HAp : poudre mousseuse très amorphe de couleur blanche ;

Gel de TiO<sub>2</sub> : de petits cristaux de couleur jaunâtre qui sont très durs ;

Gel de SiO<sub>2</sub> : cristaux très durs, de couleur blanche et transparents ;

Gel de HAp/TiO<sub>2</sub> : poudre jaunâtre et compacte;

3. Consolidation : L'étape finale est la calcination, durant laquelle la structure poreuse est réduite et le gel séché est converti en un matériau homogène, et les minerais sont cristallisés, il s'agit des *poudres sol gel*. Le départ des impuretés (l'eau, résidus organiques, CO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>) a lieu pendant les étapes initiales de ce traitement.

#### III.1.2.1. Hydroxyapatite

##### Analyses ATG/ATD :

La Figure III.3 correspond à l'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) du gel d'hydroxyapatite séché. De manière générale, il y a quatre pertes de masse.

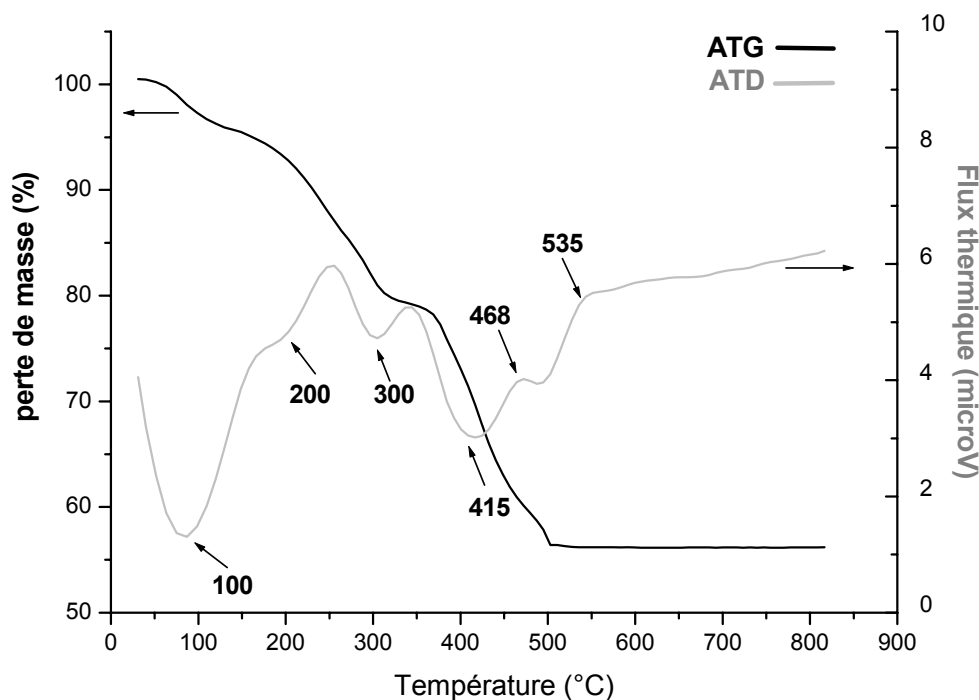


Figure III.3. Courbes ATG/ATD du gel séché d'hydroxyapatite.

La première perte de masse, où la bande endothermique est observée ( $\approx 50\text{-}200^\circ\text{C}$ ) correspond à l'évaporation de l'eau d'absorption et de constitution dans le précurseur  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , et les composés volatils tels que l'éthanol, il existe d'autres petits pics dans l'intervalle ( $\approx 200\text{-}300^\circ\text{C}$ ) correspondant à la deuxième perte et qui peuvent être attribués à la présence d'espèces de nitrate en plus de l'eau de constitution. Ces pics peuvent être causés par le déplacement des groupements ou leurs combinaisons dans le précurseur. La troisième perte de masse combinée avec le pic endothermique ( $\approx 415^\circ\text{C}$ ) traduit la disparition des groupes  $\text{NO}_3$  [71]. Le pic exothermique aux environs de  $468^\circ\text{C}$  correspond à la cristallisation de l'HAp [109]. Un pic exothermique apparaît à  $535^\circ\text{C}$  correspondant à une faible variation de la masse (0,43%), attribuée en général à la libération du  $\text{CO}_2$  ( $520\text{-}580^\circ\text{C}$ ), originaire de la décomposition de l'apatite carbonatée [110], et /ou autres réactions chimiques, où le  $\text{CO}_2$  peut se produire telle que la décomposition du  $\text{CaCO}_3$ . La perte de masse totale est de 44%, il n'y a pas de perte de masse observée au-delà de  $535^\circ\text{C}$ , indiquant que le précurseur génère une phase stable après traitement thermique à des températures  $\geq 535^\circ\text{C}$ .

#### Analyses DRX :

La présence de phases secondaires dans la poudre d'hydroxyapatite est vérifiée par diffraction de rayons X. Le profil de diffraction est enregistré pour un angle  $2\theta$  compris entre  $20$  et  $80^\circ$ , par pas de  $0.04^\circ$  (en  $2\theta$ ) avec un temps de pause de 1 s par pas.

Pour identifier la poudre synthétisée, vérifier si la phase cristallisée est pure, on extrait les valeurs de  $2\theta$ , et  $I$  associées aux pics de diffraction observés, à partir des fiches références PDF, en général, une simple comparaison des angles de diffraction est suffisante, sinon, en terme de rapport d'intensités. Le diffractogramme du gel séché (Fig. III.4) montre les pics les plus intenses de l'HAp (fiche 00-009-0432), rassemblés avec ceux caractéristiques des nitrates de calcium (fiche 00-007-0204). On peut alors dire que l'hydroxyapatite n'est pas encore bien développée c'est-à-dire qu'il n'y a pas de phase cristalline observée dans le cas d'un gel séché, indiquant que l'HAp reste amorphe.

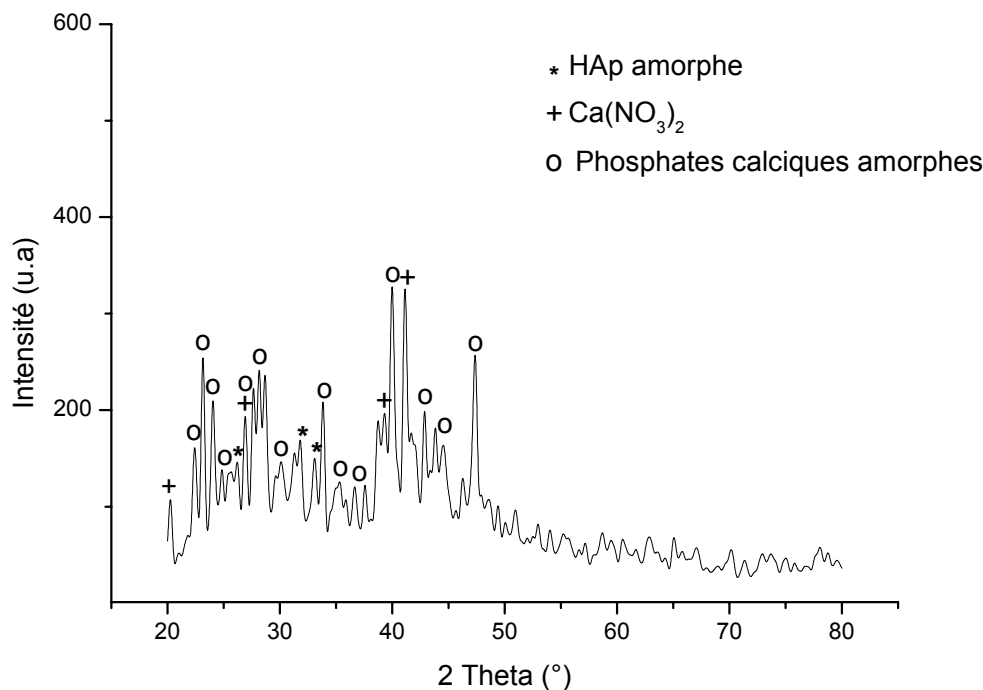


Figure III.4. Diagramme DRX du gel séché d'hydroxyapatite.

Les pics de diffraction des rayons X correspondant au nitrate de calcium impliquent une réaction incomplète entre les deux composés  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_x(\text{OH})_{3-x}$ .

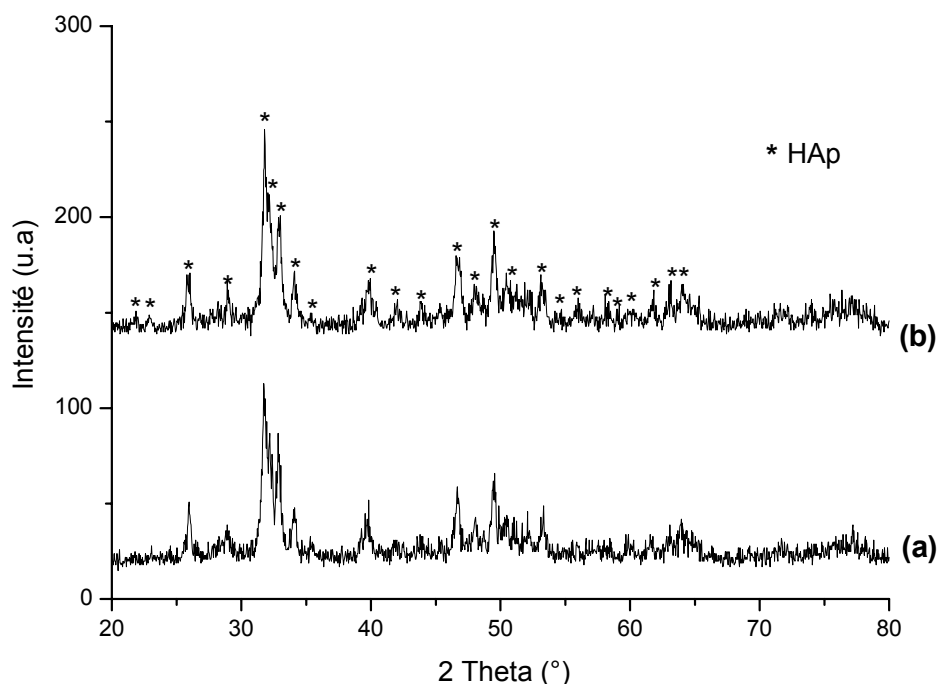
Les pics correspondants au gel séché sont très larges et bruités. L'élargissement de ces pics, s'explique par la réduction de la taille des cristaux et l'augmentation du désordre atomique (du à la présence d'éléments étrangers dans la maille d'hydroxyapatite). L'analyse par DRX révèle la présence d'impuretés, autre que les nitrates de calcium, ce sont des phosphates calciques amorphes (espèces intermédiaires formés initialement après interaction entre les précurseurs Ca et P qui sont responsables de la formation de l'hydroxyapatite), tels que le pyrophosphate de calcium  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , et le phosphate tricalcique amorphe  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que l'hydroxyde de

calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , et d'autres phosphates calciques (voir tableau I.4), qui, après calcination se transforment en apatite de structure cristalline.

La structure d'HAp cristalline apparaît uniquement après traitement thermique, selon les résultats de l'ATG, un traitement à une température de  $500^\circ\text{C}$  est suffisant pour produire une hydroxyapatite pure et relativement cristalline.

La température de calcination joue un rôle important sur la formation de l'HAp. Le gel séché est densifié à travers un traitement thermique pour des températures et des temps de calcination bien déterminés, choisis, selon les conditions optimisées pour la préparation des films d'hydroxyapatite (voir chapitre partie 2 du chapitre I). Les gels séchés sont alors, calcinés à un pas de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , à  $500^\circ\text{C}$ , durant 10 min et 60 min,  $600^\circ\text{C}$  durant 60 min et  $750^\circ\text{C}$  durant 30 min, et subissent le refroidissement dans les mêmes conditions.

L'effet de la température et de la durée de calcination sur la formation de l'HAp est présenté sur les Fig. III.5, 6 et 7. En se référant aux fiches correspondant à l'hydroxyapatite (fiche 00-009-0432),  $\beta$ -TCP (fiche 00-009-169) et CaO (fiche 00-037-1497), nous remarquons que se sont seuls les pics inscrits dans la fiche de HAp qui sont présents. Il s'agit donc bien d'hydroxyapatite cristallisée comme phase majoritaire.



**Figure III.5. Diagramme DRX des poudres d'hydroxyapatite calcinées à  $500^\circ\text{C}$  durant 10 min (a) et 60 min (b).**

Quelque soit la température de calcination, la structure apatitique est reconnaissable, le diffractogramme correspondant à l'échantillon calciné à une température de  $500^\circ\text{C}$  durant 10 min

est donc caractéristique d'une hydroxyapatite faiblement cristallisée, une augmentation du temps conduit à une meilleure définition des pics de diffraction due à une cristallinité plus importante de la poudre. Aucune raie caractéristique du  $\beta$ -TCP (notamment la raie la plus intense généralement observée à  $31,026^\circ$ ) n'est mise en évidence dans les conditions expérimentales choisies. De même, la présence de chaux sous forme CaO, n'est pas détectée, suggérant que l'HAp est la phase cristalline prédominante.

Le triplet de diffraction caractéristique de l'hydroxyapatite qui correspond respectivement aux plans réticulaires (211), (112) et (300) observés pour des valeurs de  $2\theta$  proches, entre  $31^\circ$  et  $32^\circ$  est mieux défini après calcination à  $600^\circ\text{C}$  (Fig. III.6), une augmentation de la température de calcination présente un affinement des raies de diffraction, qui est attribué à une croissance des grains. En dehors des pics représentatifs de l'hydroxyapatite, la poudre calcinée à  $600^\circ\text{C}$  durant 60 min, contient de petites quantités de phosphate tricalcique et de l'oxyde de calcium qui se trouvent à l'état de traces.

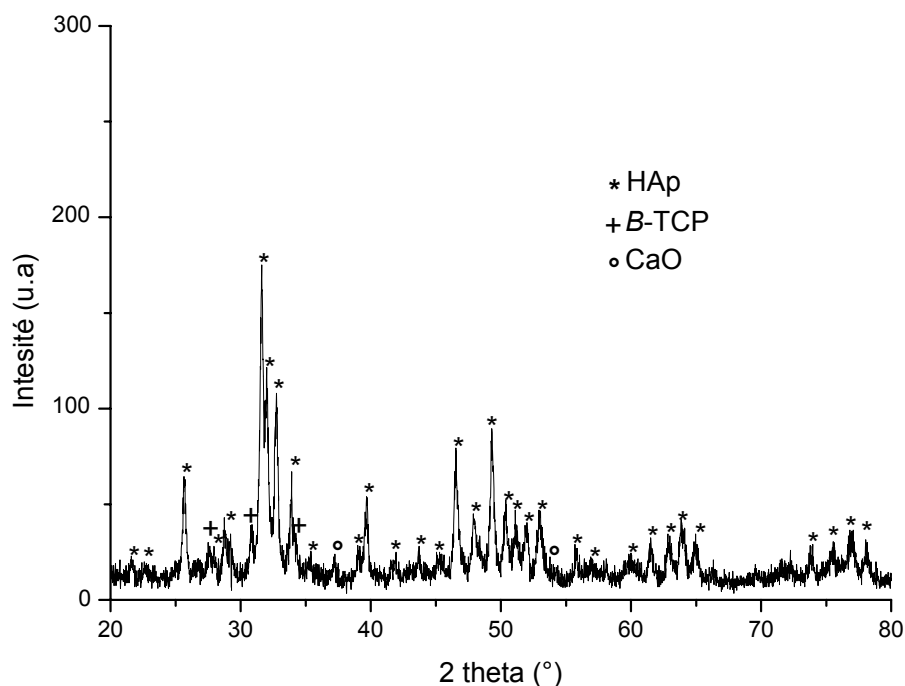


Figure III.6. Diagramme DRX de la poudre d'hydroxyapatite calcinée à  $600^\circ\text{C}$  durant 60 min.

Sur la Fig. III.7, on voit bien qu'au fur et à mesure que la température de calcination augmente de  $500$  à  $700^\circ\text{C}$ , plusieurs pics du diffractogramme de l'HAp deviennent plus distincts, aussi leur largeur devient plus étroite, ce qui suggère une augmentation du degré de cristallinité de la poudre.

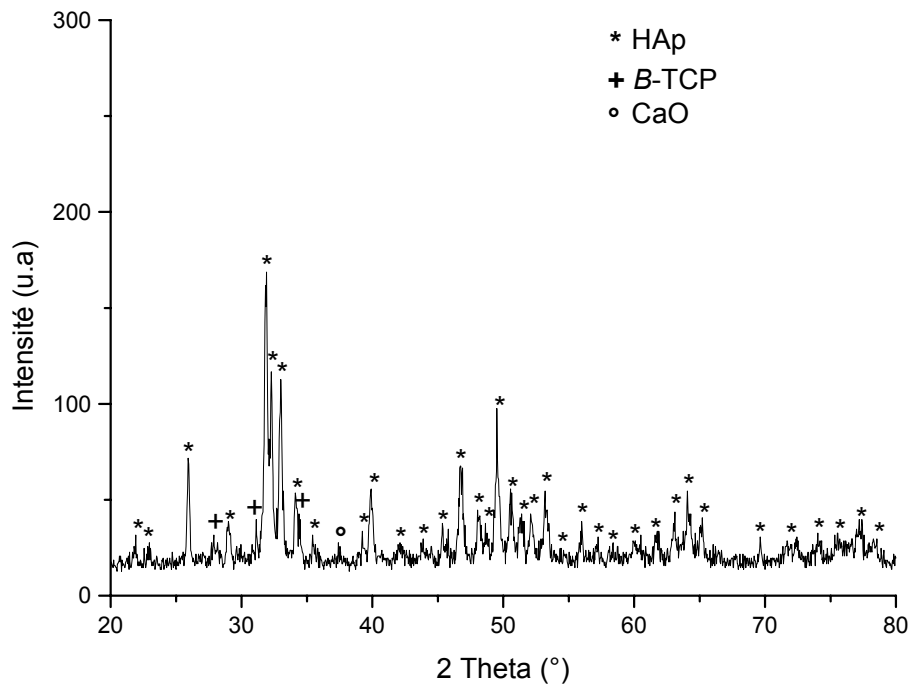
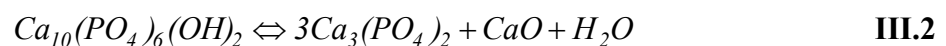


Figure III.7. Diagramme DRX de la poudre HAp calcinée à 750°C durant 30 min.

Il est aussi clair que les phases cristallines additionnelles ( $\beta$ -TCP et CaO) apparaissent à 600°C et 700°C, aucune phase en dehors de l'HAp n'est détectée à 500°C, il peut être conclu que l'HAp peut être décomposée en  $\beta$ -TCP et CaO lorsque la température de calcination atteint 600°C ou plus. La réaction proposée est :



En combinaison avec les courbes ATG de la Fig. III.3, il y a dégagement de  $\text{CO}_2$  à partir de 535°C, ce qui peut être originaire de la décomposition de l'apatite carbonatée, puisque il n'y a pas de phase de carbonate cristalline  $\text{CaCO}_3$ , qui est détectée par DRX, ce qui suggère que l'apatite résultante est une apatite carbonatée.

#### Analyses FTIR :

Concernant l'analyse Infrarouge, nous observons sur la Fig. III.8 les spectres IR du gel d'hydroxyapatite séché et calciné à différentes températures. La phase apatitique apparaît à 500°C/10 min, ce qui est compatible avec les résultats du spectre DRX et de la courbe ATG/ATD correspondant.



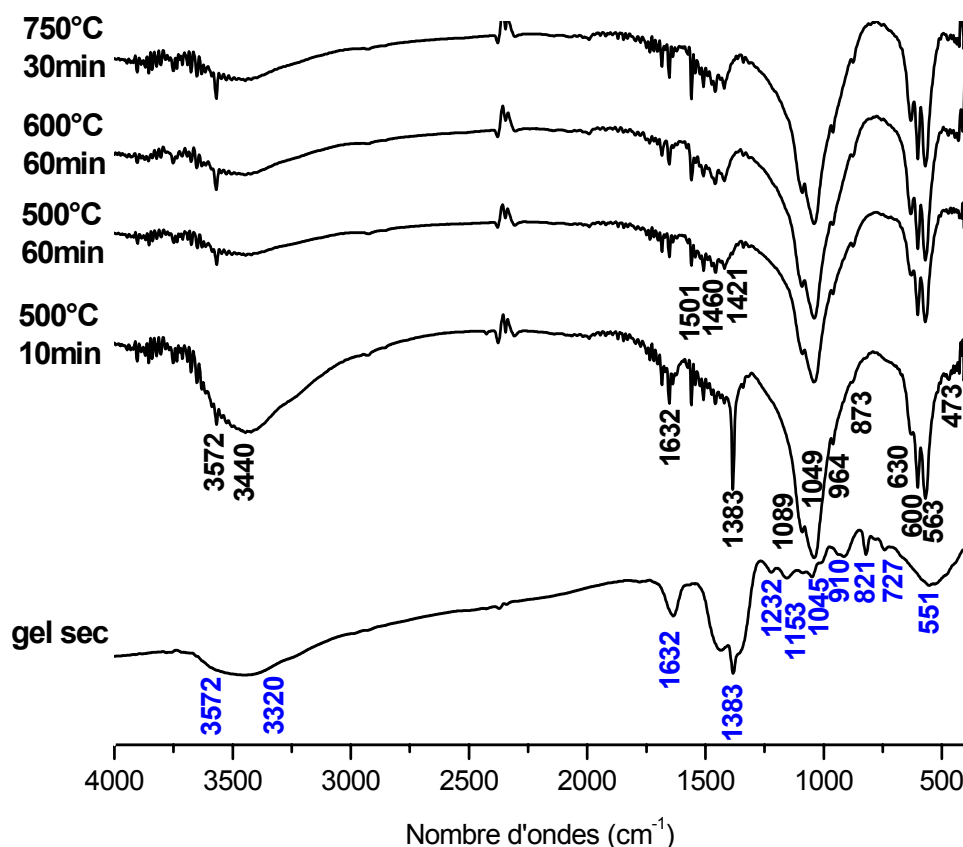


Figure III.8. Spectres FTIR de la poudre HAp à différentes températures de calcination.

Le spectre IR du gel séché montre une bande large dans l'intervalle 600-500  $\text{cm}^{-1}$  (pic aux environ de 551  $\text{cm}^{-1}$ ) qui se décompose en deux bandes d'absorption bien définies de groupement  $\text{PO}_4$  à température élevée. Les bandes à 821, 727, et dans l'intervalle 1420-1330  $\text{cm}^{-1}$  sont les pics d'absorption caractéristiques du nitrate cristallin. La bande à 1383  $\text{cm}^{-1}$ , est relative aux groupements  $\text{NO}_3$ . Le pic à 910  $\text{cm}^{-1}$  est relié aux ions  $\text{NO}_3^-$ .

Alors, le spectre IR de la poudre ainsi séchée indique la présence de nitrates de calcium.

La présence de la bande large entre 3572 et 3320  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons O-H de l'eau adsorbée, est due au fait que le produit analysé n'a pas été calciné. Aussi, la présence de bande à 1632  $\text{cm}^{-1}$ , dénote l'élongation O-H (eau moléculaire et d'adsorption) [109]. Ce qui indique la présence d'HAp amorphe dans le gel séché.

Selon Kim et al. [71] les petits pics à 1232 et 1153  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux groupements  $(\text{OC}_2\text{H}_5)$ .

La présence de  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  peut correspondre au petit pic à 1045  $\text{cm}^{-1}$  [111].

Lorsque la température de calcination atteint 500°C, la bande large, dans le spectre du gel séché, située dans l'intervalle 600-500 cm<sup>-1</sup> devient forte en intensité et mieux définie à 600, 563, et 473 cm<sup>-1</sup>, avec développement d'un épaulement à 630 cm<sup>-1</sup>.

Ce triplet (600, 563, et 473 cm<sup>-1</sup>), est attribué à la vibration  $\nu_4$  de la liaison des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, ce qui caractérise la structure de l'apatite et indique la formation de la phase d'HAp dans tous les échantillons calcinés [112]. La bande spectrale observée dans l'intervalle 1100-1000 cm<sup>-1</sup> correspond aux phosphates : les pics intenses aux environs de 1089, 1049 sont attribués aux ions  $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ , la bande à 964 cm<sup>-1</sup>, correspond à l'élongation symétrique  $\nu_1(\text{P-O})$  de l'ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

On remarque sur le spectre IR de la poudre calcinée à 500°C durant 10 min, l'apparition du pic (1383 cm<sup>-1</sup>) qui indique la présence de groupement NO<sub>3</sub>, et on remarque également, sa disparition pour un temps et une température de calcination supérieurs.

Pour chaque spectre d'hydroxyapatite, nous observons une bande à 3572 cm<sup>-1</sup> et 630 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements OH<sup>-</sup>, en modes de vibrations d'élongation (dans HAp). Vers 3440 cm<sup>-1</sup>, un effet arrondi démontre la présence d'eau dans les poudres calcinées (eau moléculaire et d'adsorption).

Nous remarquons, également, la présence de bandes originaires des vibration d'élongation des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans l'intervalle 1500-1400 cm<sup>-1</sup>: 1460 cm<sup>-1</sup>, 1421 cm<sup>-1</sup> et 1501 cm<sup>-1</sup> caractéristiques de l'apatite carbonatée, pour des substitutions B, et un pic singulier à 873 cm<sup>-1</sup> qui montre aussi la présence des ions de substitution de carbonate dans l'HAp [113].

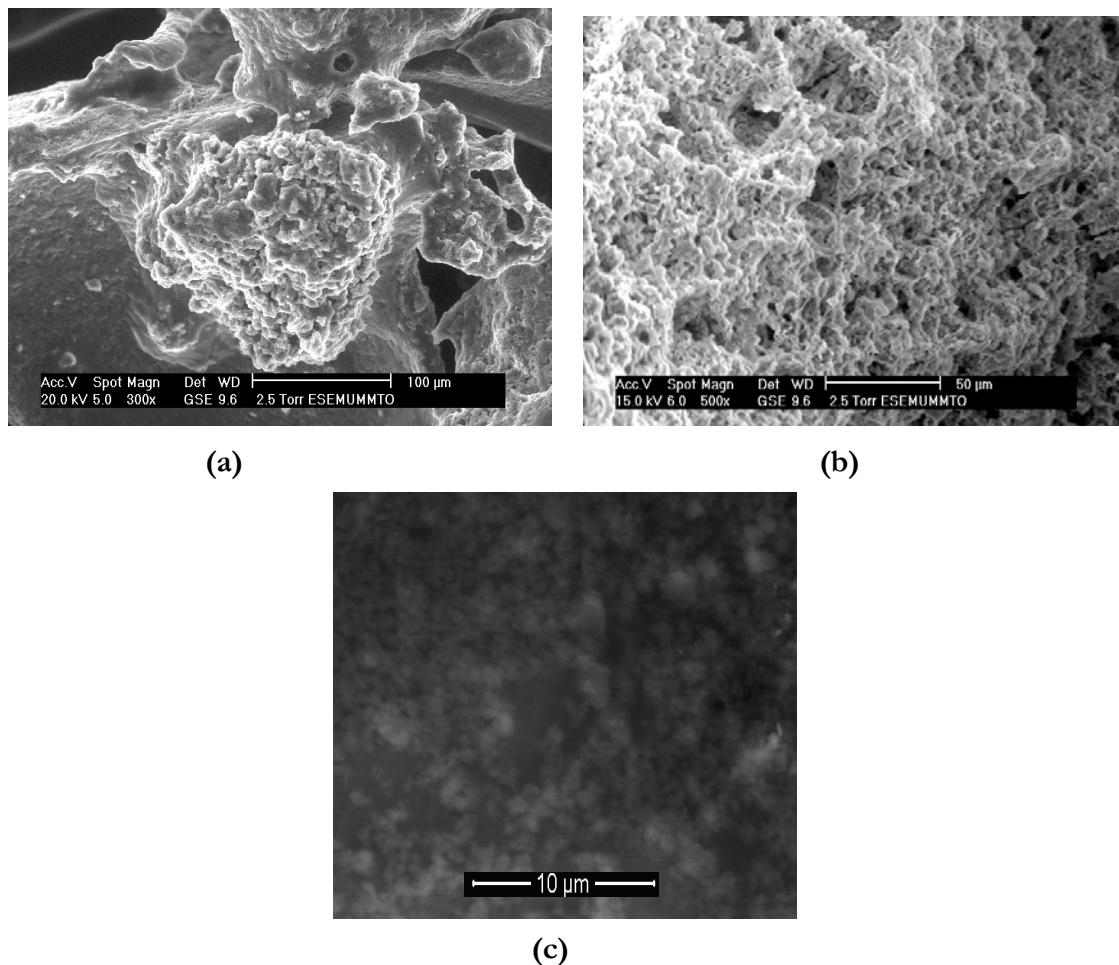
Des études FTIR ont montré que indépendamment des réactifs de début et du type des additives, l'apatite carbonatée est obtenue à partir de tous les modes de synthèse par voie humide [114]. Il est à signaler que la bande d'absorption à 873 cm<sup>-1</sup> indiquant la présence de groupement CO<sub>3</sub> en mode  $\nu_2$ , apparaît pour tous les spectres. Cette bande est attribuée à la substitution de type B du groupe PO<sub>4</sub> par le carbonate dans la structure de l'apatite comme il a été rapporté par Emerson, et Elliott [109].

Les spectres deviennent forts en intensité et meilleurs en résolution lorsque la température de calcination augmente de 500°C à 750°C et lorsque le temps de calcination augmente de 10 à 60 min (pour 500°C), indiquant un arrangement moléculaire amélioré, manifesté à travers l'évolution des pics d'absorption. Ce qui indique qu'à 500°C et durant 10 min, l'arrangement atomique dans la phase apatitique est virtuellement d'ordre à faible distance, en accord avec les résultats des spectres DRX.

La substitution d'une partie des groupements PO<sub>4</sub> par ceux de CO<sub>3</sub>, induit une modification du rapport Ca/P, l'hydroxyapatite carbonatée obtenue est alors, non stœchiométrique [114].

**Analyses MEB :**

Après séchage, les particules du sol se consolident à travers une attraction de van der Waals et se transforment en un gel sec. La figure III.9 (a) montre la microstructure du gel séché, elle apparaît être fortement agglomérée (rassemblée) à cause des divers processus, se déroulant initialement, durant le vieillissement et le séchage. Il est aussi possible que les petites particules blanches vue noyées dans chaque agrégat ou amas correspondent aux particules de nitrates de calcium, qui peuvent être obtenues après recristallisation du nitrate de calcium dissout durant la formation du gel et le processus de séchage ultérieur.



**Figure III.9. Analyses microstructurales du gel HAp séché et calciné à 500°C durant 60 min :**

**Micrographies : (a) gel séché, (b) poudre calcinée à 500°C durant 60 min  
et (c) agrandissement de (b).**

L'effet du traitement thermique sur la structure de la poudre d'hydroxyapatite est montré sur la figure III.9 (b). L'observation microscopique démontre une morphologie dense. Pour un grossissement de 7000 (Fig. III.9 (c)), on voit bien que la poudre est de structure poreuse et constituée d'agglomérats de particules sphériques, et de taille nanométrique.

**Conclusion :**

A ce stade de l'étude, l'analyse par diffraction de rayons X a permis de confirmer la présence d'une structure apatite dans tous les échantillons analysés.

Les résultats expérimentaux de la DRX, indiquent que les poudres calcinées à 500°C, 600°C durant 60 min et 750°C durant 30 min, sont cristallines, la cristallinité augmente avec l'élévation de la température et du temps de calcination. Les poudres sont constituées majoritairement d'un mélange de phases d'hydroxyapatite et de petites quantités de phosphate tricalcique bêta, et d'oxyde de calcium.

Par la technique de spectrométrie FTIR, nous avons mis en évidence les différents groupements fonctionnels présents dans les composés et les particularités de la structure telles qu'une présence de groupements de substitution, carbonates, dans l'apatite et qui n'ont pas été détectés par DRX.

Les bandes correspondant à la phase d'HAp se développent lors de l'augmentation de la température. La résolution des bandes d'absorption des poudres d'apatite s'améliore considérablement, de 500°C à 750°C, et pour un temps de 10 min à 60 min. Cet effet indique une meilleure cristallinité du matériau à des températures élevées.

Les résultats des analyses de la microstructure de la poudre d'HAp, viennent confirmer les résultats des analyses DRX et FTIR, dont la structure, après traitement à 500°C et durant 60 min devient assez compacte et homogène, suggérant que ce procédé pourrait être utilisé pour la préparation de films HAp minces et compacts.

L'approche sol gel proposée dans cette étude semble être d'un grand intérêt pour la formation de l'HAp par comparaison avec les procédés rapportés en littérature, se basant sur l'utilisation d'alcoxydes, et qui nécessitent des traitements à des températures bien élevées.

L'étude expérimentale d'élaboration de la poudre bioactive et céramique HAp à partir de la solution prévue pour la synthèse des dépôts nous a permis de mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent lors du processus de recouvrement des substrats métalliques par cette céramique, mais sous forme de couches ou encore de films. Plusieurs auteurs tels que Balamurugan [100], considèrent que le processus de cristallisation de l'HAp sous forme de poudre est le même que celui sous forme de films sur le substrat 316 L. En outre, Kim et Bigi [87] [115], ont montré que l'approche choisie pour la synthèse de l'HAp poudre peut s'étendre pour la production des revêtements d'HAp sur différents substrats métalliques.

Par Comparaison des résultats des différentes méthodes d'analyses, nous pouvons conclure que, l'hydroxyapatite synthétisée, selon cette approche, est une apatite carbonatée, microporeuse et cristalline, proche de l'apatite de l'os humain.

### III.1.2.2. Dioxyde de titane

#### Analyses ATG/ATD :

Les tracés thermiques du gel séché de  $\text{TiO}_2$  synthétisé sont présentés sur la Fig. III.10.

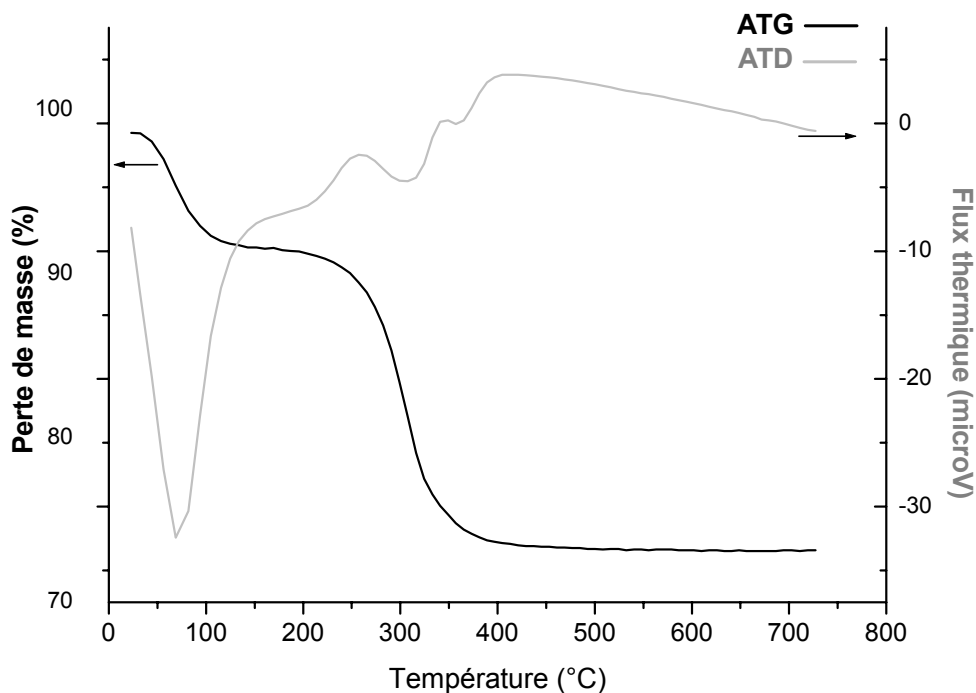


Figure III.10. Courbes ATG/ATD du gel séché de dioxyde de titane.

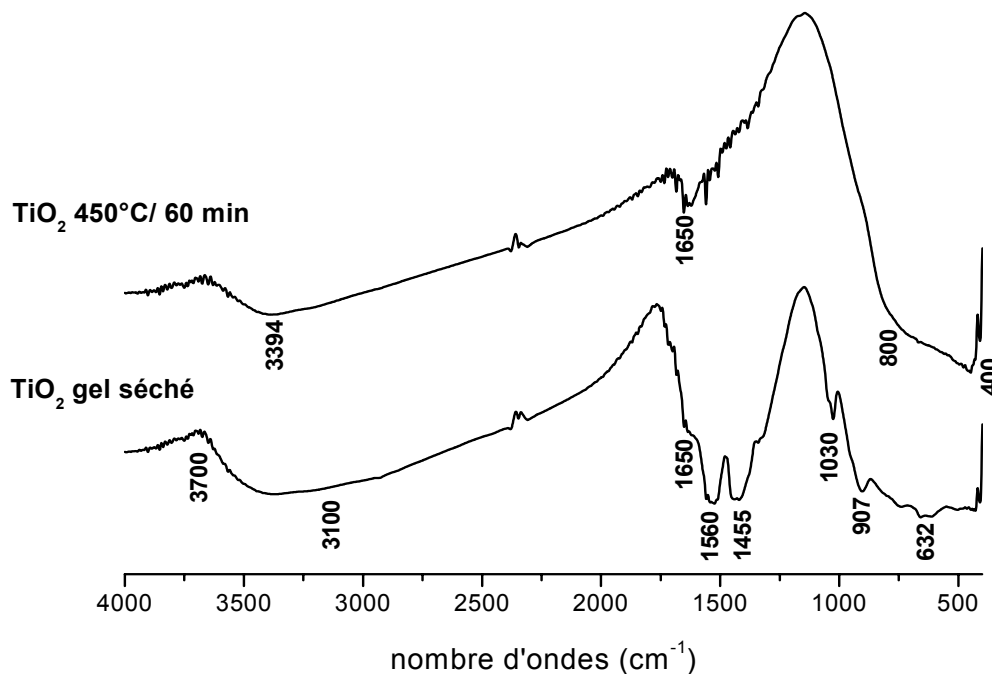
T<sub>ambiant</sub>-260°C : le taux de perte de masse est de 12% attribuée au résultat de l'évaporation de l'eau d'absorption dans le gel. Il est probable que la perte résulte aussi de la décomposition thermique des solvants organiques restants tels que le méthoxy éthanol. Cette perte est associée à deux pics endothermiques, intense aux environs de 80°C et faible aux environs de 300°C.

260°C-400°C : la perte de masse (20%), au quelle l'on associe les deux pics endothermiques (à  $\approx 300^\circ\text{C}$  et  $360^\circ\text{C}$ ), est probablement due à la décomposition des matières organiques résiduelles.

400°C-600°C : On remarque la présence d'un pic exothermique à 400°C, représentatif de la réaction exothermique se déroulant lors de la formation de  $\text{TiO}_2$ . Il n'y a pas d'autre perte de masse observée au-delà de 400°C (le  $\text{TiO}_2$  anatase reste stable) indiquant que la conversion du  $\text{TiO}_2$  de la forme anatase à la forme rutile a lieu à des températures supérieures à 700°C.

**Analyses FTIR :**

Le spectre FTIR du gel de  $\text{TiO}_2$  séché et calciné à  $450^\circ\text{C}$  durant 60 min, est montré sur la Fig. III.11.



**Figure III.11. Spectres FTIR de la poudre de  $\text{TiO}_2$  séchée et calcinée à  $450^\circ\text{C}$  durant 60 min.**

La bande large présente aux environs de  $3700$  à  $3100\text{ cm}^{-1}$  et l'épaule apparaissant à  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux groupements hydroxyles dans le système ( $\text{Ti-OH}$ ).

Deux pics intenses à  $1455\text{ cm}^{-1}$  et  $1560\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux groupements carboxyliques  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  et  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ , respectivement, provenant du solvant de base ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Les pics situés à  $1030$ ,  $907$  et  $632\text{ cm}^{-1}$ , correspondent à la liaison  $\text{Ti-OPr}^i$ . Alors, ces observations concernant le gel séché, indiquent que les molécules d'isopropoxyde de titane ont entraîné la réaction d'hydrolyse/polymérisation et ont formé un réseau à trois dimensions.

Après calcination du gel séché, nous pouvons remarquer, la disparition des pics représentatifs de la matière organique, et une résolution meilleure de la bande d'absorption  $800$ - $400\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison pont  $\text{Ti-O-Ti}$  [105, 116].

**Analyses DRX :**

L'identification des phases de la poudre de  $\text{TiO}_2$ , calcinée à  $450^\circ\text{C}$  durant 60 minutes est effectuée par analyses DRX. (Fig. III.12.)

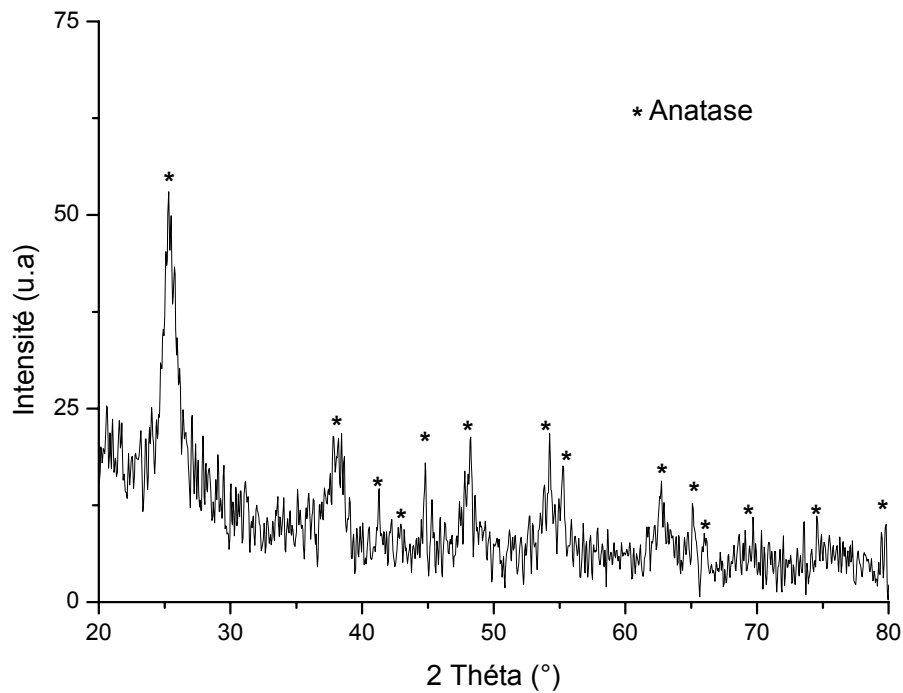


Figure III.12. Diagrammes DRX de la poudre de  $\text{TiO}_2$  calcinée à  $450^\circ\text{C}$  durant 60 min.

Le pic aigu à  $25,35^\circ$  ainsi que le reste des pics correspondent à la phase anatase (fiche 00-004-0477), indiquant que la poudre de  $\text{TiO}_2$  préparée dans ces conditions est de structure anatase. Les pics sont aigus, ce qui peut être expliqué par la cristallinité du produit.

### Conclusion :

Les différents résultats de la caractérisation montrent qu'il s'agit bien de la poudre de dioxyde de titane de structure anatase, pure et cristalline, qui peut être utilisée sous forme de films pour le recouvrement des implants en acier, pour améliorer leur résistance à la corrosion et assurer leur biocompatibilité.

### III.1.2.3. Dioxyde de silicium

#### Analyses ATG/ATD :

La Fig. III.13. représente les courbes ATG/ATD du gel de silice séché.

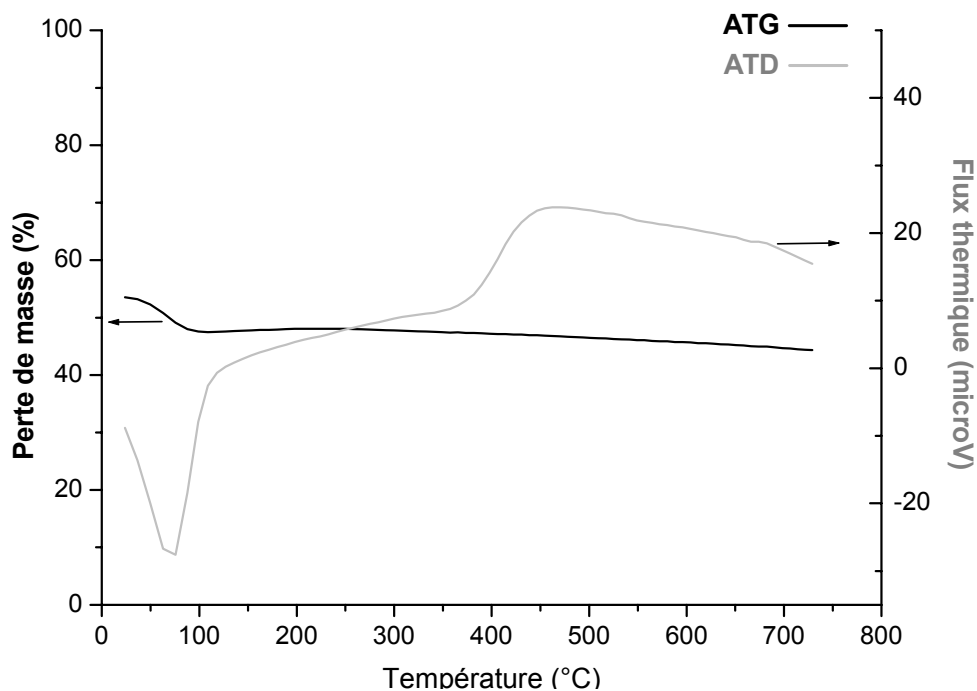


Figure III.13. Courbes ATG/ATD du gel séché de silice.

On remarque une première perte de masse, entre 23,8°C et 260°C attribuée à l'eau physisorbée au niveau des pores de la silice, la couche des molécules d'eau est liée aux groupes silanols Si-OH, par des liaisons hydrogène, la courbe ATD montre un premier pic qui est endothermique correspondant à cette perte aux environs de 70°C

La deuxième perte de masse a lieu entre 260°C et 730°C, elle est due à la condensation des silanols libres (élimination partielle) en libérant des molécules d'eau et donnant lieu à des liaisons siloxanes Si-O-Si, la déshydroxylation complète de la silice s'effectue au-delà de 990°C [117]. Le pic exothermique correspondant à cette perte apparaît à 460°C. Les analyses thermiques (ATD/TG) ne présentent aucun changement de phase et la perte de masse enregistrée est relativement faible (< 8%).

#### Analyses FTIR :

La Fig. III.14. représente les spectres d'absorption de rayons infrarouge de la silice à l'état de gel séché et traité ultérieurement à 500°C durant 60 min. Ils sont principalement caractérisés par les pics suivants :



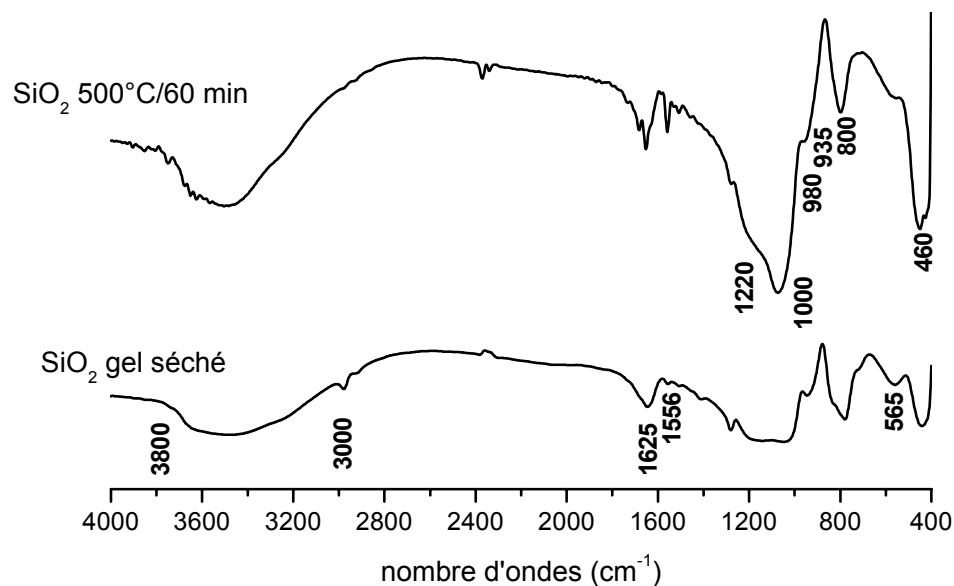
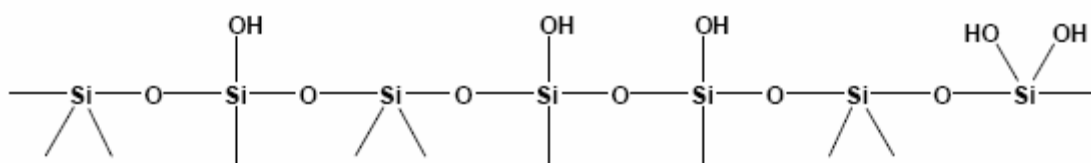


Figure III.14. Spectres FTIR de la poudre de  $\text{SiO}_2$  séchée et calcinée à  $500^\circ\text{C}$  durant 60 min.

- $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  : bande large correspondant aux vibrations d'élongation des différentes liaisons O-H des groupes silanols et des molécules d'eau adsorbées.
- Vers  $1625\text{ cm}^{-1}$  et  $1556\text{ cm}^{-1}$  : bandes correspondantes aux vibrations de déformation angulaire des liaisons O-H des molécules d'eau.
- $1220\text{ -}1000\text{ cm}^{-1}$  : bande intense attribuée à l'élongation antisymétrique des liaisons Si-O-Si dans le tétraèdre  $\text{SiO}_4$ .
- $980\text{-}935\text{ cm}^{-1}$  : bande attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Si-OH.
- $800\text{ cm}^{-1}$  : vibration associée à Si-O-Si en mode d'élongation symétrique.
- Vers  $565\text{ cm}^{-1}$ , la bande pourrait être attribuée aux liaisons Si-O dans une phase amorphe.
- $460\text{ cm}^{-1}$  : bande correspondant à Si-O-Si en mode lié [117].

Les résultats FTIR qui sont en accord avec ceux d'ATG/ATD, ont montré qu'après calcination du gel séché, il y a eu élimination d'une grande partie de  $\text{H}_2\text{O}$ , que l'on peut justifier par l'allure des pics qui sont mieux définis après traitement thermique. L'analyse FTIR, a bien permis de détecter les différents groupes constituant la structure de la silice, qui se termine à la surface par des groupes siloxanes ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) avec l'atome d'oxygène en surface ou par l'une des différentes formes des groupes silanols ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) que l'on peut schématiser ainsi :



**Analyses DRX :**

La silice existe aussi bien à l'état amorphe que sous différentes formes cristallines : quartz, cristobalite, tridymite etc. A l'état amorphe, on retrouve le gel de silice qui est de structure poreuse.

L'analyse par diffraction des rayons X de la silice (Fig. III.15 (a) et (b)) montre qu'avant et après traitement à 500°C durant 60 min, respectivement, celle-ci est toujours amorphe. Les diffractogrammes ne présentent aucune phase cristalline.

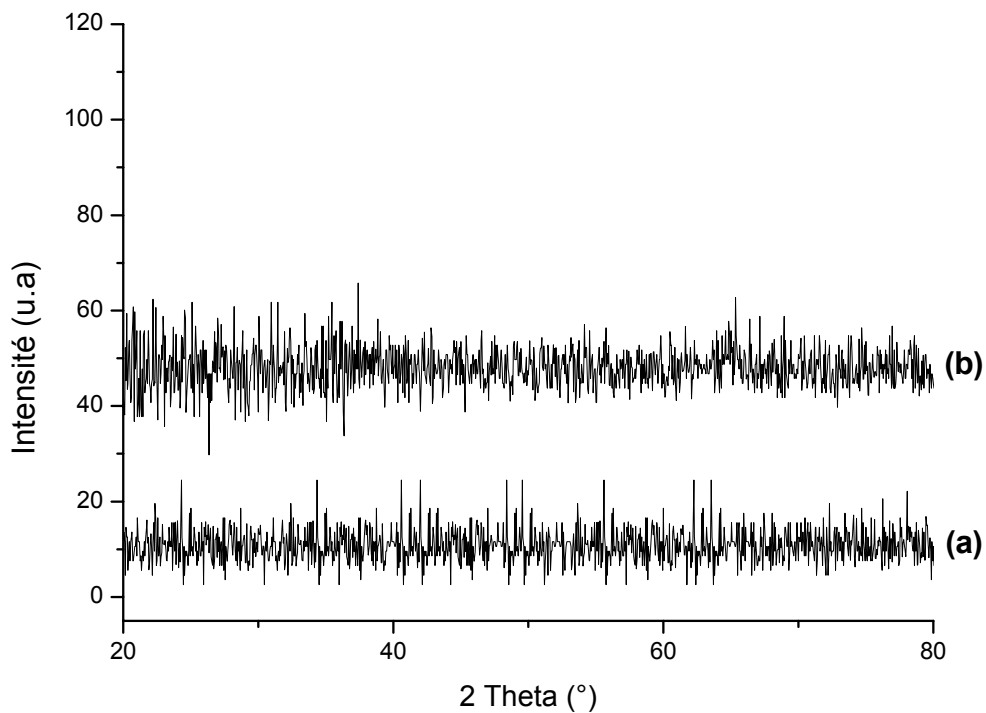


Figure III.15. Diagrammes DRX du gel séché de  $\text{SiO}_2$  (a) et de la poudre calcinée à 500°C durant 60 min (b).

**Conclusion :**

Le traitement thermique n'a pas mené à la cristallisation de la poudre, ce fait a été montré par diffraction des rayons X, ce qui caractérise la structure du gel de silice.

Le gel de silice synthétisée selon le procédé sol gel peut être utilisé comme revêtements, pour la protection de l'implant métallique contre la corrosion d'une part et d'autre part, dans le but d'offrir une surface externe bioactive pour le contact avec les tissus vivants ou même pour le greffage de l'hydroxyapatite.

### III.1.2.4. Composite d'hydroxyapatite et de dioxyde de titane

#### Analyses thermiques :

La figure ci dessous montre le résultat d'analyse thermogravimétrique couplée avec l'analyse thermique différentielle, de la poudre du gel séché HAp/TiO<sub>2</sub> obtenu.

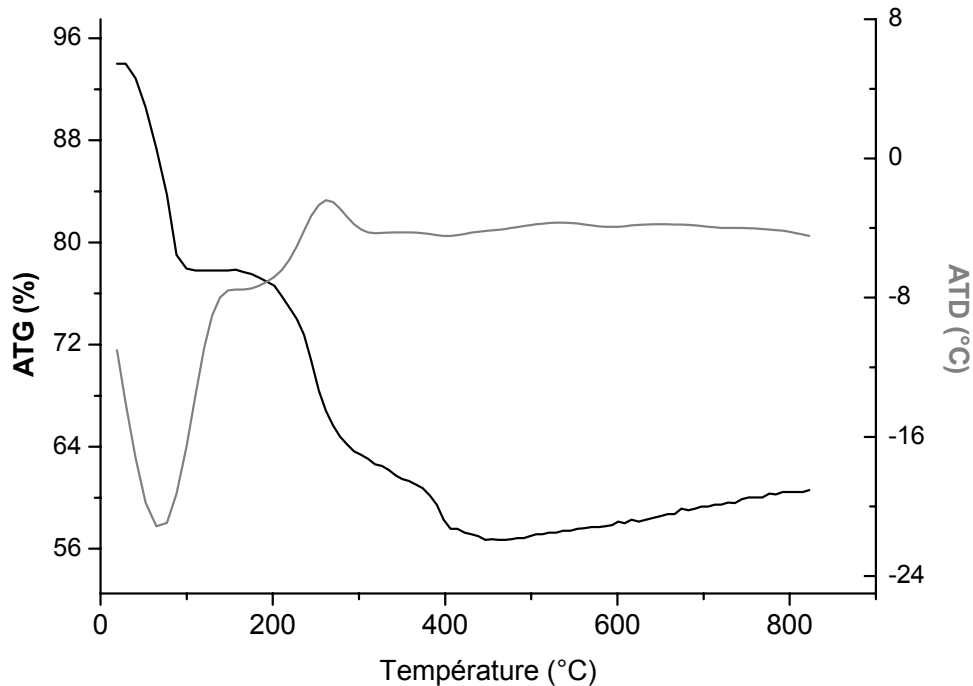
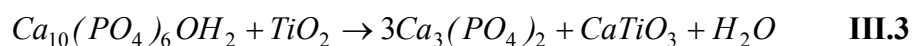


Figure III.16. Courbes ATG/ATD du gel séché composite d'HAp/TiO<sub>2</sub>.

L'allure de la courbe ATG du gel HAp/TiO<sub>2</sub> est similaire à celle des deux gels HAp et TiO<sub>2</sub>, dans le domaine allant de T ambiante à 500°C.

Au dessus de 500°C, (après cristallisation de HAp) on remarque une augmentation progressive de la courbe ATG, le thermogramme différentiel correspondant indique de petits pics exothermiques aux environs de 530°C et 650°C, dus à la décomposition partielle de l'HAp en TCP. Weng et al. [118] ont rapporté que la réaction de TiO<sub>2</sub> anatase avec l'HAp forme du TCP et du CaTiO<sub>3</sub>, selon cette réaction :



Pendant la réactivité du mélange de TiO<sub>2</sub> anatase et rutile avec l'HAp, il y a disparition de la phase de TiO<sub>2</sub> anatase, alors que le TiO<sub>2</sub> rutile reste inchangé.

**Analyses FTIR :**

Les spectres IR du composite HAp/TiO<sub>2</sub> à l'état de gel séché et de poudre calcinée à 500°C durant 60 min sont regroupés dans la Figure III.17.

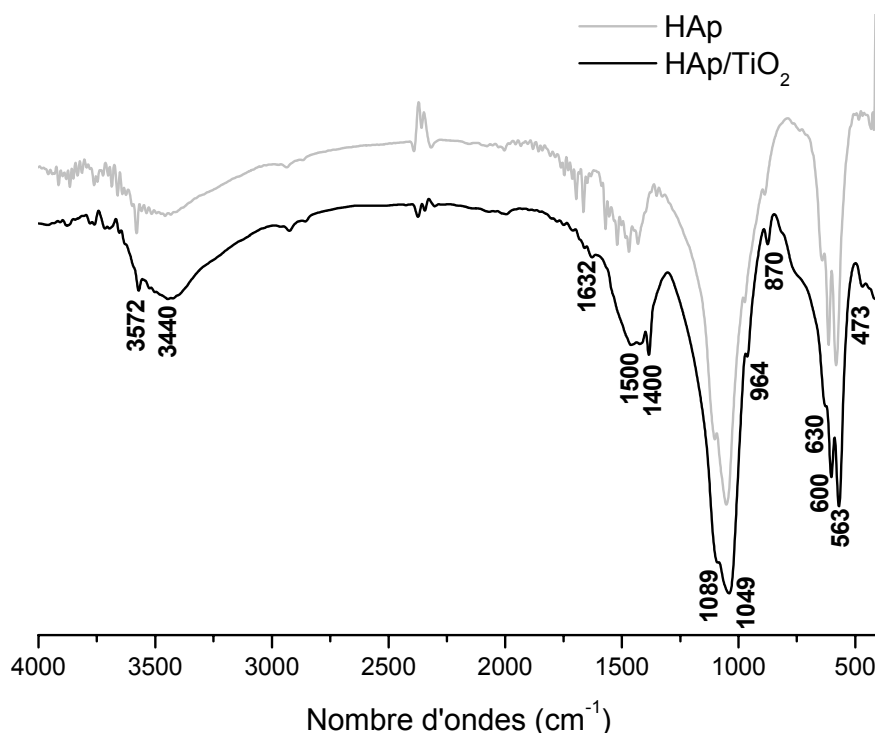


Figure III.17. Spectres FTIR de la poudre HAp/TiO<sub>2</sub> et HAp pure, calcinées à 500°C durant 60 min.

On y observe des pics d'absorption IR caractéristiques de l'HAp pure :

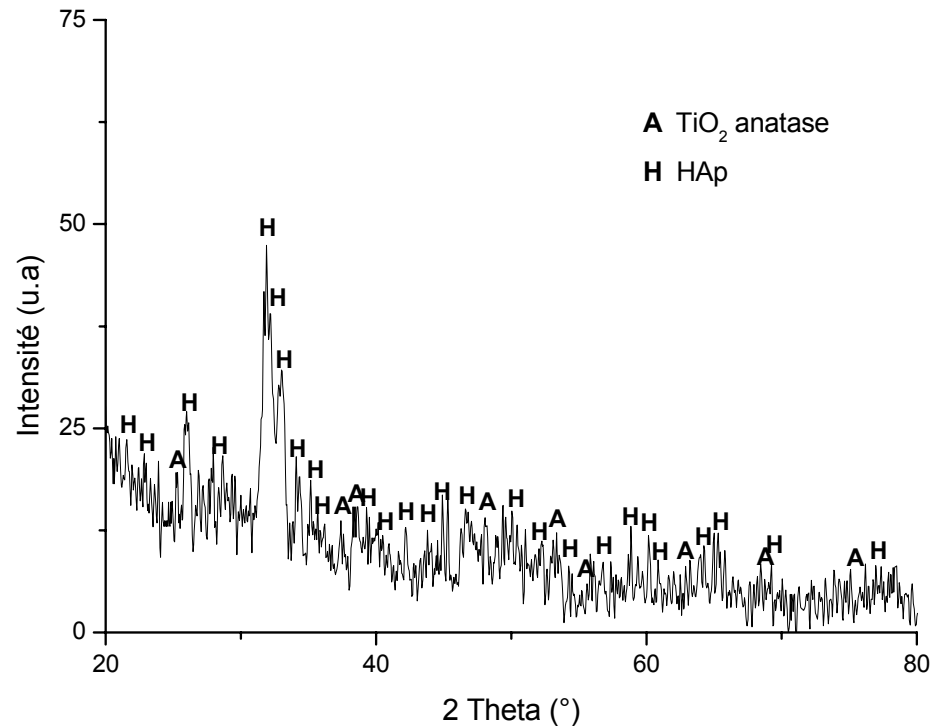
- OH<sup>-</sup> à 3572 et 630 cm<sup>-1</sup> (libre) et à 3440 et 1632 cm<sup>-1</sup> (eau moléculaire ou d'adsorption) ;
- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> à 1089, 1049, 964, 600, 563 et 473 cm<sup>-1</sup> ;
- CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> à 870 cm<sup>-1</sup> et de 1500 à 1400 cm<sup>-1</sup> ;

La bande des phosphates (triplet à 630, 563 et 473 cm<sup>-1</sup>) est bien définie dans le cas de l'HAp, alors que sa résolution diminue pour l'échantillon HAp dopée. La bande aux environs de 1000 cm<sup>-1</sup> apparaît comme triplet dans l'HAp pure avec des pics bien résolus à 1089 cm<sup>-1</sup>, 1049 cm<sup>-1</sup> et 964 cm<sup>-1</sup>, mais dans le cas de HAp/TiO<sub>2</sub>, sa résolution diminue légèrement et devient relativement large.

L'échantillon montre l'élargissement des bandes d'absorption correspondant aux groupements de phosphates et d'hydroxyles, ainsi que les carbonates, mais sans aucun changement de la position des pics.

**Analyses DRX :**

Le diagramme DRX de la poudre du composite HAp/TiO<sub>2</sub> calcinée à 500°C durant 60 min est montré sur la Fig. III.18.



**Figure III.18. Diagrammes DRX de la poudre HAp/TiO<sub>2</sub> calcinée à 500°C durant 60 min.**

L'échantillon montre des pics additionnels autres que ceux de la phase matrice d'Hydroxyapatite, Il s'agit de TiO<sub>2</sub> anatase, aucune autre phase qui peut correspondre au  $\beta$ -TCP ou à CaTiO<sub>3</sub>, n'a été détecté.

**Conclusion:**

L'analyse ATG/ATD montre que la formation du  $\beta$ -TCP comme phase secondaire de l'interaction des particules d'HAp avec celles de TiO<sub>2</sub> a lieu à des températures supérieures à 535°C, ce qui peut être confirmé par l'analyse DRX.

Les analyses FTIR et DRX, ont montré que l'addition de la phase de TiO<sub>2</sub> à la matrice d'HAp n'a pas d'influence sur son comportement structural.

Le TiO<sub>2</sub> connu pour ses propriétés mécaniques et l'HAp pour sa bioactivité représentent une bonne combinaison pour des matériaux de qualité fonctionnelle fournissant une meilleure bioactivité et de bonnes propriétés mécaniques. Cette étude pourrait alors contribuer au développement de revêtements biocéramiques.

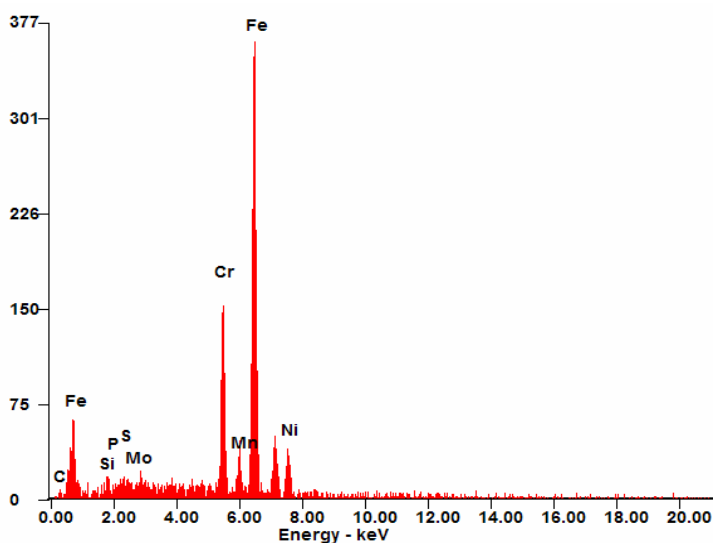
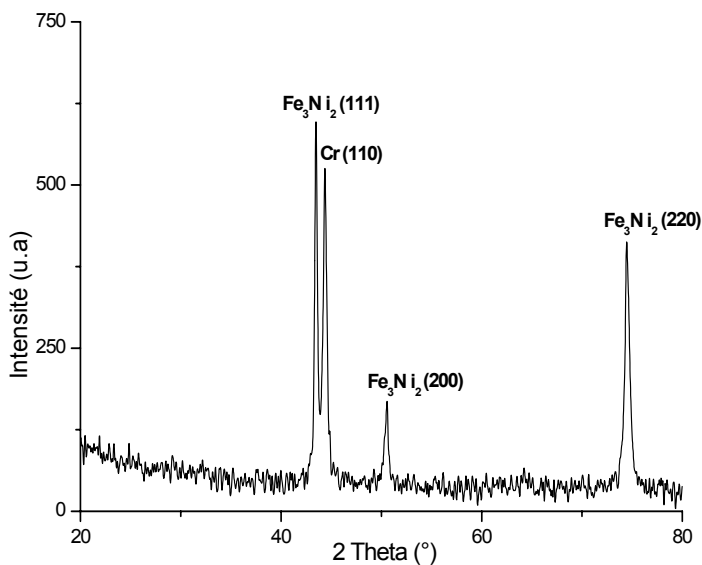
### III.1.3. Substrat 316L Stainless Steel

#### III.1.3.1. Composition de l'acier inoxydable 316 L

La Figure III.19. montre les diagrammes DRX (tracé de 20 à 80° en 2θ à un pas de 0,0167° par 5,080 s) et EDX, respectivement, d'une plaque d'acier inoxydable polie et lavée.

Le diffractogramme montre les pics caractéristiques de l'acier inoxydable 316L, utilisé comme substrat durant toutes nos expériences de dépôt.

On voit bien qu'il est composé majoritairement de l'élément Fer, Chrome et Nickel, (réf: 00-006-0694 et 03-065-5131).



L'analyse chimique par EDX de l'échantillon permet de déterminer sa composition, les différents éléments le constituant, en plus de la quantification de ces éléments que l'on retrouve dans le Tableau III.5. Par comparaison de ces résultats à ceux donnés par l'ASTM (Tab. I.2), on peut dire que notre substrat est de type 316 L.

Figure III.19. Identification et analyse de la composition du substrat 316 L par Rayons X.

Element	% massique	
<i>C</i>	00,53	
<i>Si</i>	01,09	<i>Mn</i> 02,07
<i>P</i>	00,44	<i>Cr</i> 16,42
<i>Mo</i>	04,82	<i>Ni</i> 09,07
<i>S</i>	00,01	<i>Fe</i> 65,55

Tableau III.5. Composition chimique du substrat.

*NB* : la quantité un peu élevée en carbone et silice par rapport à celles tolérées dans l'acier 316L SS est due aux restes du papier abrasif à la surface du substrat.

### III.1.3.2. Traitement de surface

Les Figures III.20 (a), (b) et (c) montrent les photographies MEB et l'analyse qualitative EDX de la surface du substrat 316L avant traitement, et après traitement alcalino-thermique.

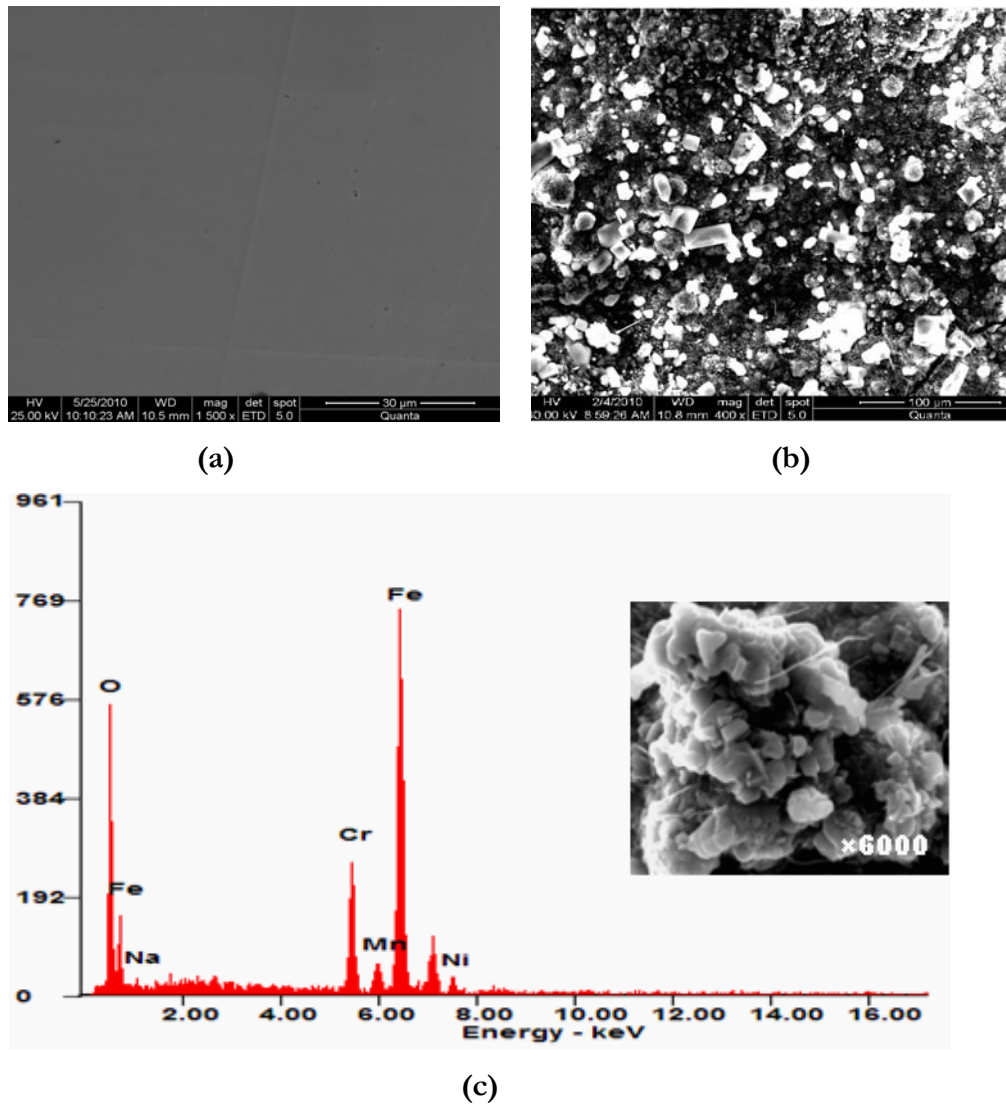


Figure III.20. Présentation des images MEB : (a) avant traitement de la plaque, (b) après traitement de la plaque et du spectre EDX (pris pour un grossissement de 6000 de la photographie (b)).

La Figure III.20 (a), montre une surface plate et non rugueuse de la plaque du substrat 316 L, après polissage et lavage, le polissage de la surface des substrats est principalement considéré pour éliminer les défauts de surface qui peuvent activer comme une source potentielle pour l'initiation de sites de fissurations prématurées.

Après traitement, par immersion du substrat dans la solution NaOH à 10M, chauffée à 60°C et durant 24 h, puis séché et calciné à 500°C pendant 1 h, la surface du substrat (Fig. III.20 (b))

montre des particules sous forme de prisme et une composition présentée sur le spectre de la Fig. III.20 (c) qui indique la présence des éléments suivants : Fe, Ni Cr, Na et O.

Les éléments Fe, Ni et Cr sont les constituants majeurs du 316 L et le Na/O est la composition de la couche du revêtement d'oxyde chromique de sodium, formée à la surface du substrat.

### **III.1.3.3. Conclusion**

Quand la température atteint 500°C, il y a formation de la phase d'oxyde chromique de sodium,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

La phase d'oxyde chromique de sodium pourrait se transformer si la température dépasse 500°C ainsi il y aura formation d'oxyde de fer et oxyde chromique de fer, la surface du substrat renfermant une couche d'oxyde de fer peut conduire à une couche de revêtement instable, ce qui peut, ultérieurement, mener à l'écaillage de la couche de revêtement.

500°C est considéré comme la température optimale pour le traitement thermique sous air, du fait de la stabilité de la couche d'oxyde chromique de sodium ainsi formée.



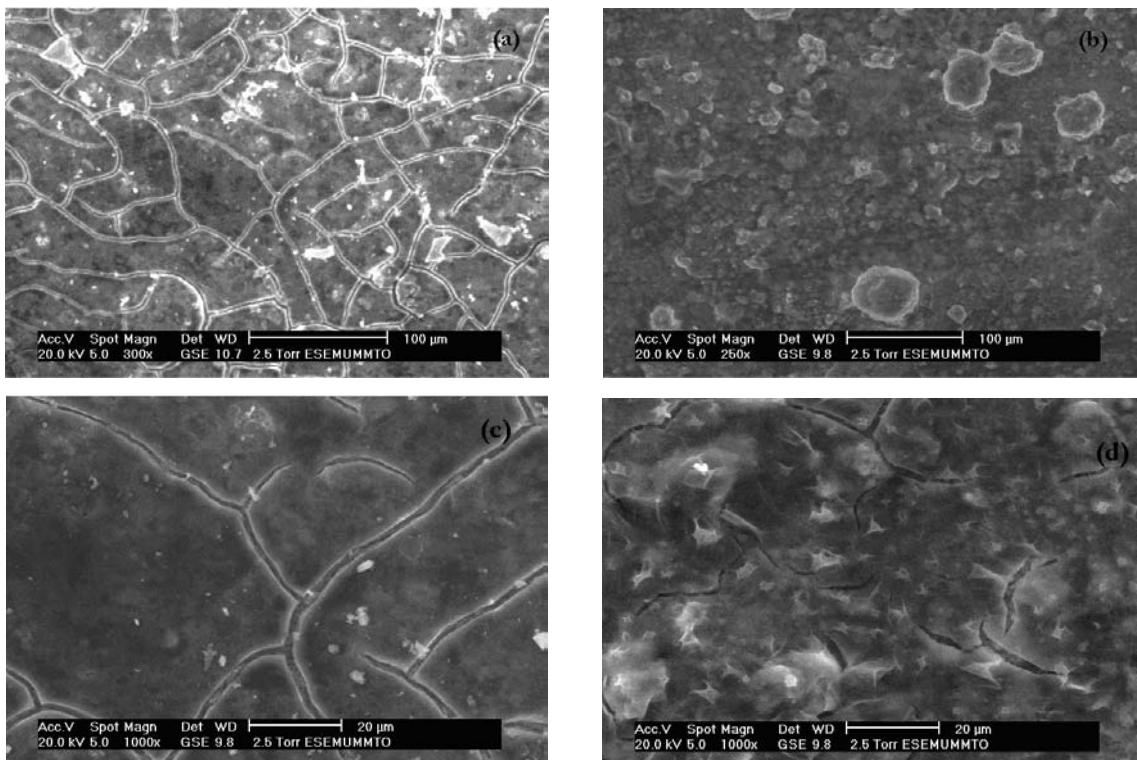
## III.2. Paramètres d'optimisation des couches d'hydroxyapatite

En se basant sur les résultats de la caractérisation du sol, gel séché et de la poudre d'hydroxyapatite, ainsi que les résultats de l'étude concernant l'optimisation des paramètres de déposition et de calcination des revêtements d'HAp, nous avons essayé d'établir une méthodologie expérimentale afin de mener à bien les manipulations, réaliser des dépôts purs, et minimiser les contraintes de retrait pouvant apparaître entre les couches.

Les revêtements sont analysés par DRX, avec une vitesse de balayage de  $0,197^\circ(2\theta)/\text{min}$ , allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ . Le MEB est utilisé pour l'observation de la structure et morphologie. L'analyse élémentaire des revêtements est réalisée par EDX, les tableaux représentatifs des différentes compositions sont rassemblés dans la partie Annexe III.

### III.2.1. Influence du processus de calcination et de vieillissement sur la morphologie et l'aspect des revêtements HAp

La Figure III.21. montre les images MEB des revêtements d'hydroxyapatite, réalisés par dip coating sur des supports en acier 316 L.



**Figure III.21. Revêtements HAp effectués à une température de  $600^\circ\text{C}$  durant 60 min, selon les deux processus de calcination par procédé de dip coating.**

Les figures III.21 (a) et (b) représentent la morphologie des revêtements d'HAp sujets à une température de calcination de  $600^\circ\text{C}$  durant 60 min à un pas de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les deux revêtements

ont été préparés dans les mêmes conditions : la vitesse de déposition est de 10 mm/min, et le nombre de couches déposées est de 5, les revêtements sont séchés à 150°C durant 15 min. L'objectif de cette étude est de voir l'influence du processus de traitement thermique des couches déposées sur la nature du revêtement obtenu.

- Pour le revêtement **(a)**, les couches ont été déposées successivement après chaque séchage, puis elles sont calcinées ;
- Pour le revêtement **(b)**, chaque couche a été calcinée séparément (pour éviter l'altération de la première couche à déposer, cette dernière a été calcinée à 600°C durant 15 min).

On peut alors observer l'aspect du dépôt préparé sur micrographies MEB :

La surface du dépôt **(a)** est lisse et fissurée, alors que celle du dépôt **(b)** présente un arrangement régulier des grains avec présence d'une certaine porosité et existence d'agglomérats de particules sphériques de même dimensions et quelques autres plus gros, ceci est du à l'effet du vieillissement du sol qui est utilisé pendant 5 jours, il est alors recommandé de fixer le nombre de couches à 4 est augmenter la vitesse de déposition à 20 mm/min. Bien que le revêtement **(b)** apparaît uniforme, des microfissures à la surface sont visibles lors d'un grossissement ( $\times 1000$ ), (Figure III.21(d)). Ces fissures sont moins importantes par comparaison à celles produites dans le cas du revêtement **(a)** qui est plus susceptible aux craquages du fait de la tension du séchage et de calcination des cinq couches à la fois (Figure III.21(c)).

La Figure III.22 représente les spectres de l'analyse EDX du revêtement **(c)** ( $\times 1000$ )

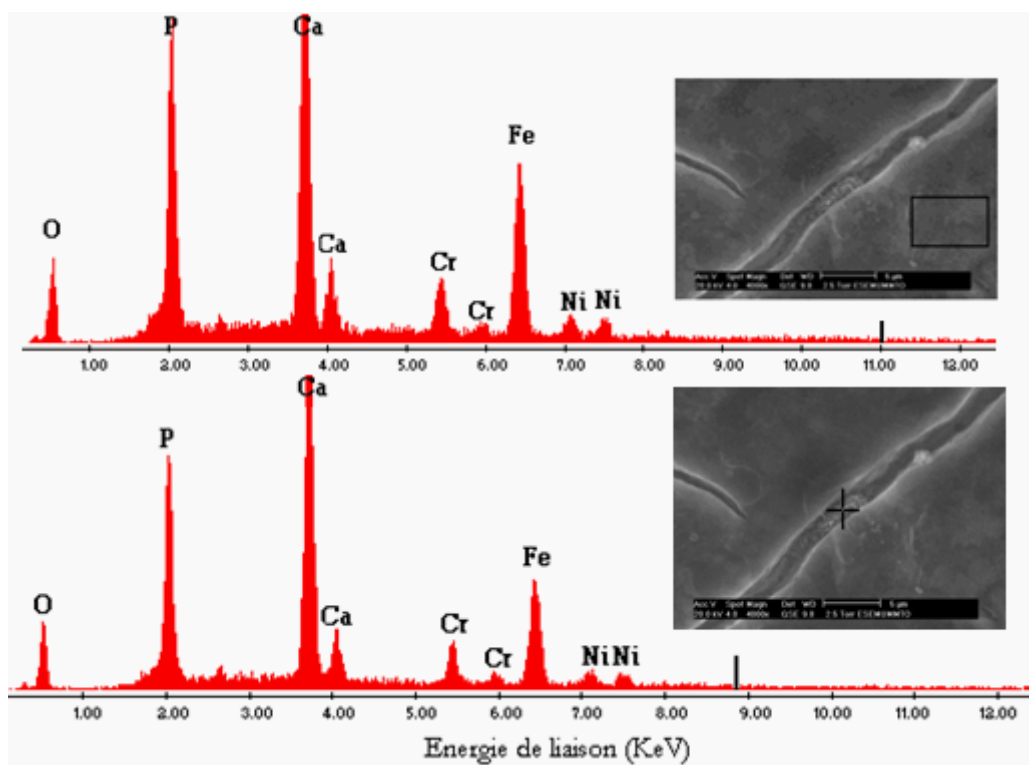
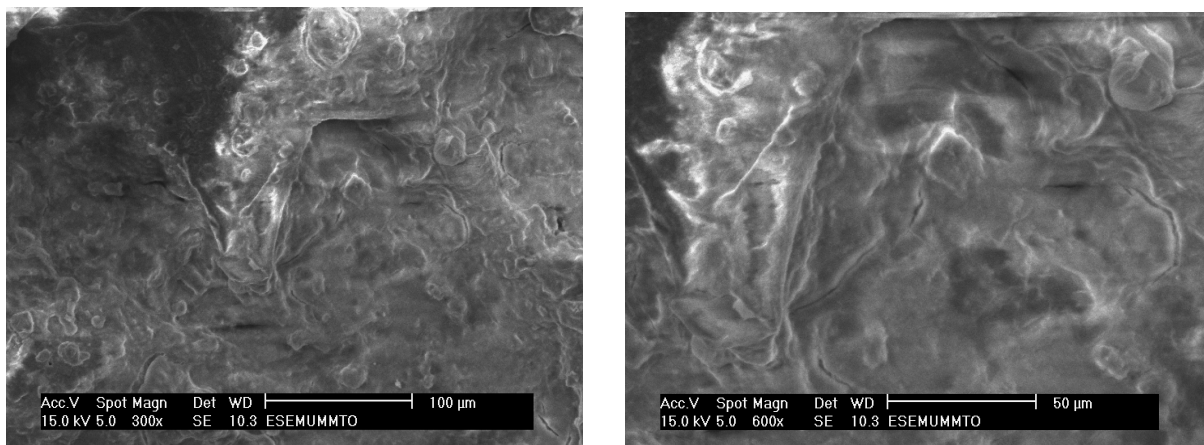


Figure III.22. Composition élémentaire du revêtement (c) pour un grossissement de 1000.

Les spectres montrent les éléments constituant de l'hydroxyapatite (Ca, P et O) du dépôt, mais aussi des éléments du substrat en raison de la faible épaisseur du dépôt. Les pics intenses de Ca, P et O, impliquent une forte présence de l'HAp dans le revêtement. Les petits pics correspondant à Fe, Cr et Ni indiquent la diffusion, à travers le substrat 316 L. La Figure III.22. nous montre également à travers l'analyse microstructurale effectuée au niveau de la fissure, la détection des éléments de composition de l'hydroxyapatite, ce qui laisse prévoir la présence des particules de l'hydroxyapatite en tout point du revêtement.

### III.2.2. Influence du procédé de déposition de l'hydroxyapatite

Sur la Figure III.23. nous observons la morphologie de la surface des revêtements d'hydroxyapatite obtenus par procédé de spin coating, avec une vitesse de déposition (centrifugation) de 2000 tr/30s. Les revêtements sont séchés à 150°C durant 15 minutes et calcinés à 600°C durant 60 min (pour éviter l'altération de la première couche à déposer, cette dernière a été calcinée à 600°C durant 15 min).



**Figure III.23. Revêtements HAp effectués à une température de 600°C durant 60 min par spin coating.**

La structure du revêtement apparaît très dense, cependant sa surface n'est pas lisse, et certaines microfissures sont visibles, on note clairement la présence d'agglomérats aux formes arrondies et de bosselages, qui sont dus au craquage lors du traitement thermique, du fait de l'épaisseur importante du revêtement, alors que dans le cas du dip coating (Figure III.21), les revêtements semblent être plus continus. Ces résultats montrent, l'influence de la vitesse de centrifugation ou de rotation sur l'aspect des dépôts réalisés par spin coater.

### III.2.3. Effet de variation de la vitesse de déposition et du traitement thermique

**Essais 1 :** la Figure III.24. représente les images MEB des différents dépôts d'hydroxyapatite effectués selon les conditions optimisées auparavant.

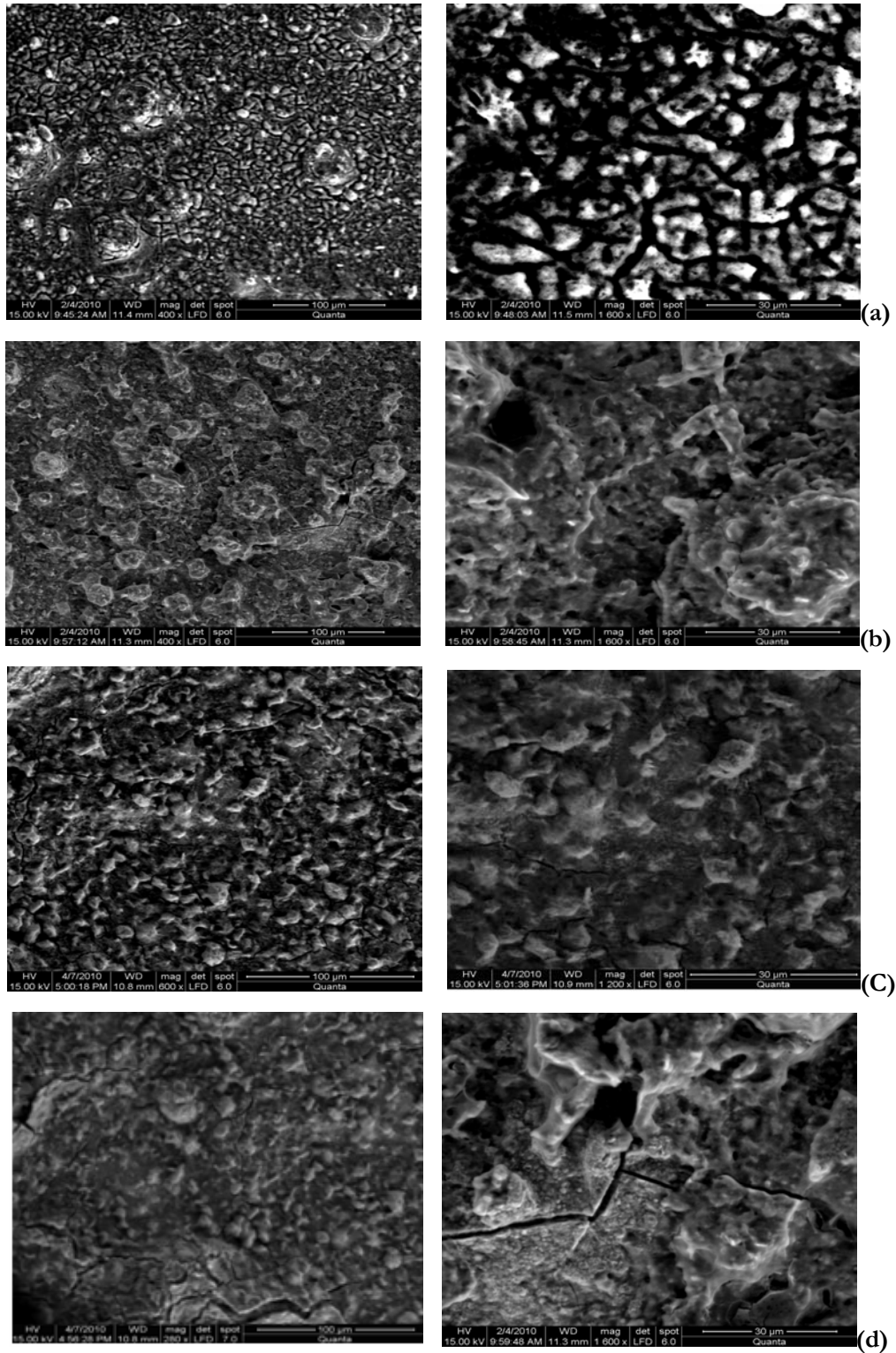


Figure III.24. Analyses MEB des revêtements HAp (a), (b), (c) et (d) réalisés par dip coating.

L'observation de la surface des quatre échantillons révèle que :

➤ Le dépôt **(a)** effectué à une vitesse de 20 mm/min et calciné à 600°C durant 60 min, possède une surface de structure, poreuse et très fine, avec présence de zones blanches et rondes qui ne sont autres que des éclatements au niveau de la dernière couche. Le grossissement de l'image montre des petits agrégats de géométrie irrégulière. En fait, la contraction du revêtement lors du processus de calcination et de transition de phase à partir d'une apatite amorphe vers une apatite cristalline peut être responsable de la perte de l'intégrité structurale des revêtements de sections trop minces.

➤ Le dépôt **(b)** effectué à une vitesse de 30 mm/min et calciné à 600°C durant 60 min, montre une surface qui n'est pas lisse avec présence de quelques trous, selon les deux figures, ce revêtement apparaît moins poreux et plus dense que le précédent.

➤ Le dépôt **(c)** effectué à une vitesse de 50 mm/min et calciné à 600°C durant 60 min, semble s'étaler sur toute la surface du substrat, certaines fissures sont visibles dans le revêtement, et c'est la contrainte délivrée lors du chauffage et de refroidissement qui peut être responsable.

➤ Le dépôt **(d)** effectué à une vitesse de 50 mm/min et calciné à 750°C durant 30 min, est plus compact avec une forte présence de cavités et creux, en plus de l'apparition de fentes.

Au fur et à mesure que la vitesse de déposition augmente 20, 30 puis 50 mm/min et pour une même température et temps de calcination 600°C/60 min, le revêtement est plus uniforme.

Au fur et à mesure que la température augmente de 600°C à 750 °C, pour une même épaisseur, le revêtement est moins poreux, plus dense et fortement compacte.

La Figure III.25. présente les analyses EDX des 2 échantillons **(a)** et **(c)**, l'analyse est effectuée pour des grossissements de 1600 et 1200, respectivement.

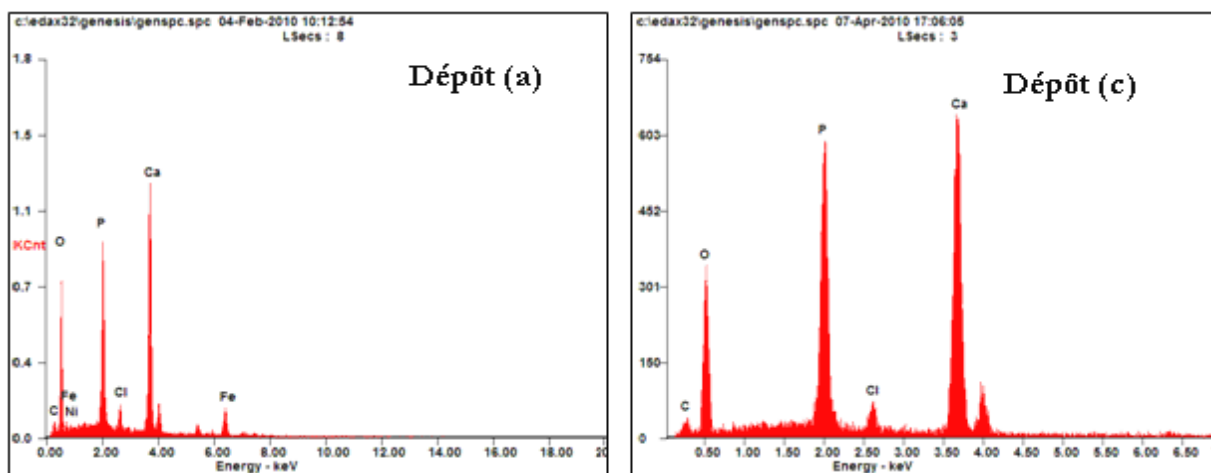


Figure III.25. Analyses EDX des deux revêtements HAp (a) et (c).

Sur le spectre EDX du revêtement HAp, on retrouve les pics de carbone, indiquant la présence de l'élément C dans les revêtements, ce qui montre que l'HAp est carbonatée, d'ailleurs les rapports molaires Ca/P de ces deux revêtements sont de 1,77 et 1,604, respectivement. On remarque aussi la présence de petits pics correspondant aux ions de chlore. Ces ions proviennent de la solution de nitrate de calcium et de l'éthanol qui sont purs à 98 %, en contact avec la surface du substrat, ils s'incrudent et par conséquent, ils apparaissent à l'interface et à la surface du revêtement.

Le spectre indique la composition élémentaire du substrat revêtu. Les pics relatifs à Ca et P sont intenses, ceci suggère la présence de l'HAp sur toute la surface du métal. La diminution de l'intensité des pics de Fe, Cr et Ni caractéristiques du substrat dans le dépôt (c) est due à la densité du revêtement et l'augmentation de l'épaisseur du film.

Les Figures III. 26 (1) et III. 26 (2) représentent les diagrammes DRX des deux dépôts (a) et (c), respectivement. On peut identifier les raies de diffraction d'une hydroxyapatite cristalline et celles du substrat.

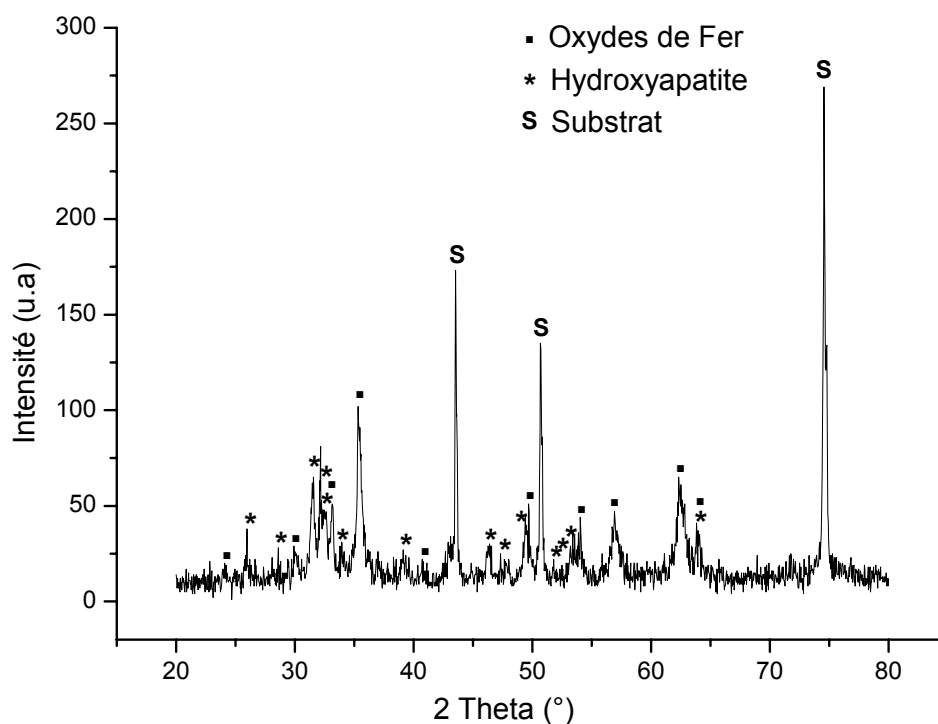


Figure III.26.1. Analyse DRX du dépôt (a).

La calcination à 600°C mène à l'apparition dans le système d'une quantité d'oxydes du substrat, oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et oxyde chromique de fer  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , qui représentent des pics plus intenses que HAp. Ces phases résultent de l'oxydation du métal et sa diffusion à la surface du revêtement.

Par contre, Dans le cas du dépôt **(c)** (Figure III. 26 (2)), le spectre de diffraction du revêtement n'a détecté qu'une seule phase d'oxyde ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) qui est moins importante que celle de HAp. Ce résultat étant en accord avec les résultats du MEB et de l'EDX, on pourrait alors dire que le dépôt **(c)** effectué à 50 mm/min est moins susceptible aux effets du traitement thermique.

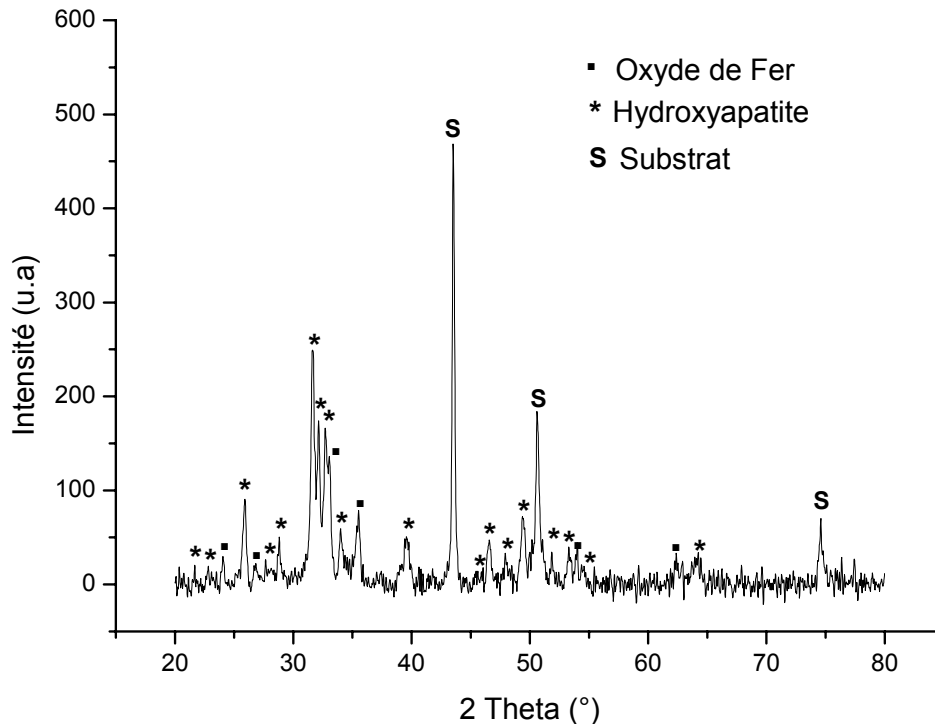


Figure III.26.2. Analyses DRX du dépôt (c).

En augmentant l'épaisseur des films, les dépôts sont bien meilleurs, cependant leurs surfaces représentent des fissures plus ou moins importantes. A 600°C, on peut dire que les dépôts obtenus sont compacts, l'élévation de la température de calcination à 750°C, provoque une diminution de la porosité par conséquent une élévation de la cristallinité et de la taille des grains, ce qui fait que le film obtenu est plus dense et plus uniforme, néanmoins, ce dépôt, représente des fendillements.

Une structure cristalline élevée diminue le taux de dissolution des revêtements, une fois implanté, il n'y a pas de circulation du fluide physiologique à travers les pores du revêtement d'HAp, alors une certaine microporosité est nécessaire pour le développement de l'os en contact avec l'implant.

Nous pouvons constater que les revêtements d'hydroxyapatite synthétisés dans ces conditions ne sont pas bien adaptés pour l'application médicale, puisque ils sont très denses, fissurés et surtout contiennent des particules d'oxydes de fer. Il est alors recommandé d'augmenter la vitesse de déposition et réduire la température de calcination.

**Essais 2 :** la Figure III.27 montre les micrographies MEB des revêtements préparés dans les conditions suivantes :

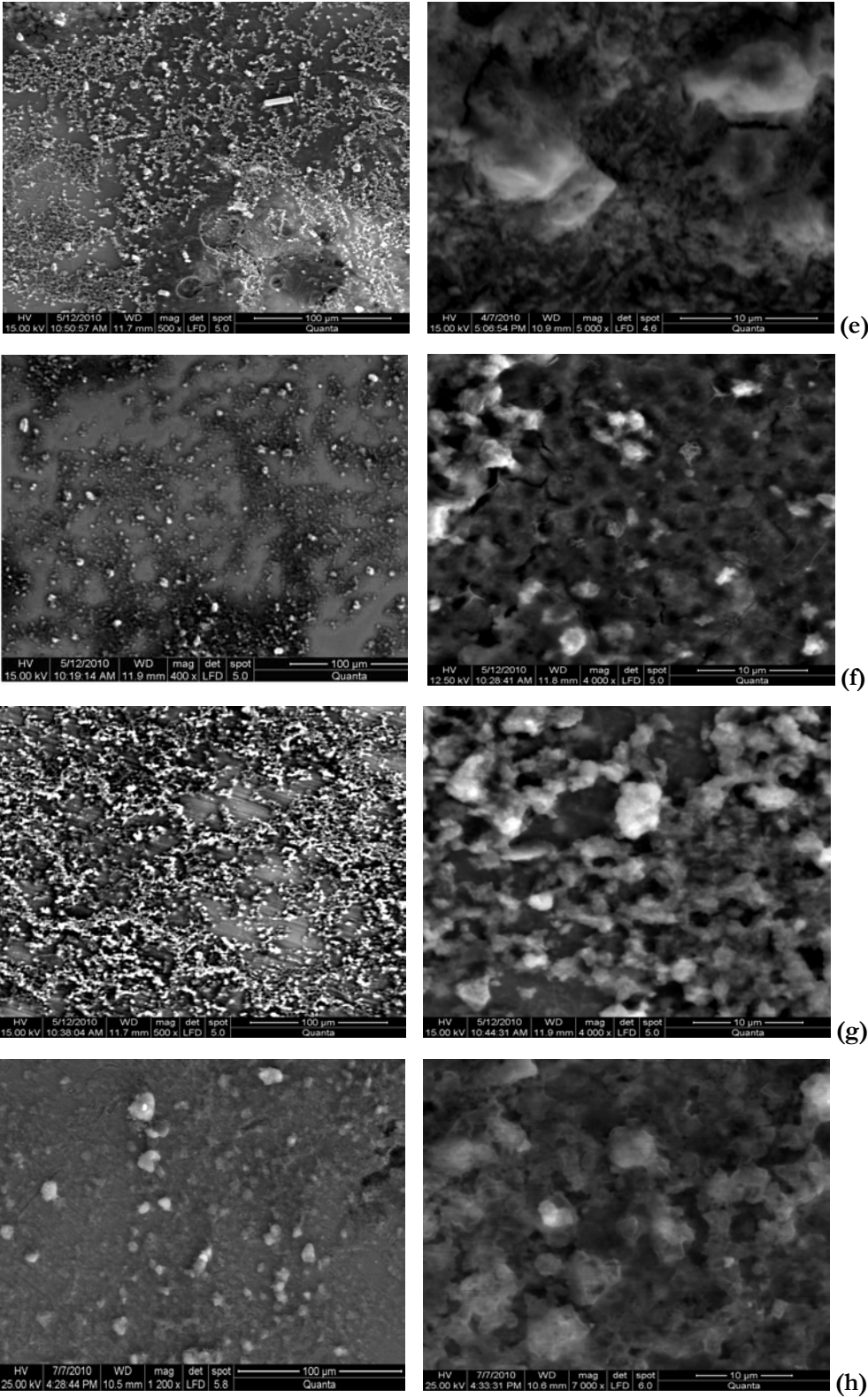


Figure III.27. Analyses MEB des revêtements HAp (e), (f), (g) et (h) réalisés par dip coating.



➤ Dépôt **(e)** effectué à 100 mm/min et calciné à 500°C durant 10min : la morphologie de la surface consiste en une distribution des particules de forme sphérique et de nature amorphe.

➤ Dépôt **(f)** effectué à 100 mm/min et calciné à 500°C durant 60min : ce dépôt représente une structure semblable au dépôt **(e)** mais qui apparaît plus dense. Pour un fort grossissement, on remarque que le dépôt est très poreux. Les pores sont bien connectés entre eux pour former un réseau continu, qui peut être un avantage pour la circulation du fluide physiologique à travers le revêtement quand il est utilisé pour des raisons biomédicales.

➤ Dépôt **(g)** effectué à 150 mm/min et calciné à 500°C durant 60min : les micrographies MEB montrent que ce dépôt est non homogène. Le revêtement est composé à la surface de gouttelettes partiellement fondues, dispersées avec des régions où le matériau est solidifié, qui constituent la structure de la dernière couche d'hydroxyapatite déposée, ceci peut être dû à une section trop épaisse du revêtement. Ce phénomène est observé également à la surface des deux premiers dépôts **(e)** et **(f)**, cependant il est moins important.

➤ Dépôt **(h)** effectué à 80 mm/min et calciné à 500°C durant 60min : montre une microstructure homogène avec une distribution uniforme des particules et présence de quelques micropores.

La Figure. III.28 présente les analyses EDX de ces dépôts, ( $\times 4000$  et  $\times 7000$ ).

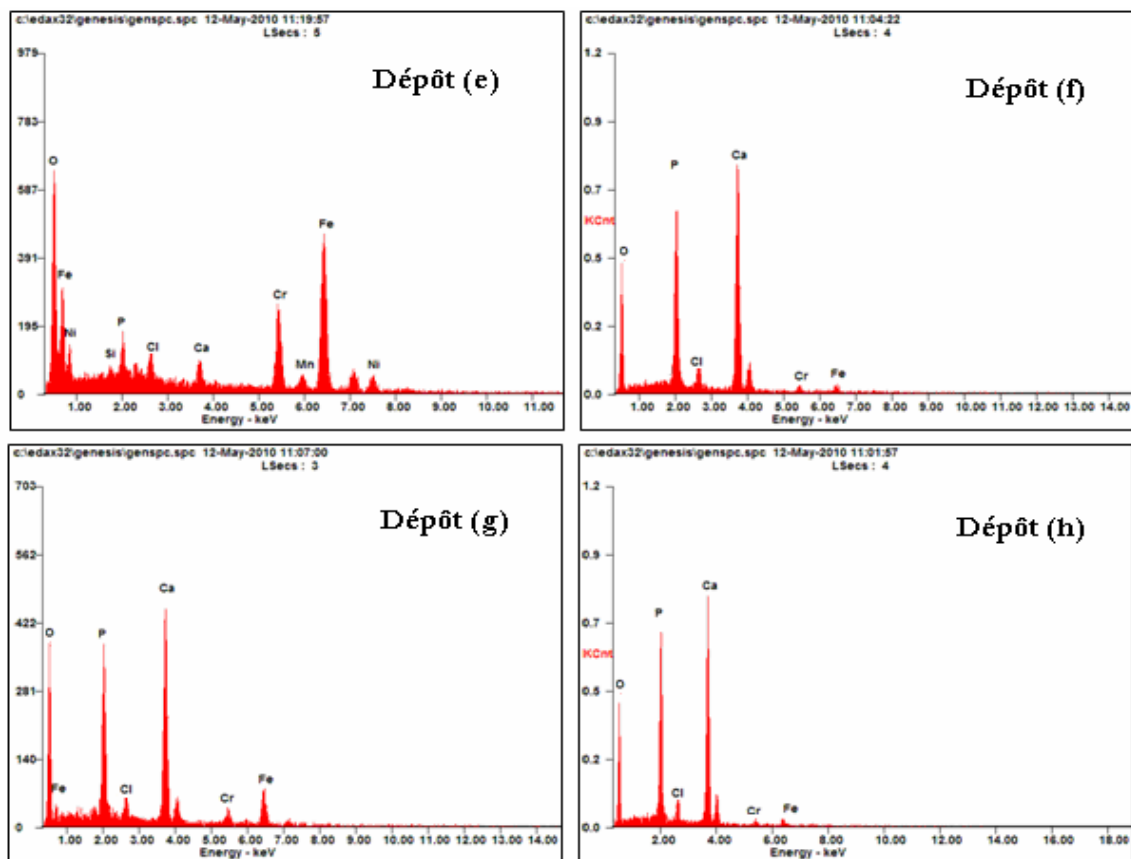


Figure III.28. Analyses EDX des revêtements HAp (e), (f) (g) et (h).

Les spectres obtenus par l'analyse EDX enregistrent des pics de Ca, P et O qui sont plus importants que ceux du substrat, ce qui montre que les films sont épais.

Dans le cas des deux dépôts **(f)** et **(h)**, le substrat est presque revêtu en toute sa surface. Alors que dans le cas du dépôt **(g)** il y a une bonne apparition des pics du substrat, ce qui montre qu'il y a écaillage du film en certains endroits du dépôt.

Pour une température de 500°C, et un temps de calcination de 10 min, le dépôt **(e)**, montre une surface de faible cristallinité (pics très faibles de Ca et P), d'ailleurs, on voit apparaître des pics intenses correspondant au substrat métallique. La structure apatitique des revêtements est développée lorsque le temps de calcination est fixé à 60 min.

Ces films sont de composition, également différente de celle de l'hydroxyapatite stochiométrique, les rapports molaires Ca/P correspondant sont : dépôt **(e)** : 1,12, dépôt **(f)** : 1,64, dépôt **(g)** : 1,78 et enfin dépôt **(h)** : 1,58.

Les Figures III.29 (1) et (2) représentent de manière comparative les spectres DRX des films d'hydroxyapatite, tous les pics existants correspondent à la phase d'HAp uniquement.

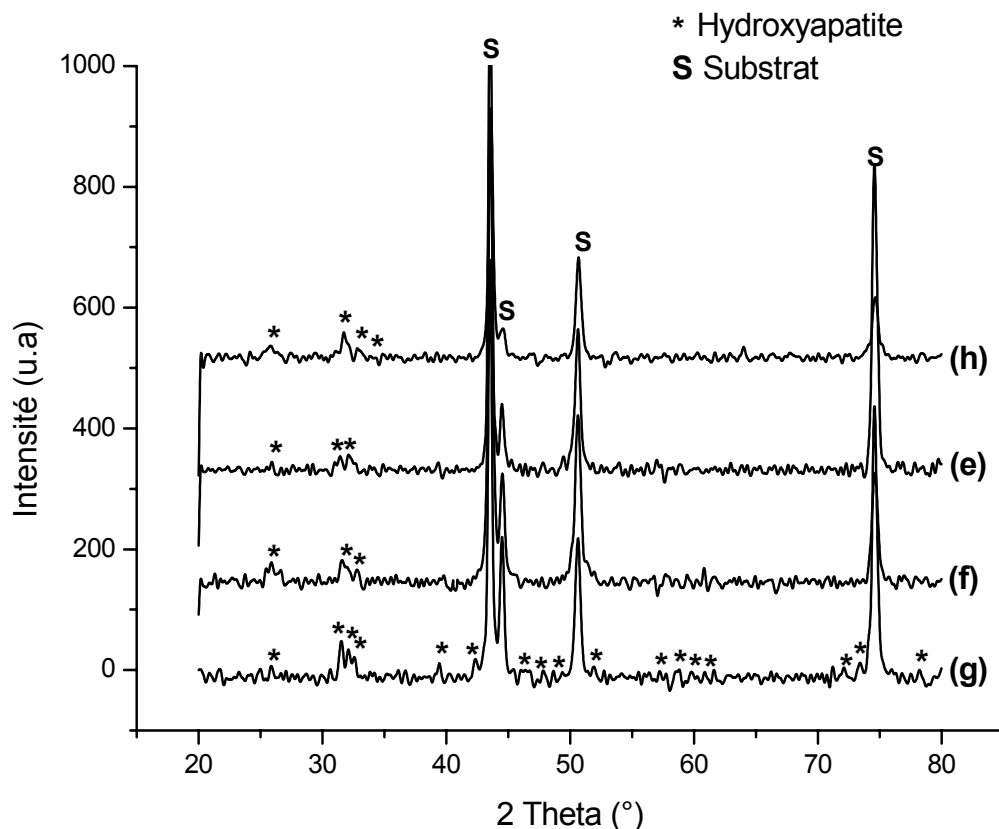


Figure III.29.1. Analyses DRX des revêtements HAp (e), (f), (g) et (h).

La DRX montre que ces dépôts synthétisés à 500°C sont moins cristallins, et que la résolution des pics est encore meilleure pour un temps de calcination de 60 min (figure III.29.2).

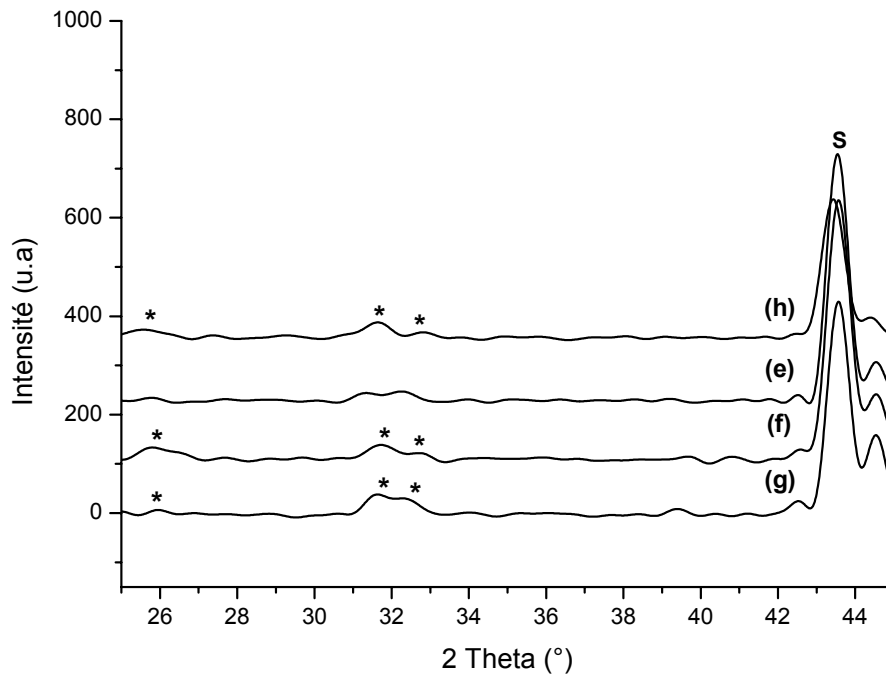


Figure III.29.2. Analyses DRX des revêtements HAp (e), (f), (g) et (h) (agrandissement).

De manière générale, de meilleurs résultats sont observés pour le dépôt réalisé à 80 mm/min et calciné à 500°C durant 60 min.

### III.2.4. Conclusion

Les revêtements HAp sont synthétisés à partir de technique sol gel en utilisant le nitrate de calcium et le pentoxyde phosphorique comme précurseurs, et l'alcool éthanoïque comme solvant de base. Le temps de vieillissement de la solution sol est analysé en termes de morphologie et de structure du revêtement. Les résultats expérimentaux révèlent que le revêtement constitué de 4 couches HAp dérivées du sol vieilli durant 72 h est plus stable pour la synthèse de revêtements homogènes. Nous avons vu également que le processus de calcination et le procédé de déposition des couches d'hydroxyapatite sont deux paramètres très influents sur la structure du revêtement produit.

Comme nous l'avons souligné auparavant, c'est seulement dans le cas du dépôt réalisé à 80 mm/min et calciné à 500°C durant 60 min que l'on retrouve les qualités requises pour la fabrication des implants ou prothèses.

Les microanalyses ont conduit à différentes valeurs de Ca/P allant de 1,12 à 1,78, cet écart peut être dû à la différence de porosité des points analysés ou à une inhomogénéité des différents films. Les revêtements synthétisés selon ces conditions contiennent une hydroxyapatite carbonatée.

### III.3. Paramètres contrôlant la structure et l'adhérence des couches minces

Au cours de cette partie, nous proposons d'élaborer par la technique de dip coating des multicouches de céramiques de nature différente en vue d'élaborer des matériaux pouvant combiner plusieurs propriétés. Nous avons tenté ainsi de réaliser 4 types de revêtements d'hydroxyapatite : sur une surface métallique traitée, sur une surface métallique revêtue de sous couches d'oxydes de titane et de silice et des revêtements composites présentant une composition optimale en HAP et  $\text{TiO}_2$ .

L'objectif tracé est d'obtenir une meilleure compréhension du phénomène se déroulant à l'interface substrat-film, pour une utilisation avancée de ces revêtements.

Afin d'avoir une bonne compréhension des phénomènes intervenant durant l'arrachement de la couche de revêtement, une caractérisation approfondie de ces couches est réalisée. Celle-ci comprend la :

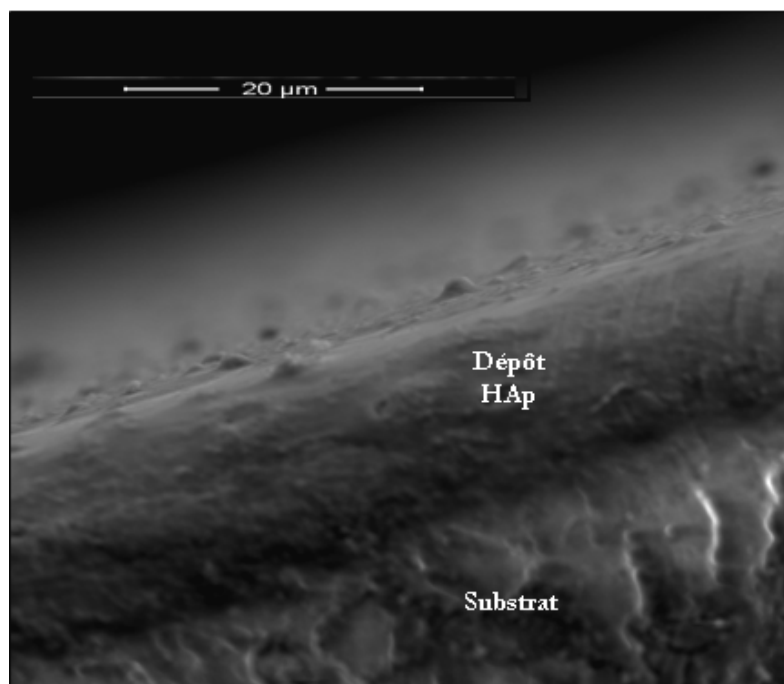
- Détermination de l'homogénéité de la surface ;
- Détermination de la composition ;
- Détermination de l'épaisseur ;
- Détermination de la dureté de la couche ;

La caractérisation structurale de ces revêtements sera réalisée par les différentes méthodes citées auparavant, la caractérisation mécanique, par contre, est réalisée par test de microindentation Vickers.

### III.3.1. Variation et caractérisation microstructurale de l'interface substrat-film

#### III.3.1.1. Effet du traitement de surface du substrat

**Topographie de surface et section transversale :** la Figure III.30. représente le dépôt d'hydroxyapatite déposé sur une surface métallique revêtue d'une couche très fine en  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  avec une vitesse de 80 mm/min et calcinée à 500°C durant 60 min à un pas de 5 °C/min.



**Figure III.30. Image MEB de la section transversale et superficielle du dépôt HAp sur la plaque 316 L traitée (présence de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  en surface).**

L'image prise au MEB de la section transversale montre que la surface du revêtement préparé dans les conditions optimales est dense et uniforme, et ceci suggère qu'il y a moins de contraction de volume par effet de tension de séchage et de calcination. Aussi, la couche du revêtement est d'épaisseur régulière, elle est d'ordre micrométrique et estimée à 12,5 µm. Le dépôt apparaît fermement attaché au substrat, à travers un enchevêtrement mécanique et des forces de liaison chimique. La présence d'un oxyde interne  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , est bénéfique pour la liaison de la couche d'hydroxyapatite au substrat métallique puisque ce dernier porte à la surface des groupements hydroxyles OH (après adsorption des molécules d'eau).

**Identification de phase :** la Figure III.31. représente le diagramme DRX du dépôt d'hydroxyapatite, on retrouve les pics les plus intenses caractéristiques de cette dernière ainsi que ceux du substrat métallique.

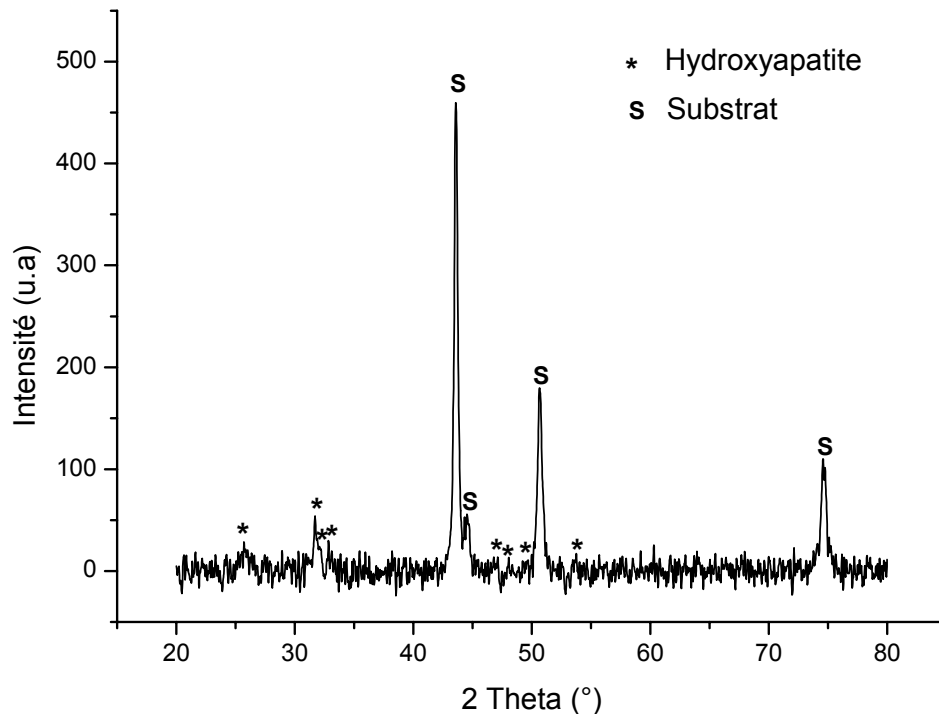


Figure III.31. Diagramme DRX du dépôt HAp sur plaque traitée.

**Conclusion :** la modification de la surface du substrat contribue au développement d'une meilleure interface film/substrat grâce à la présence d'une couche fine et protectrice d'oxyde chromique. Le film du dépôt résultant est pur et uniforme.

### III.3.1.2. Effet des sous couches d'accrochage des oxydes $\text{TiO}_2$ et $\text{SiO}_2$

#### III.3.1.2.a. $\text{TiO}_2$

##### i. Revêtements de $\text{TiO}_2$ denses et transparents

➤ **Effet du processus de vieillissement :** la morphologie de la surface du revêtement  $\text{TiO}_2$ , est donnée sur la Fig. III.32.

La Figure III. 32 (a) montre les images MEB de la surface du dépôt préparé à partir du sol de  $\text{TiO}_2$  après 24 h de prise en masse à température ambiante.

La Figure III. 32 (b) montre les images MEB de la surface du dépôt préparé à partir du sol de  $\text{TiO}_2$  vieilli à une température de  $100^\circ\text{C}$  durant 24 h. Les deux types de dépôts sont très fins et transparents, ils laissent apparaître l'aspect de la surface du substrat.

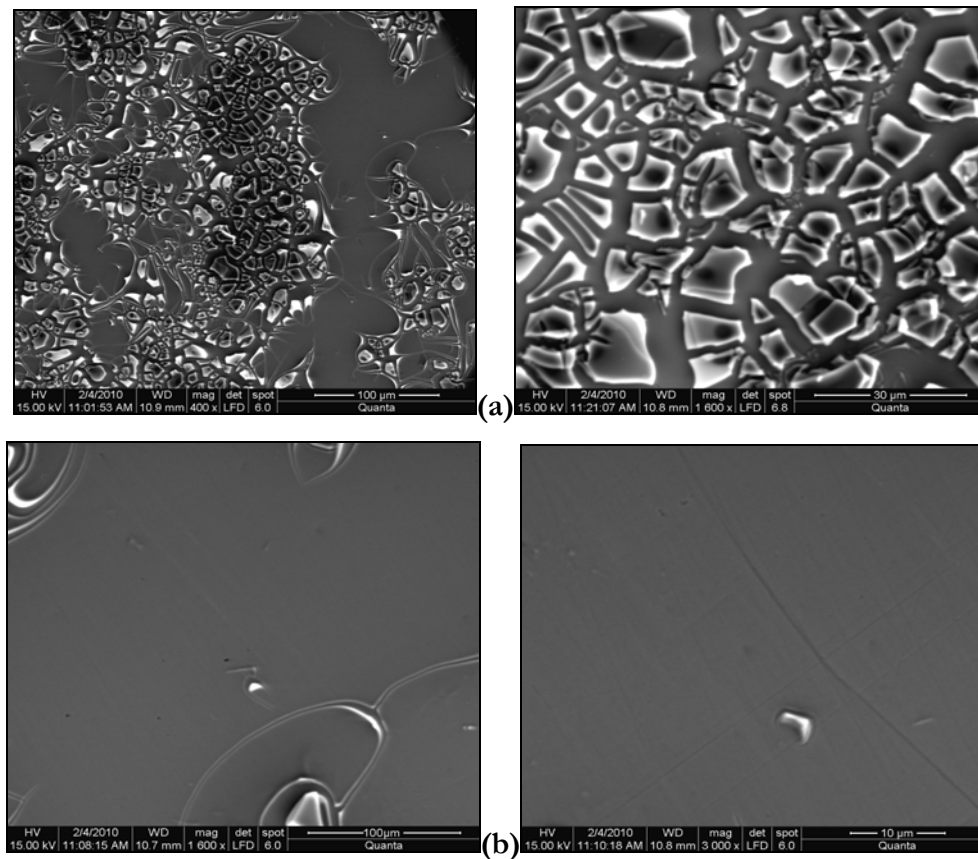


Figure III.32. Images MEB du revêtement de  $\text{TiO}_2$  calciné à  $450^\circ\text{C}$  durant 60 min.

Le dépôt (a) montre une surface fissurée, le craquage de la structure a provoqué l'apparition d'un certain nombre d'îlots séparés. Ceci est dû aux contraintes produites pendant le processus de traitement thermique. D'après Xu et al. comme le montre la Figure III. 33 (c) ceci présente un avantage dans le cas de la déposition d'une couche HAp sur ce film de  $\text{TiO}_2$ , par l'amélioration de la force de liaison entre les deux couches, le gel HAp s'écoule entre ces îlots et les remplit de manière à recouvrir la surface du film  $\text{TiO}_2$ . Par contre, le dépôt (b) montre une surface très uniforme. On peut dire que le chauffage du sol à  $100^\circ\text{C}$  aboutit à un dépôt homogène, ce qui est en accord avec les résultats de Balamurugan et al. montrés sur la Figure III.33 (d).

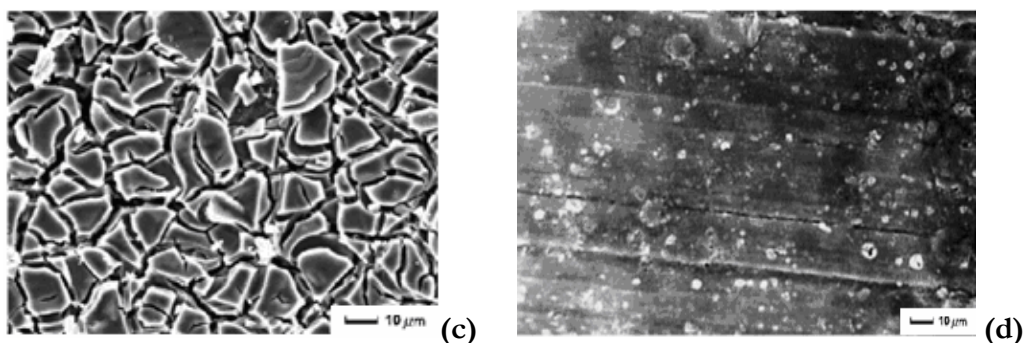


Figure III.33. Images MEB de la surface du film de  $\text{TiO}_2$ : (c) après traitement à  $560^\circ\text{C}$  [116] et (d) après vieillissement des particules sol à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24h [105].

La Fig. III.34. illustre le spectre EDX, correspondant aux éléments présents dans le film et le substrat.

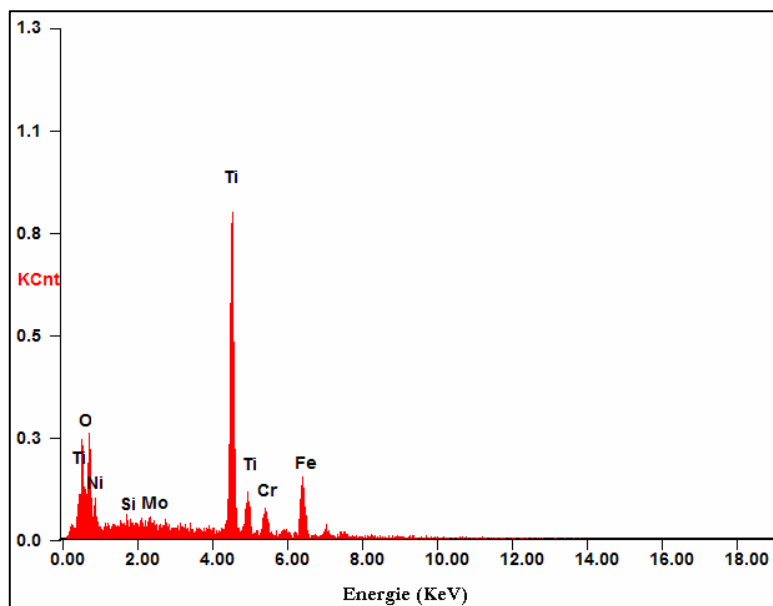


Figure III.34. Spectre EDX du revêtement  $\text{TiO}_2$  sur le substrat 316 L.

On peut voir qu'il n'y a aucun pic correspondant à une impureté en dehors de ceux supposés présents dans l'échantillon.

Le diagramme DRX du revêtement de  $\text{TiO}_2$  sur le 316 L est présenté sur la Figure III.35. L'analyse DRX du revêtement montre une structure cristalline anatase.

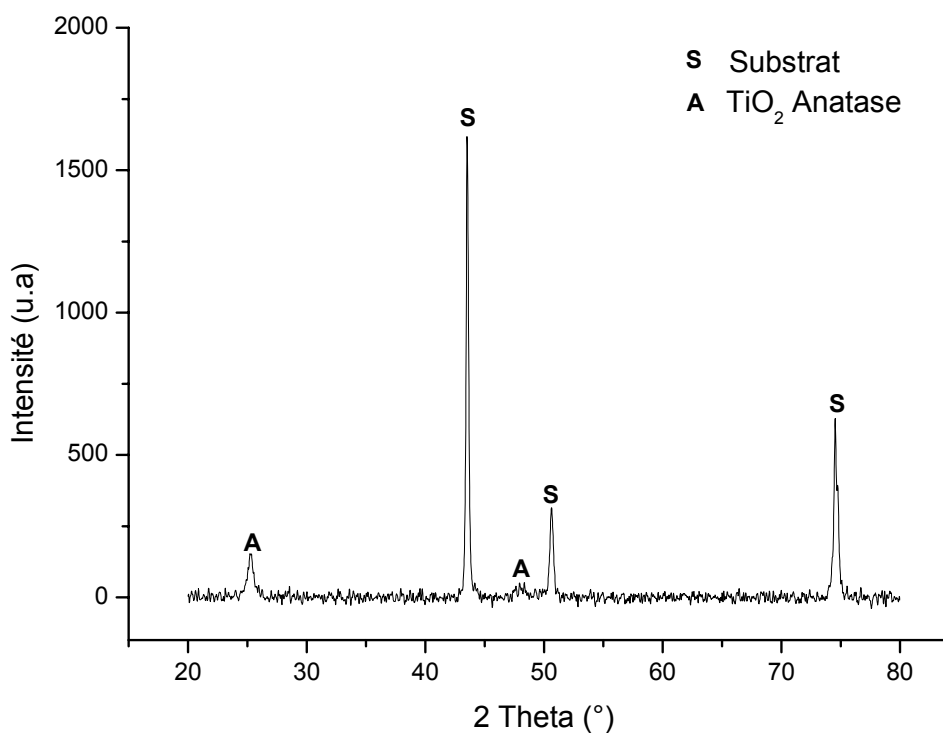


Figure III.35. Diagramme de Diffraction à Rayon X du revêtement  $\text{TiO}_2$  sur le substrat 316L.



En plus du vieillissement du gel (à 100°C), l'utilisation de faibles vitesses de déposition (20 mm/min) évitent le craquage de ces films, tout en considérant le temps et la température de calcination et mènent à l'élaboration de films purs et homogènes.

## ii. Revêtement de HAp sur le film de TiO<sub>2</sub>

**Topographie de surface et section transversale :** les Fig. III.36 (a), (b), (c) et (d) montrent les images MEB de la couche d'hydroxyapatite déposée dans les conditions optimales, à la surface du substrat revêtu par le film de TiO<sub>2</sub>.

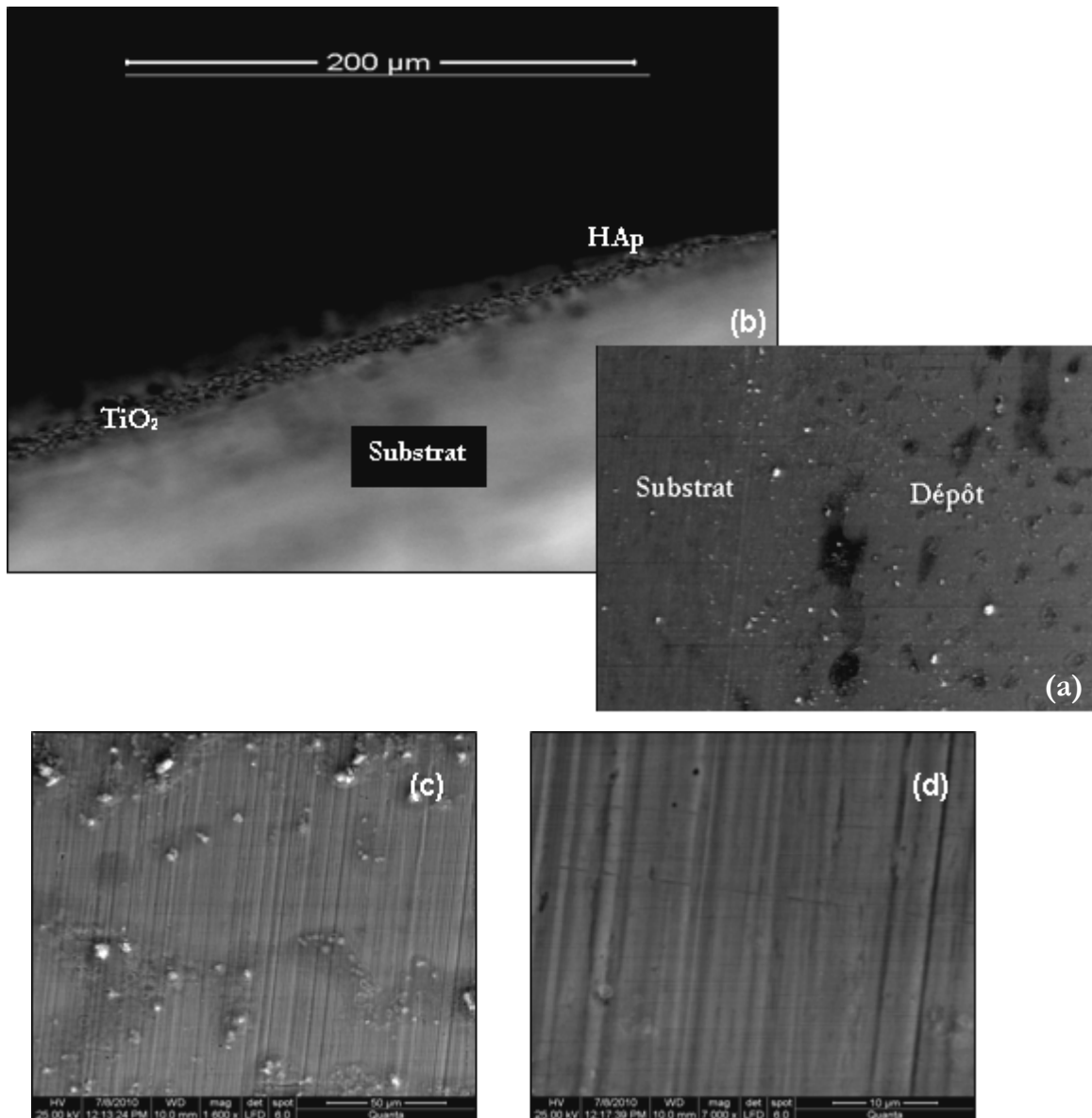


Figure III.36. Images MEB de la couche HAp déposée sur le film de TiO<sub>2</sub> : (a) vue de surface de la plaque, (b) section transversale, (c) et (d) agrandissement de (a) (×1600 et 7000), respectivement.

La Fig. III.36 (a) montre une image globale de l'échantillon : substrat, dépôt  $\text{TiO}_2$  et HAp, il est difficile de distinguer le dépôt du substrat. Les grains HAp sont difficiles à identifier, ils ressemblent à ceux de  $\text{TiO}_2$ , les particules blanches vues à la surface sont des impuretés. Les observations MEB trouvent que le dépôt contient à la surface des taches grises, apparues après calcination de la dernière couche HAp.

La Fig. III.36 (b) montre l'image en coupe des couches HAp et  $\text{TiO}_2$ . La couche  $\text{TiO}_2$  est uniforme et semble être bien tissée entre HAp et le substrat, le film HAp apparaît homogène et s'étale sur toute la surface de  $\text{TiO}_2$ . Toutefois on observe certaines zones qui sont minoritaires où il y a écaillage de la couche d'hydroxyapatite, c'est probablement dû aux effets de contractions après les processus de calcination, (ou encore aux effets de polissage).

On remarque également que la couche de  $\text{TiO}_2$ , est de structure irrégulière, probablement, c'est le fait d'avoir répété le processus de calcination de la plaque (second dépôt HAp) qui a fait que la couche interne soit discontinue et comme on l'avait signalé auparavant, et en se référant aux résultats de Xu. Nous pouvons dire qu'un certain degré de rugosité de la couche de  $\text{TiO}_2$  peut assurer une bonne déposition du sol d'HAp pendant l'opération de dip coating, en s'introduisant en tout point de la surface du film de  $\text{TiO}_2$ .

En outre, il n'y a presque pas de décollement des deux couches au niveau des interfaces HAp/ $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ /substrat, cela indique que la force d'adhérence entre les deux couches est importante.

La Figure III.36 (b) montre principalement, sur les différentes zones sélectionnées de la vue transversale de l'échantillon, que l'épaisseur du film de  $\text{TiO}_2$  déposé sur le substrat est de l'ordre de  $5,71 \mu\text{m}$ .

Pour les deux couches de HAp et  $\text{TiO}_2$ , et en estimant que les zones discontinues présentent une minorité, on estime ainsi l'épaisseur à  $14,28 \mu\text{m}$ .

Il convient de remarquer à partir des deux images réalisées pour des grossissements de 1600 et 7000, montrées sur les Fig. III.36 (c) et (d) respectivement, que le revêtement ainsi préparé est dense et homogène, et il faut noter tout particulièrement, la couleur blanche du dépôt qui caractérise l'hydroxyapatite.

On remarque au niveau de la surface du revêtement des stries qui apparaissent régulièrement dus au polissage de la plaque.

**Identification de phase :** La structure cristalline des deux couches de  $\text{TiO}_2$  et HAp superposées sur le substrat est caractérisée par DRX.

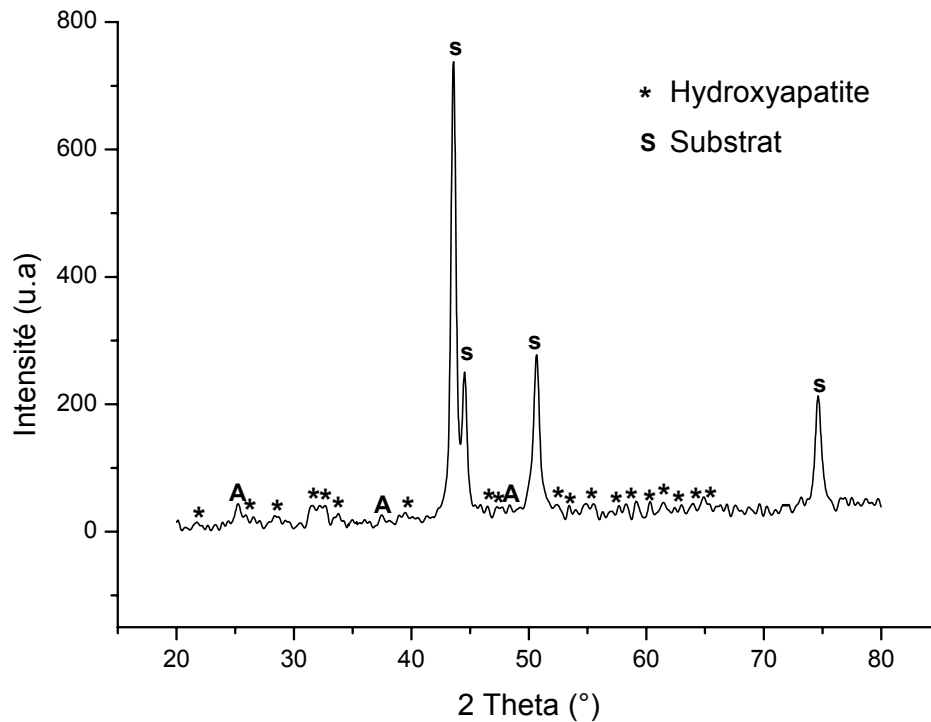


Figure III.37. Diagramme DRX du revêtement HAp sur sous couche de TiO<sub>2</sub>.

Le diffractogramme est constitué de pics aigus à 43,532°, 44,393°, 50,705° et 74,535°, qui sont attribués au substrat de 316 L.

Le tracé montre plusieurs pics majeurs, tels que (002), (211), (112) et (300), qui sont attribués à la structure d'HAp.

Le pic aigu à 25,3° correspond à la phase anatase, ce qui indique qu'il n'y a pas eu de transformation de phase, qui peut être causée par l'effet de calcination simultanée des couches d'hydroxyapatite.

### iii. Conclusion

Les films de TiO<sub>2</sub> obtenus sont minces et uniformes, ils sont généralement déposés sur des substrats en acier inoxydable 316 L ou en titane, pour des fins biomédicales.

La force de liaison du film de TiO<sub>2</sub> peut être due à sa composition chimique compatible avec celle de l'hydroxyapatite et à l'affinité des particules de titane vis-à-vis du substrat métallique.

Les groupements OH de TiO<sub>2</sub> forment au niveau de l'interface des liaisons surfaciques (chimiques) avec le Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>OH<sub>2</sub>.

Ces revêtements réagissent aussi contre la corrosion du substrat.

### III.3.1.2.b. SiO<sub>2</sub>

#### i. Revêtements de SiO<sub>2</sub> épais et microporeux

➤ **Influence des paramètres de dépôt :** la figure ci-dessous montre les images MEB et les spectres EDX des dépôts de SiO<sub>2</sub>.

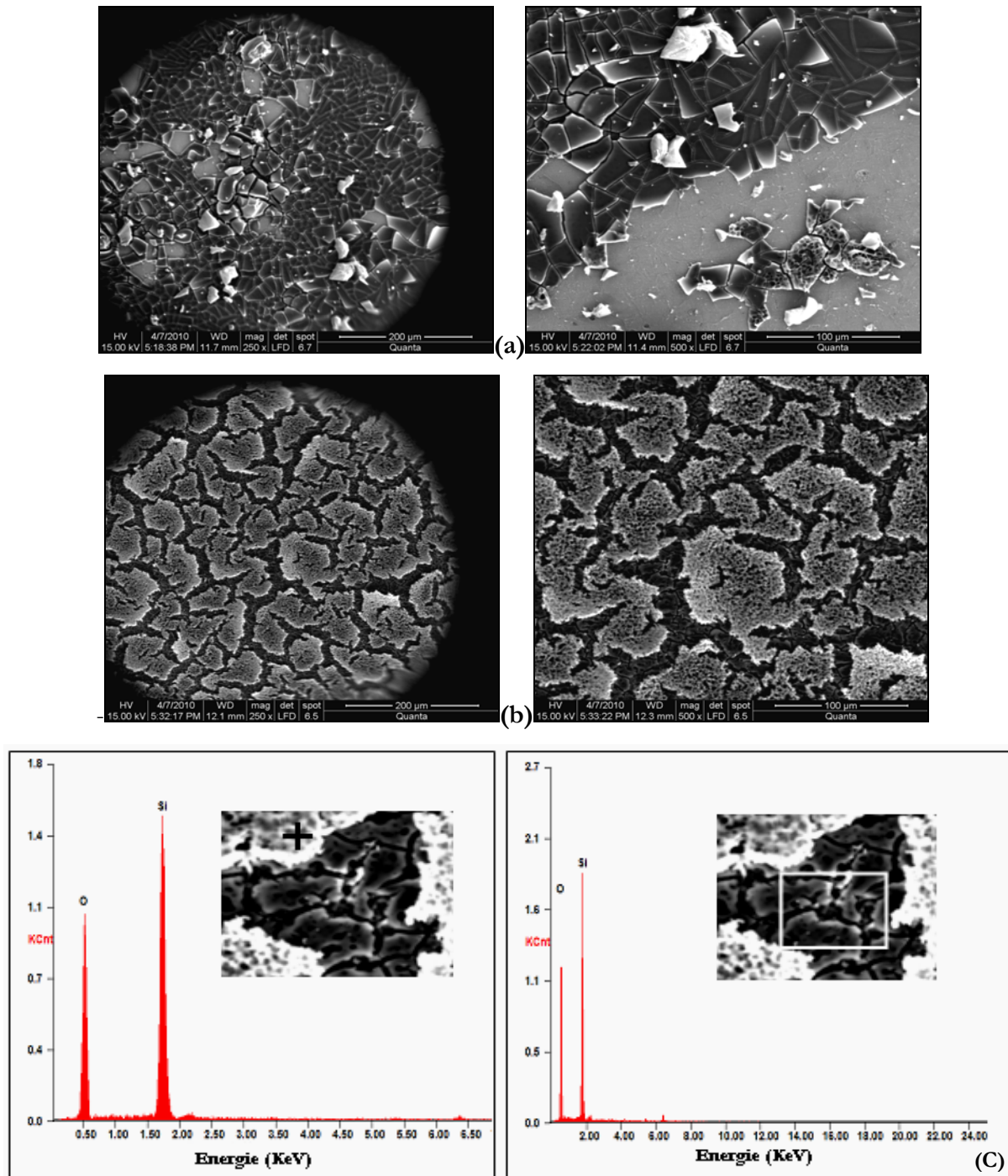


Figure III.38. Image MEB : (a) dépôt successif des couches de SiO<sub>2</sub> puis calcination à 500°C durant 60 min et (b) dépôt de la dernière couche de SiO<sub>2</sub> après 48 h de vieillissement du gel.

(c) Spectre EDX du dépôt (b) ( $\times 3000$ ).

D'après les images (a) montrées sur la Fig. III.38, la déposition et le séchage successifs des couches de  $\text{SiO}_2$ , à la surface du substrat sans calcination, entraîne l'effondrement du revêtement. Il suffit de sécher le premier dépôt et de l'immerger une seconde fois dans le sol pour que les premières fissures apparaissent à sa surface, en répétant cette opération les fissures observées à la surface s'étendent jusqu'à la profondeur, ce qui provoque l'écaillage total du revêtement. Le dépôt apparaît bien dense et homogène, cependant, il ne s'adhère pas au substrat.

Les images (b) montrent la surface du revêtement multicouche de  $\text{SiO}_2$ , calcinées chacune séparément. Bien que toutes les couches de  $\text{SiO}_2$  déposées soient réalisées avec le même sol, mais après 48 h de vieillissement dans le cas de la dernière couche, et une même vitesse de déposition (100 mm/min), l'échantillon montre une surface hétérogène. Sur la Figure. III (C) ( pour un grossissement de 3000 de l'image (b)), on voit bien que la dernière couche est de structure différente par rapport aux précédentes, pourtant l'analyse EDX montre une composition élémentaire semblable, une composition sans aucune impureté, autre que les phases constituantes de  $\text{SiO}_2$ .

On peut expliquer ce phénomène par l'effet de variation de la viscosité. Une viscosité trop élevée du sol (>25,70 mPa.s) induit non seulement à la formation d'une couche relativement épaisse, mais aussi, à une surface de morphologie, bien spécifique. Pour d'éventuelles préparations de dépôts de silice, Il est préférable d'utiliser le sol de  $\text{SiO}_2$  vieilli durant 48 h, et calciné chaque couche séparément.

## ii. Revêtement de HAp sur le film de $\text{SiO}_2$

**Topographie de surface et section transversale :** la section transversale, les interfaces substrat-*film* $\text{SiO}_2$ -film HAp, l'homogénéité, l'épaisseur et les défauts de revêtements sont observés par microscopie électronique à balayage et les images réalisées sont présentées sur la Figure III.39.

Les revêtements composés de multicouches de  $\text{SiO}_2$  et HAp sont obtenues en considérant les conditions de travail précédentes, ils représentent une surface uniforme avec une distribution de particules homogène (Fig. III.39 (a)).

La Fig. III.39 (b), montre la section transversale de la couche HAp, déposée sur sous couche de  $\text{SiO}_2$  les deux couches apparaissent être confondues entre elles, pour former un seul revêtement, contenant un mélange de particules de silice et d'hydroxyapatite. Quelques petites failles sont générées au sein de ce revêtement, ce qui peut représenter l'interface de séparation des deux couches de HAp et  $\text{SiO}_2$ , sinon le dépôt est principalement uniforme sur tout le reste des zones et apparaît bien accroché au substrat.

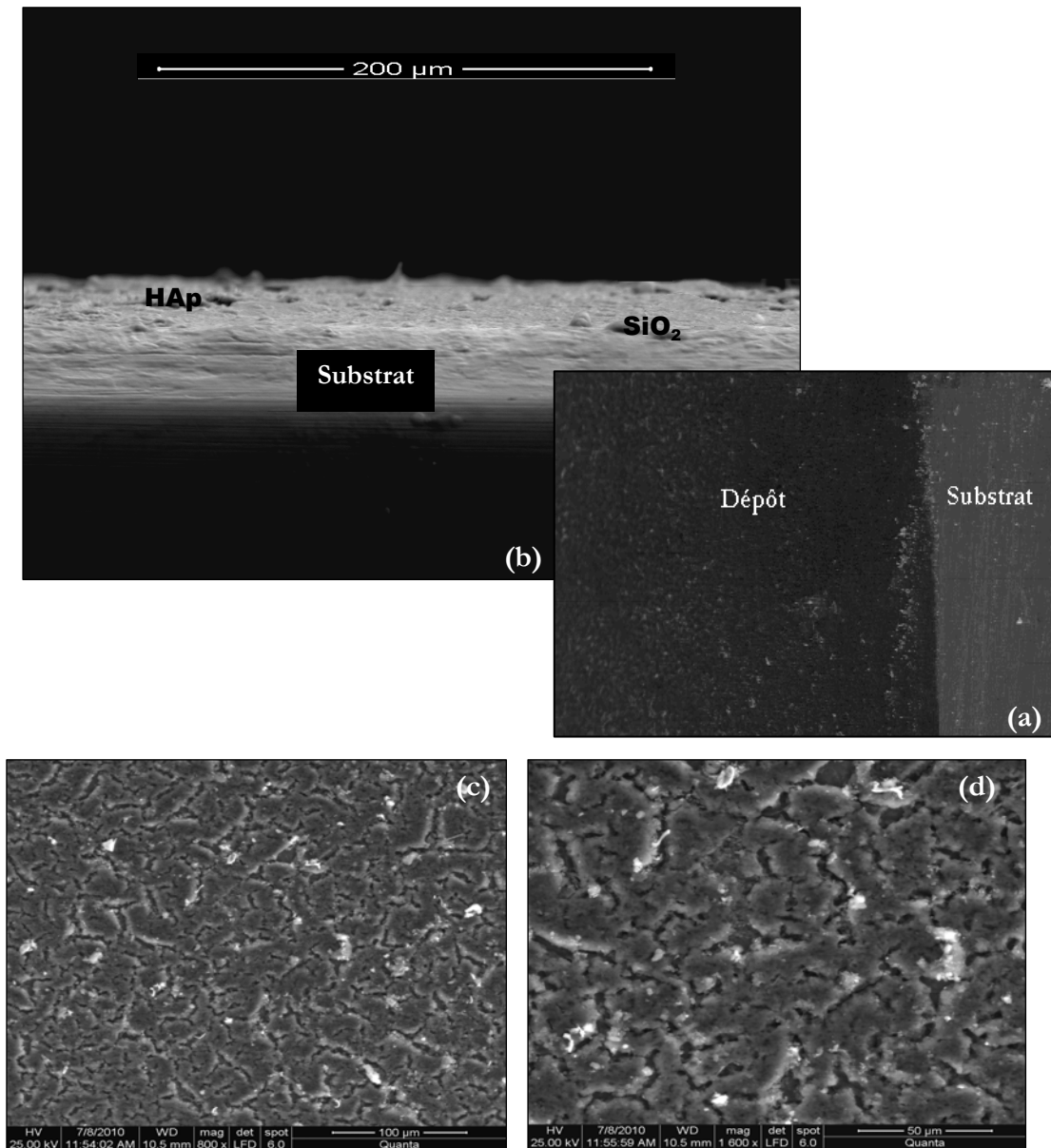


Figure III.39. Images MEB de la couche HAp déposée sur le film de  $\text{SiO}_2$ : (a) vue de surface de la plaque (b) section transversale, (c) et (d) agrandissement de (a) ( $\times 800$  et  $1600$ ), respectivement.

Ces revêtements sont épais par rapport aux précédents (HAp sur couche de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  et HAp sur film de  $\text{TiO}_2$ ), leurs épaisseur est de  $17,14 \mu\text{m}$ .

Les images (c) et (d) de la Fig. III.39. présentent pour un grossissement de 800 et 1600 respectivement, montrent que le dépôt est bien densifié, on voit apparition de fentes qui peuvent jouer le rôle de réservoirs pour localiser la solution sol de HAp. Il n'y a pas de fissures décelables dans la structure poreuse de ces revêtements.

**Identification de phases :** le spectre DRX de la surface du revêtement HAp est montré sur la Figure III.40. Le spectre montre les phases majeures de HAp, et du substrat. Les rayons X n'ont pas détecté la phase de  $\text{SiO}_2$ , état amorphe semblable à celui de la poudre.

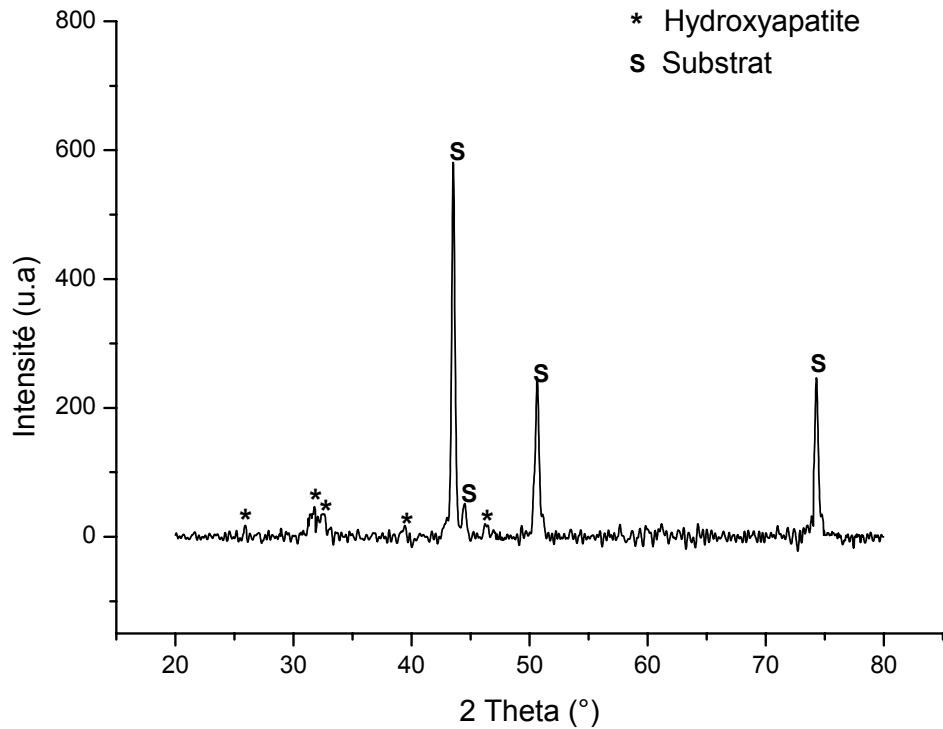


Figure III.40. Diagrammes DRX du revêtement HAp déposé sur sous couche de  $\text{SiO}_2$

### iii. Conclusion

Les revêtements sol gel de  $\text{SiO}_2$  denses et épais sont déposés sur le substrat afin de fournir une première barrière en mesure de réduire à la fois l'attaque par corrosion de l'acier et la diffusion du fer à la surface de l'échantillon. Les revêtements  $\text{SiO}_2$  sont également appliqués aux substrats métalliques pour fournir une surface extérieure bioactive pour améliorer le contact avec les films d'hydroxyapatite. Les résultats des deux analyses MEB et DRX ont révélé qu'il y a formation de la couche d'hydroxyapatite à la surface du film de  $\text{SiO}_2$ , possédant une surface extérieure de structure poreuse, avec une distribution homogène des particules.

#### III.3.1.3. Effet du dopage de HAp par la phase de $\text{TiO}_2$

**Morphologie de la surface :** les micrographies MEB des revêtements HAp dopée par le  $\text{TiO}_2$  à 20% en volume, déposés à une vitesse de 80 mm/min et calcinés à 500°C durant 60min sur le substrat 316 L sont montrées sur la Fig. III.41.

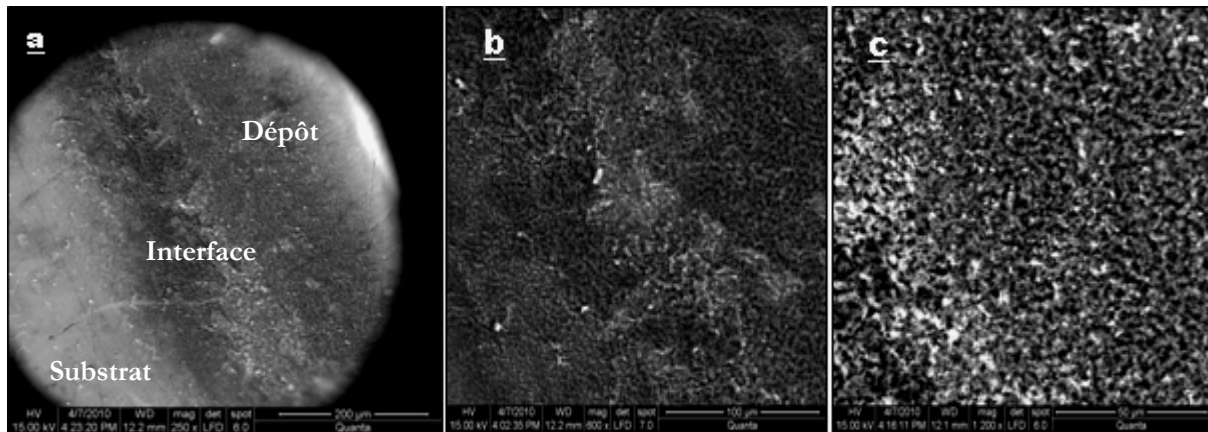


Figure III.41. Images MEB de la surface du dépôt composite HAp/TiO<sub>2</sub>: (a) vue de surface de la plaque, (b) et (c), agrandissement de (a) ( $\times 500$  et  $1200$ ), respectivement.

L'image (a) de la Fig. III.41. illustre l'interface substrat—film HAp/TiO<sub>2</sub>, on peut voir la manière dont les couches sont disposées, elles sont bien adhérentes au substrat. Ces revêtements ont une épaisseur (prise comme moyenne sur différents points de l'interface) de  $13,5\ \mu\text{m}$ .

Les images (b) et (c) de la Fig III.41. montrent la surface du dépôt HAp/TiO<sub>2</sub> pour des grossissements de 500 et 1200, respectivement. Ces dépôts sont plus fins et plus homogènes avec présence de pores de volume régulier et de diamètre de  $1,25\ \mu\text{m}$  d'environ, par rapport aux dépôts d'hydroxyapatite pure (présence de pores plus grands et plus abondants ( $1,66\ \mu\text{m}$ )). Les grains de HAp et de TiO<sub>2</sub>, présentent une bonne distribution et connectivité, ce qui est rentable pour l'adhérence de ces derniers. Aucune fissure ou défaut ne sont observés dans ces dépôts.

**Composition chimique des films :** les résultats de l'analyse EDX du dépôt HAp/TiO<sub>2</sub>, sont montrés sur la Fig. III.43. Des pics autres que l'HAp et le TiO<sub>2</sub> ne sont pas détectés, ce qui dénote la pureté du revêtement.

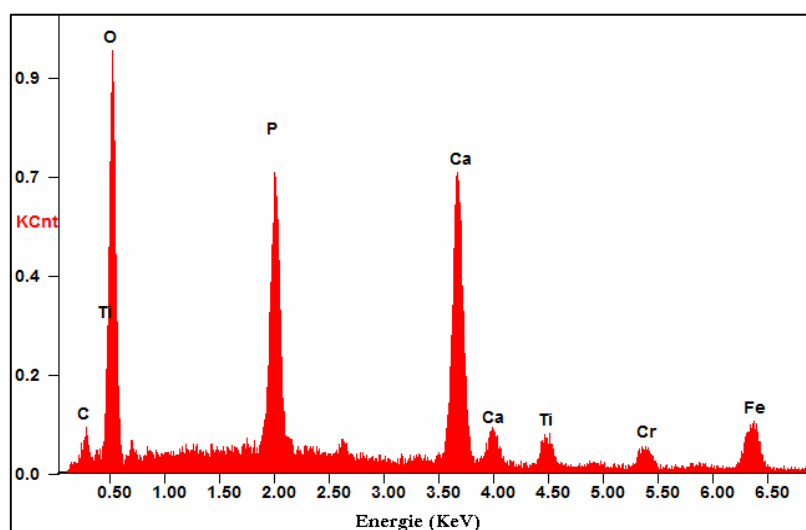


Figure III.42. Spectre EDX du revêtement HAp/TiO<sub>2</sub> sur substrat 316 L.



Ces résultats sont similaires à ceux du dépôt d'hydroxyapatite pure, avec présence de la phase de  $\text{TiO}_2$  et une légère variation au niveau de l'intensité des pics (O et Ca, P).

**Identification de phases :** le diagramme DRX typique du dépôt composite HAp/ $\text{TiO}_2$  est présenté sur la Fig. III.43.

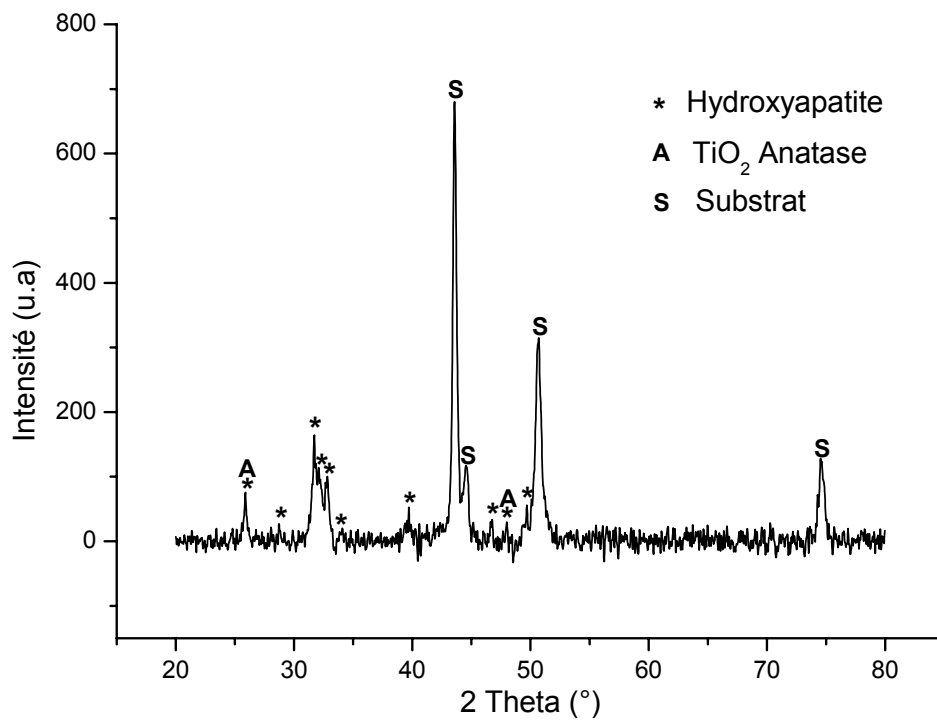


Figure III.43. Diagramme DRX du dépôt composite HAP/ $\text{TiO}_2$ .

On remarque que les pics caractéristiques du substrat et de la matrice d'hydroxyapatite sont plus intenses par rapport à ceux correspondant à la phase de  $\text{TiO}_2$  anatase.

Les résultats de cette analyse coïncident avec ceux obtenus par analyse EDX, ce qui confirme la pureté du revêtement.

**Conclusion :** l'addition d'une quantité bien appropriée de  $\text{TiO}_2$  aux revêtements d'hydroxyapatite (20 % en volume) est avantageuse pour la formation d'un dépôt plus uniforme avec une diminution de la taille des pores et une meilleure distribution des grains, par conséquent le dépôt résultant est bien adhérent.

### III.3.1.4. Interprétation de l'adhérence à partir des propriétés structurales

#### Mécanisme d'adhésion

Au niveau moléculaire, un modèle du mécanisme d'adhésion a été proposé suggérant que des valeurs élevées de la force d'adhérence peuvent être possibles pour des systèmes de films sol gel à base d'alcoxyde dû en partie à la liaison à l'interface entre les molécules d'alcoxyde et les groupes hydroxyles libres à la surface d'oxyde de métal qui consiste essentiellement en une réaction de condensation similaire à celle se déroulant entre les molécules d'alcoxyde, ceci est illustré dans la Figure III.44.

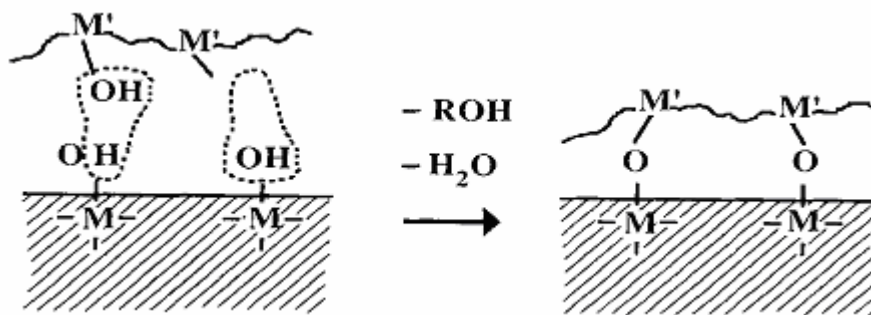


Figure III.44. Schéma illustratif du mécanisme d'adhésion lors de l'immersion du substrat dans la solution sol. M et M' sont les atomes du métal du substrat et de l'alcoxyde, respectivement.

En général, la déformation élastique et la micro fracture dominent l'usure des couches minces. La résistance des films céramiques sol gel d'hydroxyapatite est due à sa faible déformation élastique et qui est due à l'arrangement spécial des nano particules et de sa microstructure.

Dans le mécanisme d'adhésion proposé ci-dessus, il est important de considérer d'après ce modèle l'existence d'un oxyde de surface des métaux, dont la plupart sont connus pour être hydroxylés en présence d'eau ou de la vapeur d'eau. Cependant, pour une utilisation biomédicale, et dans un milieu physiologique, il n'est pas résistant et engendre l'écaillage de la couche d'hydroxyapatite. Le traitement de surface vise dans ce cas à induire une couche compacte et à exposer les groupes OH à la surface du substrat afin d'augmenter la mouillabilité et permettre les effets d'interactions avec les précurseurs de la solution sol de HAp dans laquelle il est immergé.

L'implication d'une couche d'oxyde fine et protectrice à la surface du métal améliore la nature de l'implant, ou encore des films d'oxydes sol gel de SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>, qui sont biocompatibles vis-à-vis du substrat métallique et dotés de résistance à l'usure bien supérieure.

Les analyses FTIR de tous les systèmes sol gel étudiés dans ce projet de mémoire, ont montré à leur surface des groupements Ti-OH, et Si-OH, qui peuvent promouvoir, l'adhérence de la couche d'hydroxyapatite à travers des liaisons hydrogène. De telles surfaces hydroxylées peuvent donc donner lieu à de nouveaux ponts reliant la couche HAp au support solide (Figure III.45).

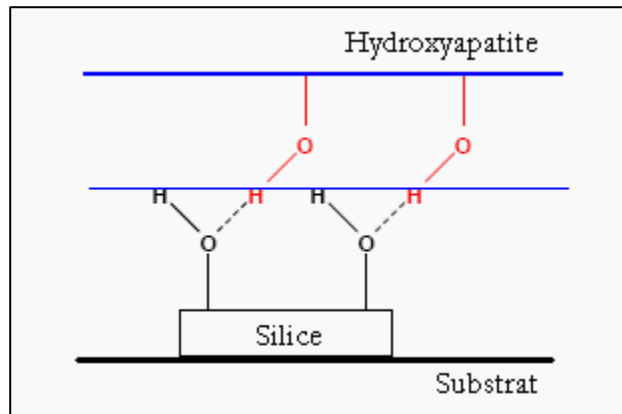


Figure III.45. Exemple illustratif de la combinaison substrat— *film oxyde de silice*— film HAp

### III.3.1.5. Conclusion

Cette étude nous a été d'un grand intérêt pour comprendre et savoir comment il est possible d'aboutir à des films d'hydroxyapatite adhérent à travers une analyse de l'interface d'accrochage au substrat, en considérant toutes les caractéristiques des revêtements telles que : pureté, homogénéité, porosité, cristallinité,...et en maîtrisant les paramètres influant sur la microstructure, par conséquent les propriétés du matériau résultant. Nous avons suivi l'évolution de la microstructure en fonction de la stabilité des suspensions sol gel (viscosité), et la tension due au traitement thermique.

Le rôle des sous couches d'oxyde déposées à la surface du substrat : oxydes chromique de sodium,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  est l'effet barrière qui est augmenté par la présence de ces couches secondaire en plus de la couche HAp, en effet, elles empêchent le contact du substrat avec le milieu environnant, elles bloquent la pénétration du fluide physiologique dans les pores ou à travers les défauts du revêtement (petites fissures,..) d'hydroxyapatite, agissant ainsi, en tant que couche protectrice contre la corrosion et la diffusion d'ions, d'une part et d'autre part, elles assurent un meilleur attachement de la couche d'hydroxyapatite au substrat.

Les revêtements composites à base de  $\text{TiO}_2$  ont plusieurs avantages pour leurs utilisations comme implants orthopédiques, incluant la possibilité de varier leurs propriétés élastiques pour avoir une

meilleure compatibilité mécanique avec l'os et autres tissus, et assurer une force de maintien au substrat et une durabilité élevée.

Les dépôts réalisés sont d'épaisseur allant de 12,5 jusqu'à 17,14  $\mu\text{m}$ , et de structure poreuse, plus au moins variée, dont la taille des pores est d'ordre micrométrique. Cette microstructure est la plus favorable aux processus de remodelage osseux quand l'échantillon se trouve implanté dans le corps vivant.

### **III.3.2. Essais de microdureté des différents revêtements d'hydroxyapatite par microindentation**

La caractérisation des propriétés mécaniques des revêtements, et plus particulièrement de leur microdureté est d'une grande importance dans le milieu industriel et fait l'objet de nombreuses études. Le plus souvent, la mesure directe de cette grandeur n'est pas possible, puisque sa valeur est influencée par les caractéristiques du substrat sur lequel le revêtement est déposé.

La présente étude vise à évaluer le comportement mécanique des revêtements d'hydroxyapatite, en déterminant les effets de leur composition sur leur dureté mesurée par test de Vickers. Cet essai est appliqué principalement aux métaux, mais peut être également appliqué aux céramiques avec de très faibles charges.

Il est important de séparer la contribution du substrat dans la mesure par indentation du revêtement, sinon le substrat influencera les propriétés de celui-ci. Il va falloir alors dans ce cas là choisir la charge appropriée pour que la diagonale soit inférieure à l'épaisseur de la couche à contrôler. L'épaisseur du revêtement doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale de l'empreinte. [119] (voir annexe II).

#### **III.3.2.1. Mesures de la microdureté du substrat 316 L et des revêtements d'hydroxyapatite**

Les mesures de dureté ont été réalisées en balayant l'ensemble de la surface pour réaliser au minimum 5 essais, la valeur prise représente alors la moyenne arithmétique de ces essais.

- Indentation à l'aide d'une pointe Vickers
- Mesure des deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$ .
- Valeur de la dureté calculée directement par le logiciel en utilisant la relation (II.8), la dureté est donnée sans dimension.

### III.3.2.1. a. Essais de microdureté du substrat sous différentes charges

Dans cette partie, nous avons réalisé les essais de microdureté en fonction de la charge variant entre 10 et 200g.

Charge (g)	10	20	50	150	200
Microdureté (HV)	155	168	150	149	133

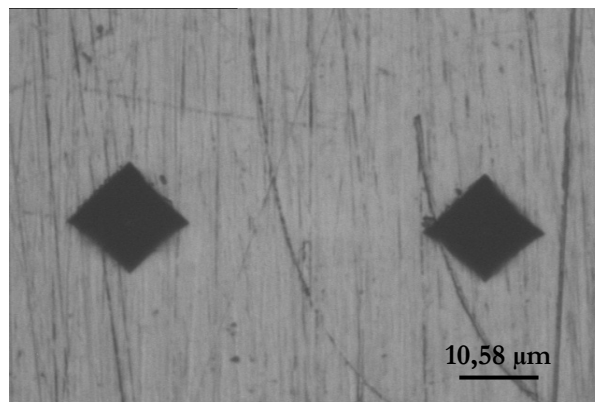
**Tableau. III.6. Résultats de l'essai de microdureté de l'acier 316 L.**

Les résultats montrent que la microdureté du substrat varie entre 133 et 168 HV. Ces fluctuations de dureté sont dues à la microstructure du substrat, position des grains et présence de rayures.

Ces résultats sont conformes avec ceux donnés par la norme AFNOR [120] dans laquelle la dureté varie entre 150 et 180 HV.

#### ➤ Micrographie des empreintes de la microindentation sous une charge de 200g

En plus des essais de microdureté, nous avons examiné à l'aide d'un microscope optique et en utilisant une caméra CCD, la forme des empreintes au niveau du dépôt. Nous représentons ci-dessous les images de deux empreintes de microdureté sous une charge de 200g, à droite HV=130 et à gauche HV=123.



**Figure III.46. Image de l'empreinte de microdureté du substrat sous une charge de 200g**

### III.3.2.1. b. Essais de microdureté sous charge constante : revêtements HAp sur substrat 316 L

Pour les grandes charges, la profondeur de l'indenteur atteint le substrat et graduellement la microdureté devient celle du substrat. Par contre à faibles charges les essais de microdureté mènent à l'obtention de la dureté du film, une charge de 10g est prise comme force critique. Nous avons essayé de mesurer la microdureté de chacun des dépôts cités ci-dessous, tout en considérant leur épaisseur.

Les échantillons à tester sont préparés dans les conditions optimales, HAp déposé à une vitesse de 80 mm/min et calcinés à 500°C durant 60 min dans le cas des dépôts **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(e)** et **(f)** et à 500°C durant 10 min dans le cas du dépôt **(d)**.

La microdureté mesurée dans le cas du dépôt **(a)** est :  $HV_{0,01} = 270$  pour une diagonale moyenne  $d$  de 8,3  $\mu\text{m}$  ;

La microdureté mesurée dans le cas du dépôt **(b)** déposé à la surface du substrat traitée est :  $HV_{0,01} = 290$  pour une diagonale moyenne  $d$  de 8  $\mu\text{m}$  ;

La microdureté mesurée dans le cas du dépôt composite **(c)** (HAp/TiO<sub>2</sub>) est :  $HV_{0,01} = 230$  pour une diagonale moyenne  $d$  de 9  $\mu\text{m}$  ;

Nous observons une diminution de la microdureté du dépôt composite, par rapport à celle mesurée dans le cas du dépôt de HAp pure. Il est bien connu que parmi les facteurs influençant la dureté, il existe le type de liaisons interatomiques, la présence d'impuretés ou encore de phases secondaires, la densité de dislocations, la taille des grains, etc.

➤ **Micrographie des empreintes de la microindentation des différents dépôts:**

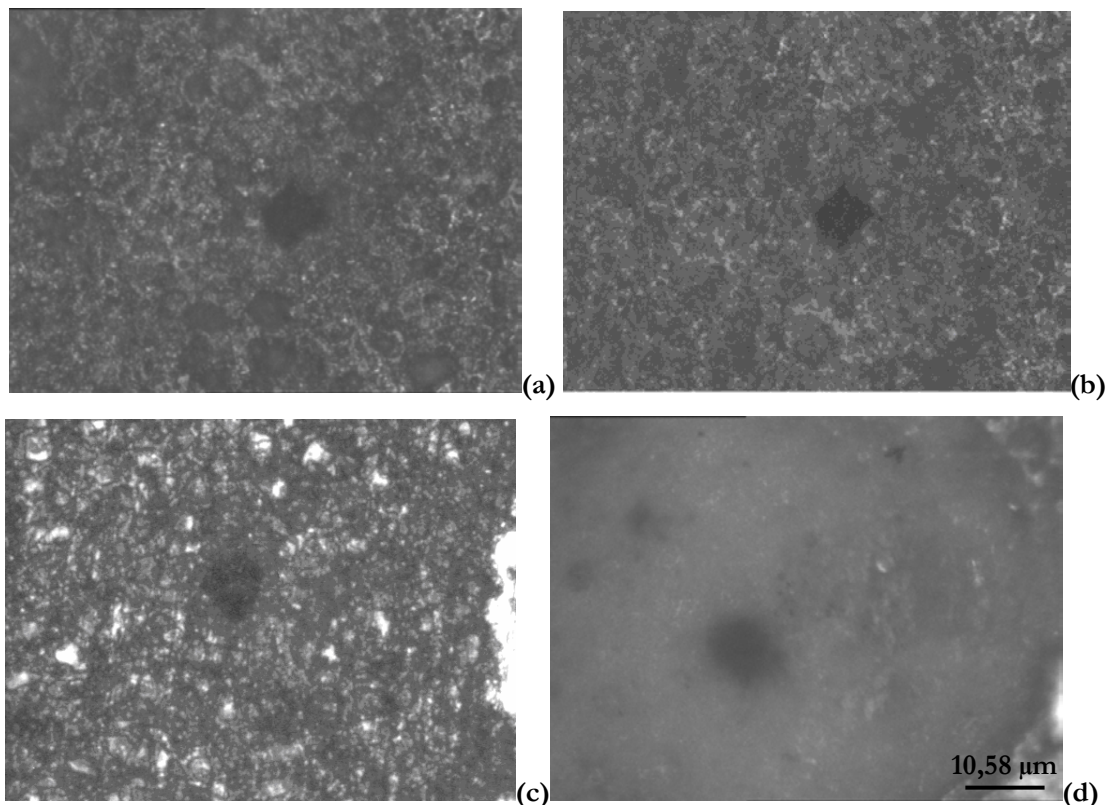


Figure III.47. Images des empreintes de la microdureté sous une charge de 10g des échantillons :  
**(a) Substrat- film HAp, (b) Substrat traité à la surface- film Hap, (c) Substrat- film HAp/TiO<sub>2</sub>**  
**et (d) Substrat- film HAp amorphe.**

La Figure. III.47 ci-dessus présente les micrographies des empreintes de la microindentation des dépôts **(a)**, **(b)**, **(c)** et **(d)**. Les limites de l'empreinte ne semblent pas être bien linéaires parce que la structure des films est poreuse.

Pendant l'essai de dureté il se forme une empreinte d'indentation entourée d'une zone déformée plastiquement. Plus la dureté est élevée, plus l'empreinte et la zone déformée sont réduites. La déformation plastique est le résultat de micro-déformations intervenants à l'échelle de la maille cristalline à partir des défauts microstructuraux comme les atomes en insertion ou en substitution et les dislocations [120, 121] (Voir Annexe II).

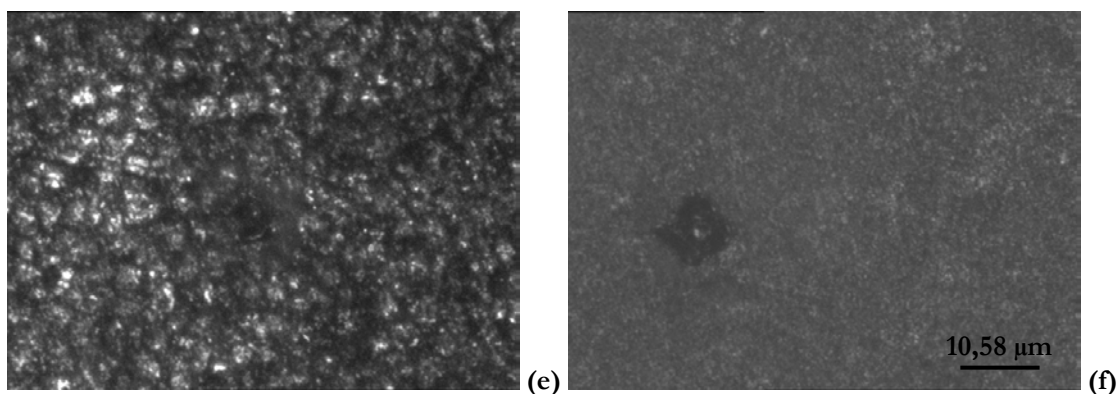
Dans tout les cas, l'empreinte est suivie d'un écoulement plastique sans écaillage ou fissuration sauf dans le cas du dépôt **(d)**, où elle peut être le résultat de la structure faiblement cristalline de l'hydroxyapatite calcinée à 500°C durant 10 min.

L'adhérence des dépôts sur les substrats est constatée du fait de l'absence d'écaillage des dépôts.

D'après Vijayalakshmi [122], la valeur de la microdureté Vickers mesurée pour des revêtements d'hydroxyapatite calcinés à 800°C, et qui représentent une très bonne adhérence au substrat, est proche de nos résultats, si l'on considère les paramètres de calcination et de déposition choisis dans notre étude.

#### ➤ Micrographie des empreintes d'indentation : effet des sous couches d'accrochage

La Figure III.48. présente l'aspect micrographique des empreintes prises lors des essais de microdureté réalisées à la surface des revêtements d'hydroxyapatite déposés sur sous couches d'oxydes de  $TiO_2$  et  $SiO_2$ , correspondants aux dépôts **(e)** et **(f)**, respectivement.



**Figure III.48.** Images des empreintes de la microdureté sous une charge de 10g des deux échantillons: **(e)** Substrat- *film*  $TiO_2$ -*Film* HAp et **(f)** Substrat- *film*  $SiO_2$ -*Film* HAp.

Les deux images microscopiques montrent qu'il n'est pas possible d'avoir une bonne précision des mesures des deux diagonales horizontale et verticale, ce qui peut en d'autre terme, fausser les valeurs HV de la dureté, contrairement aux revêtements précédents **(a)**, **(b)** et **(c)**. Ceci est du à la structure de ces dépôts puisque la couche HAp est déposée à la surface des deux oxydes de

TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> qui représentent des structures différentes de celle de l'hydroxyapatite, l'indentation a lieu dans ce cas au niveau de l'interface où plusieurs phénomènes peuvent entrer en interaction et causer la déformation de l'empreinte.

### III.3.2.2. Conclusion

La microdureté représente la propriété mécanique critique des revêtements d'HAp caractérisant leur résistance aux forces d'abrasion durant l'insertion de l'implant dans le corps.

L'écart entre les valeurs de la microdureté du substrat nu et revêtu montre que le dépôt est influant, les liaisons covalentes et ioniques des céramiques par rapport aux liaisons métalliques sont plus fortes, ce qui explique la résistance élevée des matériaux céramiques.

La dureté peut être définie comme étant l'habileté d'un matériau à résister aux déformations plastiques. Par comparaison des images microscopiques des empreintes des différents échantillons étudiés, on peut dire que la manière dont la couche de revêtement se déchire ou se détache autour de l'empreinte caractérise l'adhérence.

La caractérisation de l'interface de deux dépôts, exige des techniques plus avancées. Alors, dans ce cas, nous ne pouvons pas faire de constatation concernant l'effet des sous couches d'accrochage (TiO<sub>2</sub>) et (SiO<sub>2</sub>) de l'hydroxyapatite au substrat, sur les deux propriétés de microdureté et d'adhérence du dépôt HAp, néanmoins, nous avons pu remarquer l'effet de la couche interfaciale d'oxyde Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (à partir de l'aspect de l'empreinte de la microdureté réalisée) sur l'adhérence et la microdureté du dépôt HAp par comparaison aux autres dépôts. Alors les deux études concernant les interactions interfaciales et la microdureté sont complémentaire et caractérisent l'adhérence des dépôts qualitativement, une étude quantitative est indispensable.

Un certain nombre de tests est développé pour quantifier la propriété d'adhérence, à savoir le test de rayure, le test de flexion quatre points et le test de traction élastique, ainsi que le test d'arrachement, toutefois et dans le cadre d'un contrôle précis et délicat de la qualité du produit (ex : prothèse), une meilleure compréhension des mécanismes d'erreurs dans ces tests et des études de normalisation sont nécessaires.

Il est alors vivement recommandé de passer aux techniques récentes de nanoindentation instrumentée et interfaciale, qui permettent de déterminer la dureté, le module d'élasticité, ainsi que la ténacité par propagation de fissurations. La dureté s'obtient à partir de la charge d'indentation et la profondeur de contact définie par la méthode d'Oliver et Pharr et le module d'élasticité se calcule à partir de la courbe au déchargement.



# Conclusion & Perspective

## Conclusion et Perspective

Durant ce travail, nous avons utilisé le procédé sol gel pour la réalisation de revêtements céramiques sur des substrats métalliques d'acier inoxydable 316 L , dans le but de produire des revêtements prothétiques. L'étude s'est focalisée sur le dépôt de couches d'hydroxyapatite par dip coating sur le substrat cité.

Ce procédé a permis d'obtenir, après optimisation des différents paramètres influents, des poudres et films céramiques d'hydroxyapatite carbonatée, cristalline et microporeuse.

D'un point de vue expérimentale, l'utilisation et la combinaison des techniques d'analyse se sont montrées efficaces.

On peut constater que cette technique, sol gel suivi de dip coating, présente l'avantage de produire des revêtements uniformes et très homogènes chimiquement, de quelque dizaine de micromètre en épaisseur, sur des substrats de forme complexe et à basse température. Dans la présente étude, la température de cristallisation de l'HAp est de 500°C qui est très basse par rapport à celle obtenue par plasma-spraying (6000°C-12000°C).

Les applications des céramiques d'hydroxyapatite dans le domaine orthopédique et dentaire sont limitées, du fait de ses propriétés mécaniques. Pour remédier à ce problème deux approches créatives ont été développées, il s'agit d'utiliser l'HAp bioactive comme revêtement sur des implants métalliques protégé par des couches d'oxydes résistantes et adhérentes (oxyde métallique  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , et oxydes céramiques  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ ) ou comme revêtement composite (HAp à 20% en volume de  $\text{TiO}_2$ ).

De manière générale, les conclusions microstructurales et mécaniques ont montré que ces revêtements contribuent à l'amélioration des forces de liaison de la couche d'hydroxyapatite au substrat mais aussi à la résistance contre la dégradation de la prothèse.

Ainsi, ces biomatériaux sont très prometteurs pour les applications comme implant orthopédique ou dentaire.

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous permettent d'envisager plusieurs perspectives afin d'évaluer l'utilisation de l'hydroxyapatite en tant que revêtement sur substrat métallique en guise de biomatériaux.

La synthèse des couches sol gel nécessite une réalisation des manipulations soignées et rigoureuse. Les conditions environnementales (humidité, température, lumière) et la pureté du milieu de travail (poussière, atmosphère, courant d'air,...) ont une très grande influence sur le procédé sol gel, la qualité du gel requis, et par conséquent le dépôt effectué. C'est pourquoi il est indispensable de travailler dans une chambre conçue spécialement pour ce genre de procédés.

Le test d'accrochage des revêtements d'HAp aux substrats est très recommandé, l'adhérence est très importante pour le maintien de la durée de vie de la prothèse une fois implantée.

Il faut noter que le chauffage des revêtements d'HAp à l'état liquide provoque le dégagement de certain gaz comme l'éthanol et le CO<sub>2</sub>, mais aussi d'oxyde d'azote NO<sub>2</sub> qui est nocif..., ce dernier provient du précurseur de base utilisé (nitrate de calcium), pour cela, on a prévu d'utiliser l'acétate de calcium, qui est moins polluant et plus disponible, et de calciner sous vide ou encore sous atmosphère inerte afin de décontaminer le milieu.

Selon les résultat découlant de ce mémoire et à propos du phénomène de la corrosion des prothèses qui semble être une thématique très intéressante à considérer à l'avenir, il faut signaler la nécessité d'immersion de la plaque revêtue par l'HAp dans une solution physiologique, une manière de tester la fiabilité et la biocompatibilité de la prothèse in vitro ou encore mettre cette dernière en contact avec des cellules osseuses. Des expérimentations par spectroscopie d'impédance électrochimique in vitro dans le but d'obtenir une meilleure idée du comportement du système, sont envisageables également.

Il faut savoir que la recherche dans le domaine des biomatériaux reste d'actualité et nous promet un avenir plein d'espoir. La dernière génération des céramiques massives est composée de céramiques composites, il s'agit d'une céramique avec une matrice d'hydroxyapatite mais incluant en plus des particules de titane, des phases de silice et de zircone, ainsi que l'alumine qui peuvent résoudre aussi le problème de fragilité et d'adhésion.

# Bibliographie

La meilleure université est une meilleure bibliothèque

## Références bibliographiques

- [01] P. Boffetta, Carcinogenicity of trace element with reference to evaluations made by the IARC. *Scand. J. Work Environ Health*, 19, 67-70 (1993)
- [02] K.J. Bundy, Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials. *Crit. Rev. Biomed. Eng. Field*, 22, 139-251 (1994)
- [03] C. Damia, Elaboration de poudres et de dépôts d'hydroxyapatite à haute et basse température pour applications biomédicales, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III Paul Sabatier (2005)
- [04] D. Pellenc, S. Giraudier, E. Champion, K.V. Larreta-garde, O. Gallet. Removal of surface by products from sintered hydroxyapatite : effect of chelation treatment on fibronectin adsorption and cell adhesion, *J. Biomedical Materials Research B*, 76, 136-142 (2006)
- [05] K. L. Sodek, J. H. Tupy, J. Sodek, M. D. Grynpas, Relationships between bone protein and mineral in developing porcine long bone and cavaria. *Bone*, 26, 189-198 (2000)
- [06] X. Su, K. Sun, F. Z. Cui, W. J. Landis, Organization of apatite crystals in human woven bone. *Bone*, 32, 150-162 (2003)
- [07] A. M. Parfitt, Targeted and nontargeted bone remodelling: relationship to basic multicellular unit origination and progression. *Bone*, 30, 5-7 (2002)
- [08] Y. Barbotteau, Recherche des modifications de caractéristiques dans des biomatériaux en verre bioactif par des méthodes nucléaires et physico-chimiques, Thèse de Doctorat de l'Université de Clermont-Ferrand (2003)
- [09] G. D. Roodman, J. J. Windle, Paget disease of bone. *J. Clin Invest*, 115, 200-208 (2005)
- [10] E. Seeman, Pathogenesis of bone fragility in women and men. *Lancet*, 359, 1841-1850 (2002)
- [11] J. L. Russell, J. E. Block, Surgical harvesting of bone graft from the ilium: point of view. *Med Hypotheses*, 55, 474-479 (2000)
- [12] I. Degasne, M.F. Baslé, V. Demais, G. Huré, M. Lesourd, B. Grolleau, L. Mercier, D. Chappard, Effects of roughness, fibronectin and vitronectin on attachment, spreading and proliferation of human osteoblast-like cells on titanium surface. *Calcif Tissue Int* 64, 499-507 (1999)
- [13] J.A. Mc Donald, D. G. Kelley, T. J. Broekelmann, Role of fibronectin in collagen deposition: the gelatin-binding domain of fibronectin inhibits both fibronectin and collagen organization in fibroblast extracellular matrix. *J. Cell Biol*, 92, 485-492 (1982)

- [14] Y. Okazaki, E. Gotoh, T. Manabe, K. Kobayashi, Comparison of metal concentrations in rat tibia tissues with various metallic implants. *Biomaterials*, 25, 5913-5920 (2004)
- [15] P. Boileau, C. Avidor, S. G. Krishnan, G. Walch, J. F. Kempf, D. Mole, Cemented polyethylene versus uncemented metal-backed glenoid components in total shoulder arthroplasty, a prospective, double-blind, randomized study. *J. Shoulder Elbow Surg*, 11 351-359 (2002)
- [16] A. Moursi, A. Winnard, P. Winnard, J. Lannuti, R. Seghi, Enhanced osteoblast response to polymethylmethacrylate-hydroxyapatite composite. *Biomaterials*, 23, 133- 144 (2002)
- [17] L. Eschbach, Non resorbable polymers in bone surgery, *Injury* 31, Suppl 4, 22-27 (2000).
- [18] K. Soballe, E. S. Hansen, H. B. Rasmussen, C. Bunger, Hydroxyapatite coating converts fibrous tissue to bone around loaded implants. *J. Bone Joint Surg Br*, 75, 270-278 (1993)
- [19] L. Sedel, C. Janot, *Biomatériaux* [en ligne]. Rapport de conférence. Faculté de médecine Lariboisière, Paris & Université Joseph Fourier-ILL, Grenoble (2003)
- [20] S.F. Hulbert, L.L. Hench, D. Forbers et L.S. Bowman, History of bioceramics. *Ceramics International* 8, Issue 4, 131-140 (1982)
- [21] M. Arioua, Elaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux a base de verre bioactif, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2007)
- [22] D.J. Blackwood, *Biomaterials: Past successes and future problems. Corr. Rev*, 21, 97-124 (2003)
- [23] R.O. Adams, A review of the stainless steel surface. *J. Vac. Sci. Technol A*, 1, 12-18 (1983)
- [24] S. Ciuca, I. Antoniac, C. Molagic, O. Trante. *Biomatériaux*, Editura, Printech Bucuresti (2001)
- [25] B. Kasemo, Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. *J. Prosthetic Dentistry*, 49, 832-837 (1983)
- [26] P. Ducheyne, S. Radin, L. King, The effect of calcium-phosphate ceramic composition and structure on in vitro behaviour. *J. Biomedical Materials Research*, 27, 25 (1993)
- [27] Med Market Diligence, Technologies and opportunities in the markets for orthopedic biomaterials. Worldwide, Report M 625 (2006)
- [28] L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic. *J. American Chemical Society*, 74 1487-1510 (1991)
- [29] R.N. Borsa, Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse (2008)

- [30] M. Haïdopoulos, Etude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires. Thèse de Doctorat de l'Université Laval, Québec (2005)
- [31] M. Garnier, J. Delamar. Dictionnaire des termes techniques de médecine, Eds19<sup>eme</sup>, Paris (1974)
- [32] Expertise Collective INSERM, Maladies parodontales, Thérapeutiques et prévention. Les Editions INSERM, Paris (1999)
- [33] G. E. Georgescu, Ajout d'une charge minérale et création d'une porosité dans les ciments apatitiques à usage biologique. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse (2004)
- [34] J.C. Heughebaert, G. Bonel, Composition, structure and properties of calcium phosphates of biological interest. Biological and biomechanical performances of biomaterials B.V, 9-14 (1986)
- [35] E. Jallot, Influence du dopage en zinc et manganèse sur la cinétique de résorption d'implant d'hydroxyapatite et étude des effets de matrice dans la méthode nucléaire PIXE utilisée. Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand II (1997)
- [36] A. D. Pelin, Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite et ses composés dérivés. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Université Polytechnique de Bucarest (2004)
- [37] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in Inorganic Chemistry, 18, Elsevier (1994)
- [38] R. Legros, N. Balmain, Structure and composition of the mineral phase of periosteal of bone. J. Chemical Research S, 8-9 (1986)
- [39] M.Palard, Synthèse et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées. Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges (2007)
- [40] R. Halouani, D. B. Assollant, E. Champion, Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics. J. Materials Science: Materials in medicine 5, 563-568 (1994)
- [41] C. Benaqqa, Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon & Ecole Mohammadia d'Ingénieurs de Rabat (2003)

- [42] K. De Groot, Medical applications of calcium phosphate bioceramics, *J. Ceramic Society of Japan*, 99, 943-953 (1991)
- [43] K. A. Thomas, Hydroxyapatite coatings. *Orthopedics*, 17, 267-278 (1994)
- [44] A.J. Tonino, L. Romanini, P. Rossi, M. Borroni, F. Greco, C. G. Auraujo, L. G. Dihinx, A. M. Mazon, W. Hein, J. Anderson, Hydroxyapatite-coated hip prostheses early results from an international study. *Clinical orthopaedics and Related Research*, 312, 211-225 (1995)
- [45] E. Munting, The contributions and limitations of hydroxyapatite coatings to implant fixation (A histomorphometric study of load bearing implants in dogs). *International Orthopaedics*, 20, 1 -6 (1996)
- [46] D. Bernache, A. Royer, M. Heughebaert, Les biocéramiques en phosphate de calcium, de la poudre au produit fini. *L'Industrie Céramique et Verrière* 6, 421-436 (1993).
- [47] J. P. Meyrueis, P. Meyrueis, Matériel d'ostéosynthèse à face de contact osseux recouverte par un revêtement de surface.  
<http://www.freepatentsonline.com/EP0532421/'bibliography.html'>
- [48] Q. Y. Ma, S. J. Tralna, T. J. Logan, In situ lead immobilisation by apatite. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1803-1810 (1993)
- [49] N. C. DA Rocha, R. C. Decampos, A. M. Rossi, E. L. Moreira, A. D. Barbosa, G.T. Moure, Cadmium uptake by hydroxyapatite synthesized in different conditions and submitted to thermal treatment. *Environ.Sci.Technol.*, 36, 1630-1635 (2002)
- [50] Y. Takeuchi, H. Arai, Removal of coexisting  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from water by addition of hydroxyapatite powder. *J. Chemical Engineering of Japan*, 23, 75-80 (1990)
- [51] J. Reichert, J. G .P. Binner, An evaluation of hydroxyapatite based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Materials Science*, 31, 1231-1241 (1996)
- [52] V. Laperche, S. J. Treina, P. Gaddam, T. J. Logan, Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3321-3326 (1996)
- [53] M. E. Hodson, E. V. Jones, J. D. C. Howells, W. E. Dubbin, A. J. Kemp, I. Thornton A. Warren, Effect of bones meal amendments on metal release from contaminated soils- a leaching column study. *Environmental Pollution* 112, 233-243 (2001)
- [54] A. Benmoussa, C. Delaurent, J. L. Lacout, P. R. Loiseaud, M. Mikou, Determination of cholecalciferol and related substances by calcium phosphate hydroxyapatite and calcium phosphate fluoroapatite high-performance liquid chromatography. *J. chromatography A* 731, 153-160 (1996)



- [55] E. Schroder, T. Jonsson, and L. Poole, Hydroxyapatite chromatography, altering the phosphate-dependent elution profile of protein as a function of pH. *Analytical Biochemistry*, 313, 176-178 (2003)
- [56] F. Renault, E. Chabriere, J. P. Andrieu, B. Dublet, P. Masson, D. Rochu, Tandem purification of two HDL-associated partner proteins in human plasma, paraxonase (PON1) and phosphate binding protein (HPBP) using hydroxyapatite chromatography. *Journal of Chromatography B*, 836, 15-21 (2006)
- [57] J. Boisson, A. Ruttens, M. Mench, J. Vangronsveld, Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation, *Environmental Pollution*, 104, 225-233 (1999)
- [58] P. K. Chaturvedi, C.S. Seth, V. Misra, Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite). *Chemosphere*, 64, 1109-1114 (2006)
- [59] T. S. Narasaraju, D. E. Phebe, Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite. *J. Materials Science*, 31, 1-21 (1996)
- [60] B. B. Nissan, D. D. Green, G.S. Kannangara, C. S. Chai, A. Milev, <sup>31</sup>P NMR studies of diethyl phosphite derived nanocrystalline hydroxyapatite, *J. Sol Gel Science and Technology*, 21, 27-37 (2001)
- [61] A. Schleede, W. Schmidt, H. Kindt, Phosphates de calcium et apatites. *Elektrochem* 38 633 (1932)
- [62] S. Somiya, K. Ioku, M. Yoshimura, Hydrothermal synthesis and characterization of fine apatite crystals. *Mater. Sci. Forum* 34- 36, 371-378 (1988)
- [63] T. Hattori, Y. Iwadate, Hydrothermal preparation of calcium hydroxyapatite powders *J. Amer. Ceram. Soc.*, 73, 1803-1805 (1990)
- [64] A. V. Webster, J. J. Cooper, C.J. Hampson, and P.R.C. Cubbon, The Properties of milled bone *Brit. Ceram. Soc. Trans.*, 86, 91 (1987)
- [65] Y. Kojima, A. Shiraishi, K. Ishii, T. Yasue, Y. Arai, Hydroxyapatite coating on alumina substrate by sol gel technique. *Phosphorus Res. Bull.*, 3, 79 (1993)
- [66] D. B. Haddow, P. F. James, R. Van Noort, Characterization of sol gel surfaces for biomedical applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 7, 255-260 (1995)
- [67] G. Kordas, C. C. Trapalis, Fourier transform and multi dimensional EPR spectroscopy for the characterization of hydroxyapatite gels. *J. Sol gel Sci. Tech.*, 17, 305-309 (1997)

- [68] W. Feng, L. M. Sen, L. Y. Peng, Q. Y. Xin, A simple sol gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders. *Materials Letters*, 59, 916– 919 (2005)
- [69] W. Weng, J. Baptista, Sol gel derived porous hydroxyapatite coatings, *J. Materials Science : Materials in Medicine*, 9, 159– 163 (1998)
- [70] M. H. Fathi, A. Hanifi, Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol gel method, *Materials Letters*, 61, 3978–3983 (2007).
- [71] S. Kim, P.N. Kumta, Sol gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder, *Materials Science and Engineering B*, 111, 232–236 (2004)
- [72] A Tiselius, S. Hjerten, and O. Levin, Protein chromatography on calcium phosphate columns. *Arch. Biochem. Bio Phys.*, 65, 55-132 (1956)
- [73] M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. F. Bobick, J. F. Kay, R. H. Doremus Hydroxapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. *J. Mater. Sci.* 11, 2027 (1976)
- [74] H. Tagai, H. Aoki, Preparation of synthetic hydroxyapatite and sintering of apatite ceramics. *Bioceramics Symposium 16*, University de Keele (1978).
- [75] K. de Groot, in *Biocompatibility of clinical implant materials 1*. Edited by D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, 199 (1984)
- [76] Y. Nakaso, H. Nakahara. Manufacture of hydroxyapatite. Japanese Patent 61151010 (1986)
- [77] G. Bezzi, G. Celotti, E. Landi, T. M. La Torretta, I. Sopyan, A. Tampieri, A novel sol gel technique for hydroxyapatite preparation. *Materials chemistry and Physics*, 78, 816-824 (2003)
- [78] F. Collignon, *Cahier technologique sol gel*. Centre de Ressources Technologiques en Chimie, Belgium (2008)
- [79] J. R. Jones, L. L. Hench, Biomedical materials for new millennium: perspective on the future. *Materials Science and Technology*, 17, 891-900 (2001)
- [80] D. Muster, *Biocompatibilité et évolution de l'utilisation des biomatériaux métalliques*, *Biomatériaux*, 5, Ed. Romillat, Paris, 33-55(2000)
- [81] A. Lost, D. Najjar, K. Anselme, M. Bigerelle, Relationships between the surface- morphology and a physical response in the biomaterial field. *Mater. Sci. Forum*, 426-432, 3031-3036 (2003)
- [82] E. J. Sutow, The influence of electropolishing on the corrosion resistance of 316L stainless steel. *J. Biomed. Mater. Res.*, 14, 587-595 (1980)

- [83] Y. Hayashi, M. Masuda, J. Lee, M. Kojima, Study on corrosion properties of sputter coating of oxides on stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A*, 198, 71-74 (1995)
- [84] C. Trepanier, M. Tabrizian, L. H. Yahia, L. Bilodeau, D. L. Piron, Effect of modification of oxide layer on Ni Ti stent corrosion resistance. *J. Biomed. Mater. Res.*, 43, 433-440 (1998)
- [85] A. H. Advani, L. E. Murr, D. Matlock, A surface deformation region on mechanically polished surfaces of 316 stainless steels: Its effects on the sensitization of the alloy *Scripta Metal. Mater.*, 26, 489-494 (1992)
- [86] K. J. Hacias, *Metal handbook*. Eds., 48-54 (1990)
- [87] K. Rohly, N. Istephaneous, A. Belu, D. Untereker, M. Coscio, Effect of time, temperature and solution composition on the passivation of 316L stainless steel for biomedical applications. *Mater. Sci. Forum*, 3017-3022 (2003)
- [88] S. Langstaff, M. Sayer, L. Weaver, S. Pugh, T. Smith, Thin phosphate based bioactive substrates, *Proceeding of the Symposium of the Material Research Society.*, 414, 87-92 (1996)
- [89] M. Shirkhazadeh, Calcium phosphate coatings prepared by electrocrystallization from aqueous electrolytes, *J. Materials Science: Materials in Medicine*, 6, 90-93 (1995)
- [90] M. Yoshinari, Y. Ohtsuka, T. Dérand, Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method. *Biomaterials*, 15, 529-535 (1994)
- [91] R. K. Singh, F. Qulan, V. Nagabushnam, R. Damoradan, B.M. Moudgil, Excimer laser depositon of hydroxyapatite thin films. *Biomaterials*, 15, 522-528 (1994)
- [92] P. Baeri, L. Torrisi, N. Marino, G. Fotl, Ablation of hydroxyapatite by pulsed laser irradiation. *Applied Surface Science*, 54, 210 -214 (1992)
- [93] J. G. Wolke, J. M. de Blic-Hogervost, W.J. Dhert, C. P. Clein, K. de Groot, Studies on the thermal spraying of apatite bioceramics. *J. Therm Spray Technol*, 1, 75– 82 (1992)
- [94] I. M. Kangasniemi, C. C. Verheyen, E. A. Van der Velde, K. De Groot, In vivo tensile testing of fluoroapatite and hydroxyapatite plasma sprayed coatings. *J. Biomed Mater Res*, 28, 563–572 (1994)
- [95] R. L. Teixeira, G. C. De Godoy, M. Pereira, Calcium Phosphate Formation on alkali treated titanium alloy and stainless steel. *Materials Research*, 72, 299-303 (2004)
- [96] P. Ducheyne, S. Radin, M. Heughebaert, J. C. Heughebaert, Calcium phosphate ceramic coatings on porous titanium: effect of structure and composition on electrophoretic deposition, vacuum sintering and in vitro dissolution. *Biomaterials*, 11, 244 (1990)

- [97] C. J. Brinker, A. J. Hurd, K.J. Ward, Fundamentals of sol gel thin films formation. Machenzie and Ulrich, Wiley, New York (1988)
- [98] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, Fundamentals of sol gel dip coating. Thin Solid Films, 201, 97 (1991)
- [99] G. W. Sherer, Theory of drying. J. Am. Ceram. Soc. 73, 3-14 (1990).
- [100] A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, S. Rajeswari, Elaboration of sol gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical applications. Materials Letters 60, 2288–2293 (2006)
- [101] K. Cheng, S. Zhang, W. Weng, X. Zeng. The interfacial study of sol gel-derived fluoridated hydroxyapatite coatings. Surface & Coatings Technology, 198, 242– 246 (2005)
- [102] F. A. Azem, A. Cakir, Synthesis of HAp coating on galvanostatically treated stainless steel substrates by sol gel method. J. Sol-Gel Sci Technol, 51, 190–197 (2009)
- [103] W. Weng, S. Zhang, K. Cheng, H. Qu, P. Du, G. Shen, J. Yang, G. Han, Sol gel preparation of bioactive apatite films. Surface & Coatings Technology, 167, 292–296 (2003)
- [104] S. Roy, Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation, Application à la microélectronique et au biomédical, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris (2008)
- [105] A. Balamurugan, S. Kannan, S. Rajeswari, Evaluation of TiO<sub>2</sub> coatings obtained using the sol gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid. Materials Letters, 59, 3138 – 3143 (2005)
- [106] P. Galliano, J. J. Damborenea, M. J. Pascual, A. Duran, Sol gel coatings on 316L steel for clinical applications. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13, 723–727 (1998)
- [107] A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel, S. Rajeswari, In vitro biological chemical and electrochemical evaluation of titania reinforced hydroxyapatite sol gel coatings on surgical grade 316L SS, Materials Science and Engineering C, 27, 162-171 (2007)
- [108] F. H. Lina, Y. S. Hsub, S. H. Linb, J. S Sunc, The effect of Ca/P concentration and temperature of simulated body fluid on the growth of hydroxyapatite coating on alkali treated 316L stainless steel. Biomaterials, 23, 4029–4038 (2002)
- [109] D. M. Liu, Q. Yanga, T. Troczynski, W. J. Tsenga, Structural evolution of sol gel derived hydroxyapatite. Biomaterials, 23, 1679–1687 (2002)

- [110] D. M. Liu, T. Troczynski, W. J. Tseng, Aging effect on the phase evolution of sol gel hydroxyapatite. *Biomaterials*, 23, 1227–1236 (2002)
- [111] A. H. Rajabi-Zamani, A. Behnamghader, A. Kazemzadeh, Synthesis of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite powder via nonalkoxide sol gel method. *Materials Science and Engineering C*, 28, 1326–1329 (2008)
- [112] D. M. Liu, Q. Yang, T. Troczynski, Sol gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, 23, 691–698 (2002)
- [113] X. F. Xiao, R. F. Liub, Y. Z. Zheng, Characterization of hydroxyapatite/titania composite coatings codeposited by a hydrothermal–electrochemical method on titanium. *Surface & Coatings Technology*, 200, 4406 – 4413 (2006)
- [114] A. Slosarczyk, Z. Paszkiewicz, C. Paluszkiwicz, FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. *J. Molecular Structure* 747, 657–661 (2005)
- [115] A. Bigi, E. Boanini, K. Rubini, Hydroxyapatite gels and nanocrystals prepared through a sol gel process. *J. Solid State Chemistry*, 177, 3092–3098 (2004)
- [116] W. Xu, W. Hu, M. Li, C. Wen, Sol gel derived hydroxyapatite/titania biocoatings on titanium substrate. *Materials Letters*, 60, 1575–1578 (2006)
- [117] M. Hadioui, Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat de l'Université Toulouse III Paul Sabatier en cotutelle avec l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2007)
- [118] A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel, S. Rajeswari, In vitro biological chemical and electrochemical evaluation of titania reinforced hydroxyapatite sol gel coatings on surgical grade 316L SS. *Materials Science and Engineering* (2006)
- [119] S. Bensaada, D. Feliachi, Essais mécaniques. Office des Publications Universitaires, Alger (2008)
- [120] H. Sedjal, Caractérisation mécanique du dépôt de titane sur l'acier inoxydable 316L élaboré par la méthode PVD, Mémoire de Magister de l'Université Abd. MIRA-Béjaia (2004)
- [121] D.M. Marsh, Plastic flow in glass. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 279, 420-435 (1964)
- [122] U. Vijayalakshmi, K. Prabakaran, S. Rajeswari, Preparation and characterisation of sol gel hydroxyapatite and its electrochemical evaluation for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 739-749 (2008)

# Annexes

## Annexe I

### I.1. Rhéogrammes

Ce sont des courbes qui traduiront le comportement mécanique des fluides sous l'effet de cisaillements. Le comportement d'un fluide peut être différent si on change la façon de le cisailier. Les relations entre contrainte de cisaillement, vitesse de cisaillement, viscosité sont donc des fonctions d'état du fluide. Les rhéogrammes les plus fréquemment utilisés, à pression et température extérieure constantes :  $\tau = f(\dot{\gamma})$  et  $\tau = f(\gamma)$

#### Différents comportements rhéologiques

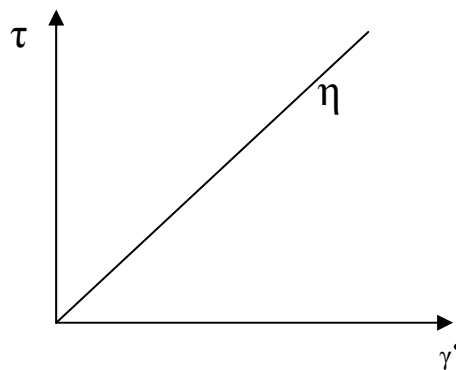
##### a. Fluides newtoniens indépendants du temps

Dans le cas d'un fluide newtonien, la contrainte de cisaillement est directement proportionnelle au taux de cisaillement, cette proportionnalité est donnée par la loi d'écoulement :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Où  $\eta$  est par définition, la viscosité dynamique du fluide

Pour un tel fluide  $\eta$  est indépendant de  $\dot{\gamma}$  et son rhéogramme est donc une droite passant par l'origine, de pente  $\eta$ .



Tracé de la courbe des contraintes de cisaillement en fonction du taux de cisaillement

##### b. Fluides non newtoniens indépendants du temps

Ce sont des fluides qui sont caractérisés par la loi de comportement :

$$\tau = \eta_a \cdot \dot{\gamma}$$

Où  $\eta_a$  : Viscosité apparente qui dépend de la valeur de  $\dot{\gamma}$

Les principales lois d'écoulement rhéologiques utilisées pour décrire le comportement de tels fluides :

$$\tau = \tau_c + \mu_p \dot{\gamma}, \text{ modèle de Bingham}$$

Où  $\tau_c$  : est le seuil minimal de contrainte

Ils sont caractérisés aussi par la loi rhéologique suivante :

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n, \text{ modèle d'Ostwald}$$

Où  $\kappa$  est appelée consistance du fluide et  $n$  : l'écart de l'exposant à l'unité ( $0 \leq n \leq 1$ )

### c. Fluides dépendant du temps

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}, t)$$

La viscosité apparente  $\eta$  n'est pas fixée pour une valeur donnée de la contrainte ou de la vitesse de déformation ; mais dépend également d'un autre paramètre qui est le temps.

### Viscosité

La viscosité d'un fluide est la résistance opposée par ce dernier à tout glissement interne de ses molécules les unes sur les autres.

$$\tau = \eta \cdot \frac{\partial v}{\partial y}$$

Où  $\eta$  : coefficient caractéristique du fluide, c'est la viscosité dynamique en  $\text{Pas}^{-1}$

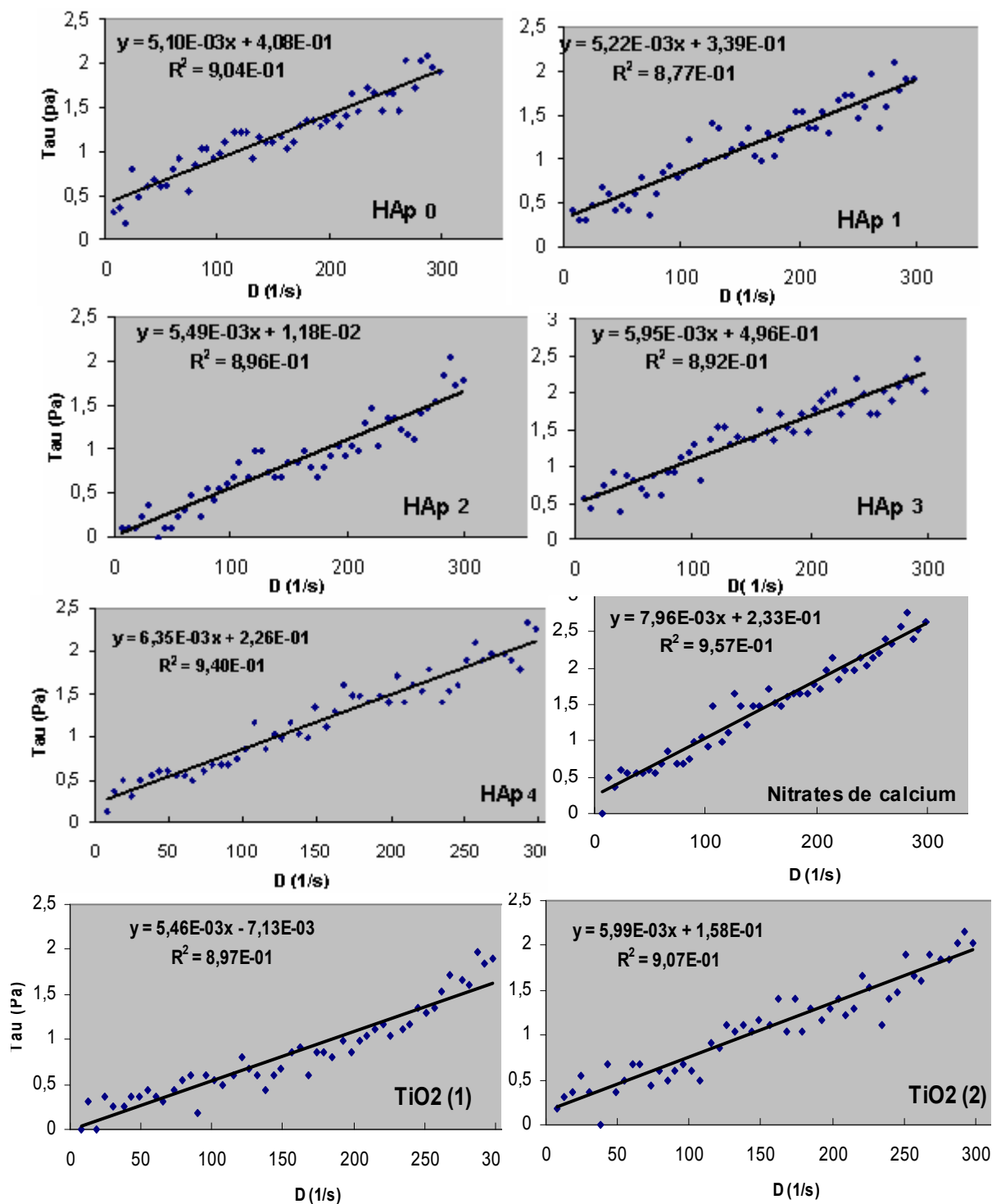
Expérimentalement, il est important de réguler la température lorsqu'on veut faire une mesure précise de viscosité.

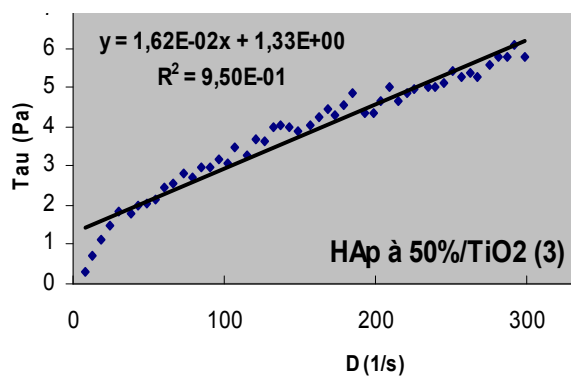
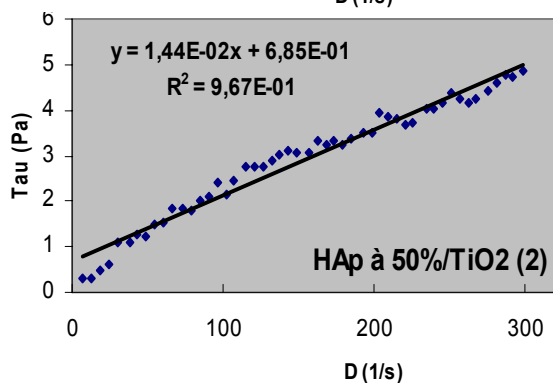
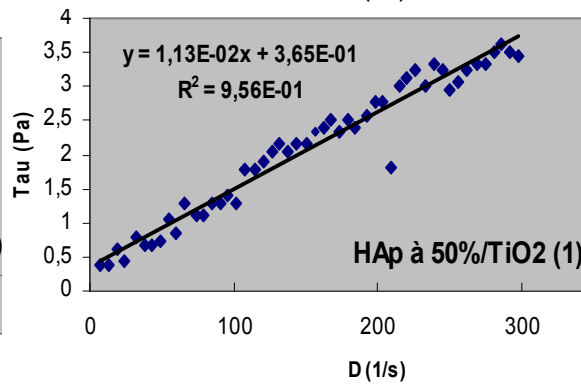
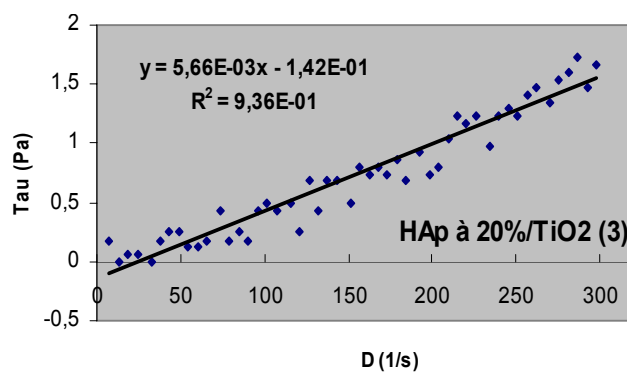
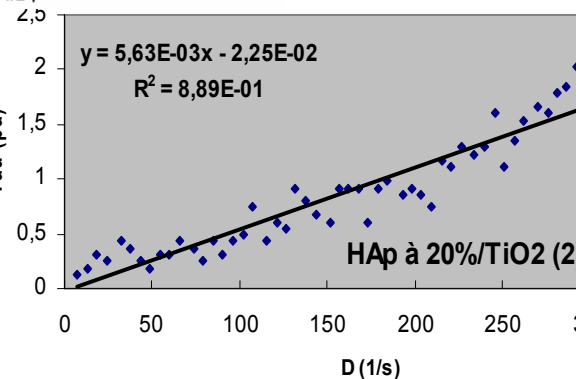
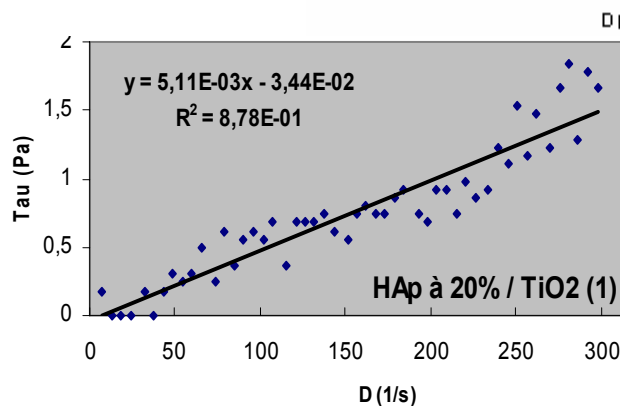
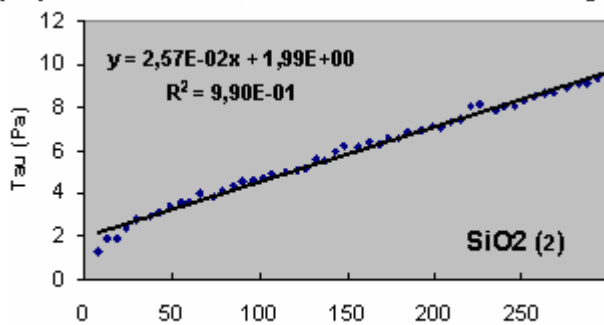
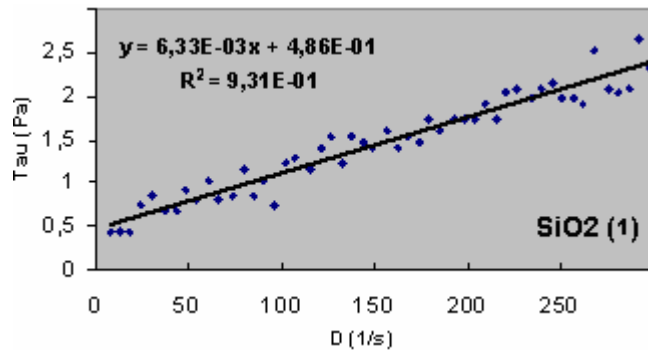
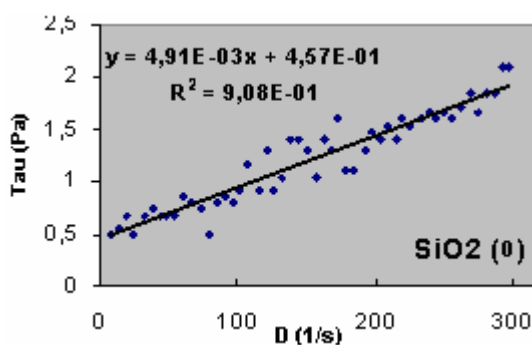
### Rhéomètres à cylindres rotatifs

Le principe de fonctionnement du rhéomètre à cylindres rotatifs consiste à cisailer la substance comprise entre 2 cylindres de révolution coaxiaux de rayon  $R_1$  et  $R_2$  et de hauteur  $H$ . Le mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en communiquant à l'un des cylindres une rotation uniforme de vitesse  $\omega_0$ , l'autre cylindre demeurant immobile ou également en rotation  $\omega \neq \omega_0$ .



## I.2. Rhéogrammes tracés pour les différentes solutions sol gel





## Annexe II

### II.1. Tests mécaniques

#### Principe du test de rayure

Le test de rayure se compose du mouvement d'une pointe en diamant sur la surface recouverte sous une force normale croissante, jusqu'à ce qu'un défaut bien défini soit enregistré de manière régulière le long de la griffe. La force normale lors de l'apparition des défauts, la 'force critique  $L_c$ ' sert de mesure pour l'adhérence.

#### Principe du test de flexion quatre points

Une fissure est initiée au préalable entre la couche et le support, par exemple par corrosion chimique de la surface du matériau à recouvrir. Pendant la flexion, la fissure s'agrandit brusquement, ce qui se traduit en une libération d'énergie mesurable.

#### Principe du test de traction élastique

L'échantillon est soumis à une traction uni-axiale. Si la couche de revêtement est plus fragile que le support, la couche, pour une élasticité donnée, va montrer des fissures parallèles. Grâce à la distance d'équilibre entre les fissures parallèles, l'épaisseur et la force de traction de la couche, on peut alors mesurer la force de glissement à la limite couche de revêtement -substrat.

#### Test de dureté

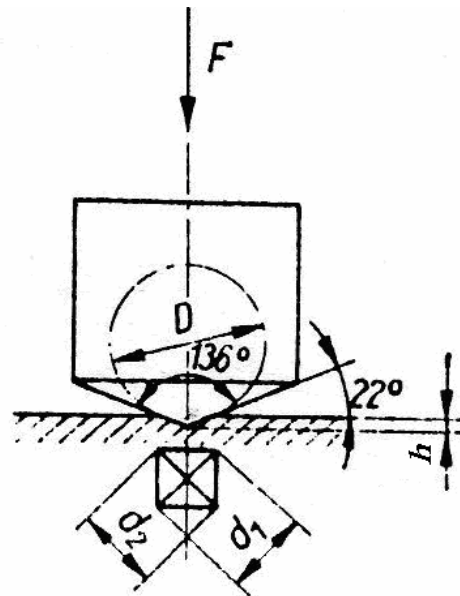
La définition valable pour la dureté est la résistance qu'oppose un corps à la pénétration d'un autre corps plus dur. La dureté est un complément indispensable de l'examen métallographique, qui donne une première impression sur les caractéristiques mécaniques et corrobore souvent l'interprétation des textures. Selon, le type de charge du corps d'essai lors de la pénétration dans le matériau, on distingue :

Le procédé avec action statique (par pénétration)

Le procédé par action dynamique (par rebondissement), on étudiera uniquement le premier procédé.

Les différentes méthodes d'essai faisant partie du procédé avec action statique sont : essai Brinell, essai Rockwell et essai Vickers.

Dans le procédé Vickers le pénétrateur est un diamant pyramidal à base carré dont l'angle au sommet (l'angle dièdre des deux faces opposées) vaut  $136^\circ$ , comme l'indique la figure ci-dessous :



La dureté Vickers est déterminée par le rapport entre la charge appliquée et l'aire de l'empreinte pyramidale laissée par le diamant, lors de l'indentation d'une épaisseur  $h$  de l'échantillon.

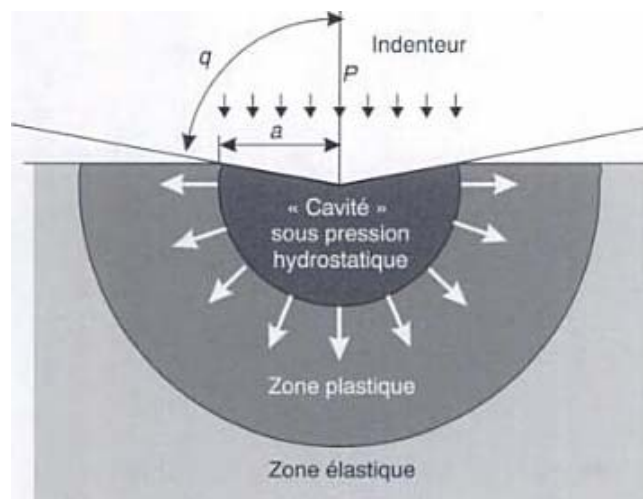
$$HV = \frac{F}{A}$$

Où  $F$  : force d'essai en N ou Kgf et  $A$  : surface de la calotte en  $mm^2$ .

$$A = \frac{d^2}{2 \cos 22^\circ} = \frac{d^2}{2 \sin \frac{136^\circ}{2}} = \frac{d^2}{1,854} (mm^2)$$

$d$  - longueur de la diagonale en mm ou moyenne des valeurs des deux diagonales.

Marsh a proposé un modèle dit de l'expansion d'une cavité sphérique valable dans le cas de l'indenteur Vickers : on considère que la matière sous l'indenteur se comporte comme une cavité tendant à s'élargir sous l'effet d'une pression hydrostatique.



**Modèle de Marsh**

## Annexe III

## III.1. Composition des différents films HAp par EDX

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>CK</i>	06.06	12.33
<i>OK</i>	33.03	50.44
<i>NiL</i>	01.65	00.69
<i>PK</i>	13.57	10.70
<i>CIK</i>	02.06	01.42
<i>CaK</i>	31.06	18.93
<i>FeK</i>	12.57	05.50

20 mm/min, 600°C durant  
60 min, Ca/P : 1,77

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>CK</i>	06.35	12.21
<i>OK</i>	35.30	50.93
<i>PK</i>	18.24	13.59
<i>CIK</i>	02.25	01.47
<i>CaK</i>	37.86	21.81

50mm/min, 600°C durant  
60 min, Ca/P : 1,604

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>OK</i>	35.62	56.78
<i>SiK</i>	00.32	00.29
<i>PK</i>	18.19	14.98
<i>CaK</i>	38.52	24.51
<i>CrK</i>	02.31	01.13
<i>FeK</i>	05.05	02.31

100 mm/min, 500°C durant  
60 min, Ca/P : 1,64

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>CK</i>	08.52	23.36
<i>OK</i>	13.92	28.67
<i>SiK</i>	00.59	00.69
<i>PK</i>	01.97	01.87
<i>CaK</i>	02.28	02.09
<i>CrK</i>	14.62	09.26
<i>MnK</i>	01.15	00.69
<i>FeK</i>	48.46	28.59
<i>NiK</i>	08.49	04.77

100 mm/min, 600°C durant  
10 min, Ca/P : 1,12

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>CK</i>	09.66	18.72
<i>OK</i>	33.89	49.31
<i>PK</i>	11.84	08.90
<i>CaK</i>	27.34	15.88
<i>FeK</i>	17.28	07.20

150 mm/min, 500°C durant  
60 min, Ca/P : 1,78

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>OK</i>	37.90	58.47
<i>PK</i>	19.74	15.73
<i>CaK</i>	40.37	24.86
<i>CrK</i>	01.98	00.94

80 mm/min, 500°C durant  
60 min, Ca/P : 1,58



## **Résumé**

La stratégie globale proposée dans le cadre de ce mémoire consiste à développer un procédé menant à l'isolation complète des dispositifs métalliques du milieu biologique par une couche mince d'hydroxyapatite (phosphate calcique bioactif), cohésive et adhérente au substrat.

L'usage d'un revêtement en hydroxyapatite (composition identique à celle de l'os) permet d'une part d'améliorer les performances des implants métalliques et d'autre part de développer un nouvel os par contact avec le tissu osseux. Les revêtements d'hydroxyapatite sont déposés sur la surface du substrat métallique par procédé de dip coating et calcinés à une température de 500°C durant 60 minutes, ils sont d'une épaisseur de 12,5 micromètres, de structure microporeuse, carbonatée et faiblement cristalline, proche de l'apatite de l'os humain.

## **Abstract**

The overall strategy proposed in the context of this thesis is to develop a process leading to the complete isolation of the biological devices of metal with a thin layer of hydroxyapatite (calcium phosphate bioactive), cohesive and adherent to the substrate. The use of a hydroxyapatite coating (composition identical to that of bone), allows on the hand to improve the performance of metallic implants and in the other hand to develop a new bone in contact with the bone tissue. Hydroxyapatite coatings are deposited on the surface of the metal substrate by dip coating method and calcined at a temperature of 500°C for 60 minutes, they are of a thickness of 12.5 micrometers, their structure is microporous, carbonated and weakly crystalline, similar to the apatite of the human bones.