



**HAL**  
open science

# Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique

Krauss Christopher

► **To cite this version:**

Krauss Christopher. Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique. Matériaux. Université de Caen, 2009. Français. NNT: . tel-00423427

**HAL Id: tel-00423427**

**<https://theses.hal.science/tel-00423427v1>**

Submitted on 9 Oct 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITÉ de CAEN/BASSE-NORMANDIE**

**U.F.R.: Sciences**

**SIMEM: Structure, Information, Matière et Matériaux**



**THÈSE**

présentée par

**Mr Christopher Krauss**

et soutenue

le **29 Septembre 2009**

en vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN**

**Spécialité: Milieux denses, matériaux et composants**

**Arrêté du 07 août 2006**

Titre:           **Couches polycristallines orientées d'aragonite  
biomimétique, synthétisées par voie électrochimique**

MEMBRES du JURY

Mr Boualem Saidani	Professeur	Université de Béjaia (Rapporteur)
Mr Luca Lutterotti	Professeur	Université de Trento (Rapporteur)
Mme Evelyne Lopez	Professeur	Muséum National d'Histoire Naturelle (Examineur)
Mme Caroline Richard	MC/HDR	Université de Compiègne (Examineur)
Mr Daniel Chateigner	Professeur	Université de Caen Basse-Normandie (Directeur)
Mr Otávio Gil	Professeur	Université de Caen Basse-Normandie (Directeur)



---

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Daniel Chateigner et Otávio Gil, instigateurs de ce projet, sans lesquels cette thèse n'aurait pas été possible. Ils ont parfaitement su me diriger tout au long de ces trois ans. Toujours disponibles pour m'expliquer de nombreux points essentiels dans la compréhension des techniques utilisées, ils ont su entretenir ma motivation dans ce travail.

Hélène Rousselière a toujours été disponible et motivée pour m'aider à obtenir d'excellentes images en microscopie électronique par balayage.

L'aide apportée par Benoit Riffault, Christelle Rousseau et Marthe Rousseau fut régulièrement très importante pour mener à bien toute la mise en place des expériences et la compréhension dans des domaines que je n'avais pas vu jusque là. Je souhaite tout particulièrement remercier Roseline Delbes pour toute l'aide journalière apportée et Laurent Fouliard pour m'avoir réservé un accueil normand lors de mon arrivé.

Mes amis, d'ici (Antoine, Greg, Guillaume, Pierre, Yohan et Haz-Edine) et d'ailleurs (Fabien, Nicolas, Jean-Michel, Romain, Loic, Bertrand, Jean-Philippe et Thomas), m'ont tous permis de passer de très bons moments durant cette thèse et ont su me changer les idées quand il le fallait.

Je remercie ma famille au grand complet (mon frère Oliver et ma soeur Cindy) qui m'a soutenue tout au long de mon cursus scolaire et universitaire et bien sûr ma mère sans qui *tout* cela n'aurait pas été possible.

Un grand merci à Marie pour m'avoir fait passer au travers de moments difficiles. Sans elle je n'aurais pas pu me consacrer autant à la rédaction de ce rapport.



---

*à ma petite soeur Cindy  
à mon ami Fabien*



---

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Contexte</b>	<b>13</b>
2.1	Introduction . . . . .	13
2.2	Cristallographie . . . . .	15
2.2.1	Formes allotropiques du Carbonate de Calcium . . . . .	15
	Calcite . . . . .	15
	Vatérite . . . . .	16
	Aragonite . . . . .	18
2.2.2	Le maclage de l'aragonite . . . . .	20
2.3	La nacre dans la nature . . . . .	25
2.3.1	Structure cristalline et matière organique . . . . .	25
2.3.2	Gastéropodes . . . . .	32
2.3.3	Bivalves . . . . .	34
2.3.4	Céphalopodes . . . . .	36
2.4	Dépôt de carbonate de calcium sur différents supports . . . . .	37
2.4.1	Dépôt par voie électrochimique . . . . .	37
	Formation du dépôt de carbonate de calcium . . . . .	37
	Étude du dépôt calco-magnésien . . . . .	38
	Dépôt sur Acier . . . . .	39
	Dépôt sur Or . . . . .	40
	Dépôt sur Titane . . . . .	41
2.4.2	Dépôt par voie chimique . . . . .	41
2.5	Conclusion . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Techniques</b>	<b>45</b>
3.1	Introduction . . . . .	45
3.2	Préparation et traitement du titane . . . . .	46

---

3.3	Microscopie électronique à balayage . . . . .	51
3.4	Technique électrochimique de précipitation . . . . .	53
3.5	Analyse combinée en diffraction des Rayons X . . . . .	57
3.5.1	Diffraction de poudres . . . . .	57
3.5.2	Affinement de structure par ajustement du profil de diffraction . . . . .	60
3.5.3	Texture . . . . .	64
3.5.4	Facteurs de fiabilité . . . . .	69
3.5.5	Analyse combinée . . . . .	71
3.5.6	Diffractomètre . . . . .	72
3.6	Spectroscopie Raman . . . . .	76
3.7	Conclusion . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Dépôts minéraux</b>	<b>79</b>
4.1	Introduction . . . . .	79
4.2	Influence de la concentration en espèces chimiques . . . . .	80
4.2.1	Concentration en Magnésium . . . . .	80
4.2.2	Concentration en Strontium . . . . .	84
4.3	Influence du potentiel . . . . .	89
4.4	Influence de la température . . . . .	95
4.5	Influence de l'agitation . . . . .	102
4.5.1	Croissance et nucléation . . . . .	110
4.6	Conclusion . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Dépôts minéraux-organiques</b>	<b>117</b>
5.1	Introduction . . . . .	117
5.2	Influence du chitosan . . . . .	118
5.3	Influence des phases organiques extraites de la nacre naturelle . . . . .	128
5.3.1	Phase polaire . . . . .	128
5.3.2	Phase apolaire . . . . .	135
5.3.3	Discussion . . . . .	142
5.4	Influence des molécules organiques sur la structure . . . . .	144
5.4.1	Texture de deux coquillages: un gastéropode et un bivalve . . . . .	144
5.4.2	Structure . . . . .	148
5.5	Conclusion . . . . .	155
<b>6</b>	<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>157</b>

---

---

# 1

## Introduction générale

Ce travail de thèse porte sur la synthèse de films minces polycristallins d'aragonite orientés visant à mimer la nacre naturelle, afin de proposer une application en tant que matériau biomédical. L'aragonite est une des formes allotropiques (même composition chimique mais disposition atomique différente) du carbonate de calcium avec la calcite et la vaterite. La nacre, couche interne de nombreux coquillages, est connue depuis plusieurs milliers d'années par l'homme. En effet, elle a déjà été utilisée il y a 2000 ans par les indiens *MAYA* du Honduras comme prothèses dentaires (Bobbio 1972). Dans les sociétés et communautés contemporaines, la nacre est majoritairement employée pour la fabrication de bijoux et notamment de perles, ou de boutons. Aussi, sous sa forme naturelle, le carbonate de calcium est employé depuis de nombreuses années dans la médecine et plus particulièrement l'ostéopathie et l'orthodontie.

Les premiers essais d'implantation de carbonate de calcium, sous sa forme naturelle de corail, ont eu lieu au début des années 80. Une grande stabilité et une bonne tolérance des animaux lors de l'implantation de corail (squelette de *Madreporaria*) dans les os du crâne et faciaux (Souyris et al. 1985) ont été observées. Cependant, des études ont rapidement mis au jour la faible (50% des cas) ostéointégration de la calcite sous forme naturelle et l'ostéoconduction insuffisante pour la réparation complète des os (Dupoirieux et al. 1994). De plus, il faut mettre l'accent sur sa fragilité qui empêche toute mise en charge et interdit son utilisation en ostéopathie des os porteurs (fémurs, tibia,...). En fait, le problème majeur de la calcite, est que cette forme de carbonate de calcium est trop stable pour être ostéoinductive, et est donc rejetée au bout de quelques temps par l'organisme. L'ostéoinduction suppose la présence d'une espèce chimique qui va induire la fabrication d'os, dont la phase minérale principale est l'hydroxyapatite ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ). Cette réaction est contrôlée par des cellules qui synthétisent les molécules organiques nécessaires

---

à la fabrication de l'os et permettent la minéralisation en concentrant le calcium et le phosphate: les ostéoblastes. Ainsi, supposant que la nacre composée majoritairement d'aragonite (forme métastable du carbonate de calcium) puisse activer des ostéoblastes, l'équipe du Professeur E. Lopez a pu observer que ces derniers migrent vers la nacre en condition in vitro au point de s'y attacher (Lopez et al. 1992). Cette ostéoinduction n'avait encore jamais été observée avec de la calcite sous sa forme corallifère (naturelle). Par la suite, l'expérience fût poursuivie avec ajout d'os et d'ostéoblastes humains en présence de nacre in vitro (Silve et al. 1992). Au bout de 6 semaines, une croissance hétérogène, considérée comme un mélange d'os (hydroxyapatite) et d'aragonite reliant parfaitement les deux matériaux, fut observée. La même expérience fût menée en utilisant la nacre de *Pinctada margaritifera* (Cognet et al. 2003), une huître perlière de Polynésie. Les propriétés mécaniques et d'ostéocompatibilité trouvées sont sensiblement les mêmes qu'avec la nacre de *Pinctada maxima*. Les expériences consistant à introduire un bout de nacre (*Pinctada maxima*) dans l'os d'un rat, puis d'un homme, furent tout à fait concluantes quant à la capacité ostéoinductive de la nacre naturelle (Atlan et al. 1998).

Cependant les variabilités biologiques et les risques de contamination virale et/ou bactérienne ou encore par des résidus organiques représentent des inconvénients majeurs à l'emploi de carbonates de calcium naturels dans l'élaboration de biomatériaux. Une loi européenne votée en 2000 interdisant l'introduction de molécules naturelles dans le corps humain à des fins thérapeutiques fit germer l'idée qu'une voie synthétique engendrant les mêmes réactions osteoinductives pouvait être envisagée.

Depuis, la voie synthétique de fabrication de prothèses osseuses s'oriente selon deux axes : les massifs ostéoinducteurs et les recouvrements ostéoinducteurs de massifs.

Les matériaux massifs ostéoinducteurs utilisés actuellement en chirurgie sont des matériaux composites. Le matériau est typiquement poreux à base, par exemple, de polysulfone ou bien de composés d'hydroxyapatite liés à d'autres éléments stables in-vivo, lequel est mis en présence d'ostéoblastes afin d'activer l'ostéoinduction (Vandersteenhoven et Spector 2004; Thomas et al. 2005).

Les recouvrements de matériaux utilisés depuis longtemps en ostéopathie, comme le titane, l'alliage chrome-cobalt ou encore les céramiques d'alumine et de zirconium, consistent essentiellement en une approche de dépôt de molécules présentes dans l'os sur la surface de ces-derniers. Il peut exister, par cette technique, des problèmes de compatibilité chez certains patients. C'est pourquoi un recouvrement par voie électrochimique réalisé typiquement en quelques heures a été envisagé. Ainsi, s'il est bien maîtrisé, celui-ci pourra

---

engendrer à la surface les mêmes réactions que la nacre naturelle sans avoir à réaliser le massif synthétique correspondant.

Dans une première partie, j'essaierai de présenter le contexte du sujet de cette thèse. Ce travail a un caractère multidisciplinaire. Le domaine de la cristallographie a permis une compréhension plus précise de la cristallinité des dépôts grâce aux différents travaux réalisés sur le carbonate de calcium depuis une centaine d'années. La biologie et la biophysique sont les domaines fondateurs du sujet. L'observation du vivant a permis à toutes les époques de tirer partie de la nacre. L'électrochimie permet par ailleurs de réaliser ces dépôts en accédant à de nombreux paramètres pouvant modifier aisément la qualité cristalline des recouvrements ainsi réalisés. De nombreuses études ont été menées par le passé concernant le tartre.

Dans une seconde partie, nous expliciterons les techniques utilisées. Nous parlons ici de la technique électrochimique et de ses possibilités, tant du point de vue de la vitesse de dépôt que de sa possibilité de suivi. L'analyse des dépôts sera réalisée par l'analyse combinée de rayons X afin d'avoir le plus d'informations sur les cristaux de la couche ainsi déposée. Cette technique sera couplée à la microscopie électronique à balayage pour corroborer les résultats obtenus. La spectroscopie Raman permettra, le cas échéant, une analyse plus locale.

Dans une troisième partie l'optimisation des différents paramètres accessibles sera couplée à une étude en rayons X afin de connaître la texturation et la microstructure des cristaux d'un seul polymorphe du carbonate de calcium: l'aragonite. Les paramètres contrôlés sont la concentration des espèces chimiques présentes dans l'électrolyte; le potentiel appliqué; la température et l'agitation. Les dépôts réalisés pour cette partie du travail sont purement minéraux.

Dans une quatrième partie, nous verrons l'influence des molécules organiques sur la croissance et la cristallinité des dépôts. Nous essaierons de détailler la texture des dépôts mais aussi les modifications de paramètres cristallins et de structure cristalline, ceci grâce à l'analyse combinée. Nous verrons ainsi la variation des paramètres de maille, la dimension isotrope moyenne des cristallites et des positions atomiques opérés lors des dépôts en présence de molécules organiques.



---

# 2

## Contexte

### 2.1 Introduction

Le carbonate de calcium est une matière fortement répandue dans la nature que l'on retrouve dissout dans les mers et les océans et sous sa forme fondue dans les laves des volcans (*carbonatite-lava*). Aussi, elle est bien sûr un constituant principal dans les plantes ainsi que dans l'exo- ou l'endosquelette des êtres vivants. La croûte terrestre contient plus de 4% de carbonate de calcium sous différentes formes allotropiques: calcite, vaterite et aragonite. Les plantes et les animaux absorbent le  $CaCO_3$  sous sa forme dissoute, généralement l'hydrogéno-carbonate de calcium ( $Ca(HCO_3)$ ), à partir de l'eau dans laquelle ils vivent. À leur mort, ils participent à la formation des sédiments marins où débute la formation de la craie, une roche calcaire peu compacte qui suit le premier stade de la sédimentation du carbonate de calcium, puis le calcaire est formé à la fin de ce processus. Il existe sur terre, ce que l'on appelle les roches métamorphiques telles que le marbre. Sous l'action des variations de température et de pression appliquée aux roches sédimentaires lors du processus de tectonique des plaques, le calcaire recristallise par inclusion de molécules d' $H_2O$ , ce qui à pour effet de modifier sa structure cristalline, et de créer le marbre dont il existe de nombreuses formes. Par ailleurs, si cette sédimentation se produit dans un environnement contenant du magnésium, une dolomitisation se produit, les ions  $Mg^{2+}$  remplacent alors une partie des ions  $Ca^{2+}$  dans la structure cristalline du carbonate de calcium ( $Ca_{1-x}Mg_x(CO_3)_2$ ). En fonction de l'environnement, différents ions vont entrer dans la structure et former des roches carbonatées portant divers noms: la Sidérite ( $FeCO_3$ ), la Giobertite ou Magnésite ( $MgCO_3$ ), la Dialogite ou Rhodochrosite ( $MnCO_3$ ),... Ces roches carbonatées sont alors soumises à l'érosion par l'eau, la tempéra-

---

ture et le vent, et sont par la suite à nouveau dissoutes. Le cycle du carbonate de calcium revient alors à son stade initial.

Le carbonate de calcium dont la présence est si importante dans le cycle géologique et de la vie est aussi connu pour ses effets néfastes. Le  $CaCO_3$  précipite spontanément sous l'effet de la température, ce qui induit son dépôt dans les canalisations dû à l'utilisation d'une eau trop dure en réduisant l'échange thermique (ex: bouilloire électrique) et en les bouchant (ex: chauffage central).

Dans le but d'étudier la cinétique de formation de ce composé ou de synthétiser ce matériau, il est possible de l'obtenir de façon accélérée par différentes méthodes, comme par voie de précipitation directe, par dégazage ou par voie électrochimique.

De nos jours, les sociétés occidentales utilisent le carbonate de calcium pour la fabrication de divers matériaux et produits. On peut tout d'abord citer l'industrie du papier qui l'utilise dans la masse du papier pour remplir les interstices entre les fibres de cellulose améliorant ainsi l'imprimabilité et l'opacité. Puis les plastiques où le carbonate de calcium tient une place prédominante avec les polymères. Dans la plupart des résines qui entrent dans la fabrication de ces produits, on retrouve de 20% à 40% de  $CaCO_3$  sous forme de granulés qui, suivant leurs tailles; vont conférer des propriétés mécaniques et électriques particulières en créant des chaînes de polymères, ou encore grâce à leur faible densité réduisant ainsi les coûts de fabrication.

Le carbonate de calcium permet aussi de réduire la proportion d'oxyde de titane nécessaire à la fabrication de couches de dépôt de protection telles que les peintures et les enduits. De plus, depuis l'Antiquité (Grèce et Rome antique), il est utile dans l'agriculture en tant que fertilisant. Étant un matériau de construction stable dans le temps, il est également employé dans la construction de bâtiments.

---

## 2.2 Cristallographie

### 2.2.1 Formes allotropiques du Carbonate de Calcium

On retrouve dans la nature le carbonate de calcium sous différentes formes hydratées et anhydres. Parmi les formes hydratées, on peut citer les carbonates de calcium monohydraté ( $CaCO_3, H_2O$ ) et hexahydraté ( $CaCO_3, 6H_2O$ ), formes que l'on retrouve lors d'un dépôt calco-magnésien par voie électrochimique (Tlili 2002). Cette technique de dépôt sera utilisée pour cette étude. Par ailleurs, il existe 3 formes allotropiques anhydres du carbonate de calcium, trois des minéraux correspondant à la formule  $XCO_3$  où  $X$  représente un élément métallique bivalent:  $Ca, Mg, Zn, Mn, \dots$  On retrouve pour ces 3 systèmes isomorphes; les systèmes rhomboédrique, orthorhombique et hexagonal.

#### Calcite

La calcite est la forme allotropique du carbonate de calcium la plus importante (en masse) sur terre. Elle est contenue jusqu'à 4% en masse dans la croûte terrestre et on la retrouve dans les roches calcaire, les stalactites, les geysers ainsi que dans les matériaux constitutifs du Vivant.

La calcite, qui est la forme la plus thermodynamiquement stable, appartient au système trigonal. Elle peut être décrite dans deux réseaux cristallins: le réseau rhomboédrique ou le réseau hexagonal (ce dernier sera utilisé dans ce travail). Les paramètres de maille de la calcite, à température et pression ambiantes, sont:

$$a=4.991\text{\AA}, c=17.068\text{\AA}, Z=6, R\bar{3}c \text{ (Gražulis et al. 2009)}$$

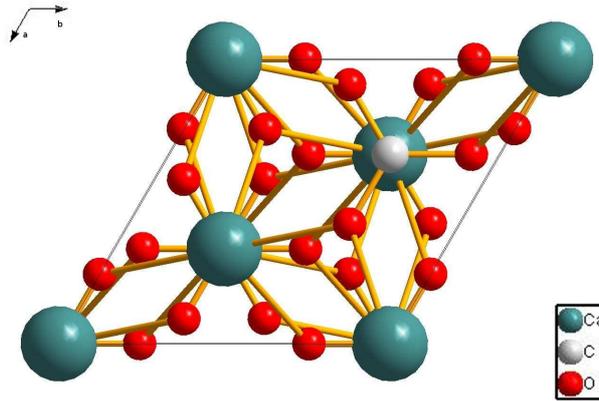
Et les positions atomiques indépendantes (Tab. 2.1) sont au nombre de trois.

	x	y	z
$Ca$	0.00	0.00	0.00
$C$	0.00	0.00	0.25
$O$	0.245	0.00	0.25

**Tab. 2.1:** Coordonnées réduites des positions atomiques indépendantes dans la maille élémentaire de calcite hexagonale.

Les atomes de calcium (Fig. 2.1) se placent en position (0,0,0), aux sommets de la maille élémentaire. Le nombre d'unité formulaire par maille est  $Z=6$ . Les atomes de

carbone sont localisés en position particulière  $(0, 0, \frac{1}{4})$ . Les atomes d'oxygène occupent la position  $(0.245, 0, \frac{1}{4})$ . Ces derniers sont les seuls à posséder une position non imposée par la symétrie cristalline. On en déduit aisément les positions dans la maille. Les groupes carbonates se présentent sous la forme d'un triangle dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  (Fig. 2.2), aux sommets duquel se placent les atomes d'oxygène et centré sur l'atome de carbone. Par ailleurs, les atomes de carbone sont alignés avec les atomes de calcium le long de  $\vec{c}$ .



**Fig. 2.1:** Vue de la direction  $[001]^*$  de la maille de calcite.

La calcite est le seul des trois polymorphes présentant une planarité parfaite des groupements carbonates qui est imposée par les positions particulières de C et O dans le groupe d'espace, à  $z = 0.25$  (Tab. 2.1).

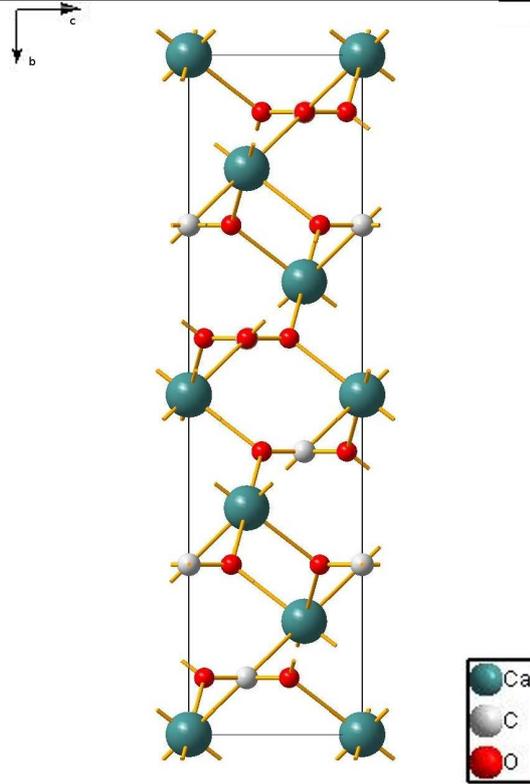
## Vatérite

La vatérite est la forme la moins thermodynamiquement stable. Sa forte instabilité fait qu'il est peu probable de la trouver sous forme minérale dans les roches mais elle y tient une place importante dans la formation de l'aragonite et de la calcite. En revanche, les coquilles d'œuf de certains oiseaux, comme *Guira guira* et *Crotophaga ani*, en contiennent (Board et Perrott 1979).

La structure cristalline de la vatérite a fait l'objet de controverses. En effet, deux structures ont été proposées dans la littérature. Tout d'abord, Meyer (Meyer 1959) proposa un système cristallin orthorhombique avec les caractéristiques suivantes:

$$a=4.13 \text{ \AA}, b=7.15 \text{ \AA}, c=8.48 \text{ \AA}, Z=12, Pnma \text{ (Gražulis et al. 2009)}$$

Puis, Kamhi (Kamhi 1963) postula que la vatérite puisse prendre une structure hexagonale décrite comme suit:



**Fig. 2.2:** Vue de la direction  $[100]^*$  de la maille de calcite. On repère aisément l'alignement des ions carbone et calcium le long de  $\vec{c}$ .

$$a=4.13 \text{ \AA}, c=8.49 \text{ \AA}, Z=12, P\frac{6_3}{m}mc$$

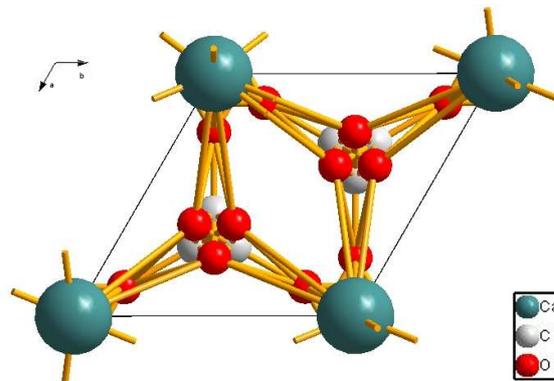
La maille hexagonale est la plus utilisée et acceptée pour décrire cet isomorphe du carbonate de calcium. Son groupe d'espace  $P\frac{6_3}{m}mc$  implique les positions atomiques différentes dans la maille (Tab. 2.2).

	x	y	z	Occupation
<i>Ca</i>	0.00	0.00	0.00	1.00
<i>C</i>	0.29	0.58	0.25	0.33
<i>O</i> <sub>1</sub>	0.12	0.24	0.25	0.33
<i>O</i> <sub>2</sub>	0.38	0.76	0.12	0.33

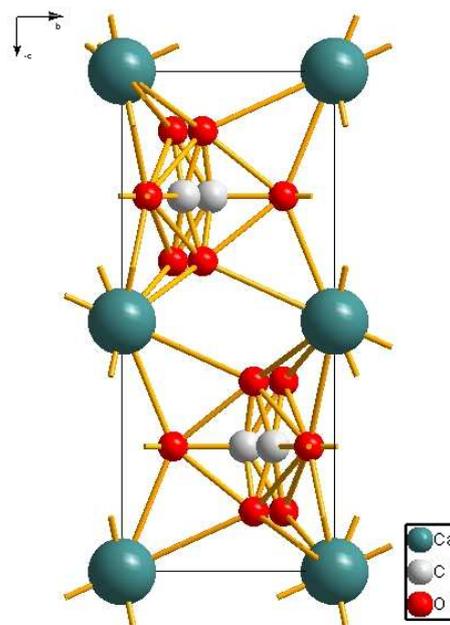
**Tab. 2.2:** Coordonnées réduites des positions atomiques indépendantes dans la maille élémentaire de calcite.

---

Cette structure se différencie principalement de celle de la calcite du fait que les plans formés par les atomes d'oxygène (formant les groupements carbonates) ne contiennent pas l'atome de carbone (Fig. 2.3, Fig. 2.4).



**Fig. 2.3:** Vue de la direction  $[001]^*$  de la maille de vaterite.



**Fig. 2.4:** Vue de la direction  $[100]^*$  de la maille de vaterite. Les plans des triangles sont parallèles à  $\vec{c}$ .

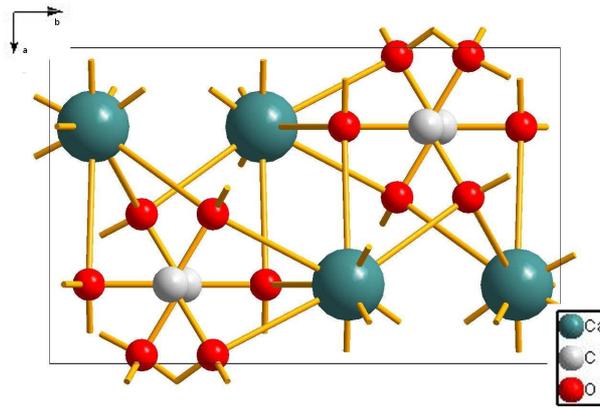
## Aragonite

L'aragonite est l'autre forme métastable du carbonate de calcium. Son système cristallin est orthorhombique avec les caractéristiques suivantes:

---


$$a=4.95 \text{ \AA}, b=7.96 \text{ \AA}, c=5.73 \text{ \AA}, Z=4, Pmcn \text{ (Gražulis et al. 2009)}$$

Bragg a été le premier à déterminer la structure cristalline de l'aragonite en 1924 (Bragg 1924). Cette structure, détaillée dans les années 70 (DalNegro et Ungaretti 1971; DeVilliers 1971) est admise de nos jours. Le système cristallin sous-entend la présence de 3 axes d'ordre 2 auxquels sont apposés 3 plans de symétrie, et plus précisément: 1 miroir ( $m$ ) et 2 miroirs avec plan de translation ( $c$  et  $n$ ). On identifie 4 molécules de  $CaCO_3$  dans la maille élémentaire, soit 4 ions calcium reliés à 12 ions oxygène dont chacun partage une liaison avec un ion carbone (Fig. 2.5).



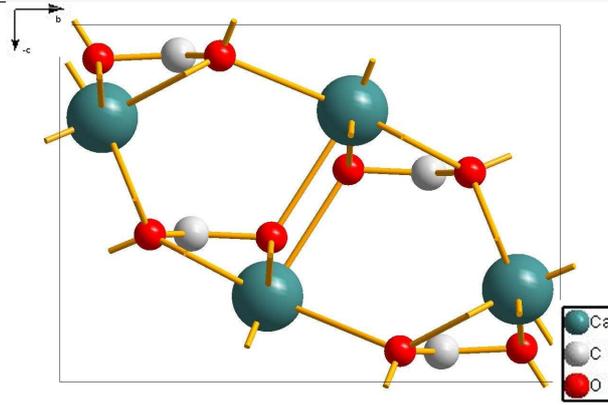
**Fig. 2.5:** Vue de la direction  $[001]^*$  de la maille de l'aragonite.

Les groupements carbonates ne sont pas plans en raison de la répulsion atomique  $Ca-C$  dans la maille, et les plans formés par les atomes d'oxygène qui sont perpendiculaires à  $\vec{c}$ . La position équivalente du calcium dans la maille est  $(\frac{1}{4}, y, z)$  (Tab. 2.3).

	x	y	z
$Ca$	0.25	0.415	0.7597
$C$	0.25	0.7622	-0.0862
$O_1$	0.25	0.9225	-0.0962
$O_2$	0.4736	0.681	-0.0862

**Tab. 2.3:** Coordonnées réduites des positions atomiques indépendantes dans la maille élémentaire d'aragonite.

On peut exprimer une distance remarquable concernant les groupements carbonates:  $Z_{C-O_1} = (z_C - z_{O_1}) * c$  (Pokroy et al. 2007) (Fig. 2.6).



**Fig. 2.6:** Vue de la direction  $[100]^*$  de la maille d'aragonite. On voit que les plans formés par les atomes d'oxygène des groupements carbonates sont perpendiculaires à  $\vec{c}$ . On note le faible décalage des atomes de carbone dans l'aragonite synthétique par rapport à ces plans ( $Z_{C-O_1} = 0.05744 \text{ \AA}$ ).

Cette distance exprime le décalage de l'atome de carbone par rapport au plan formé par les trois atomes d'oxygène composant ces groupes.

Des recherches ont montré que des réflexions suffisamment intenses peuvent être détectées alors qu'elles devraient être théoriquement éteintes, contredisant ainsi les conclusions admises depuis Bragg (Bevan et al. 2002). La maille orthorhombique peut en effet se transformer en maille triclinique ( $P\bar{1}$ ) lors de l'application d'une contrainte ou bien lors de l'introduction d'impuretés ou de défauts (Shilo et al. 2001).

Les recherches se sont parallèlement focalisées sur l'influence de molécules organiques sur la croissance des cristaux d'aragonite, une forme allotropique présente dans beaucoup de structures biominérales dont on ne réussit pas à reproduire la structure de façon synthétique. Récemment, il a été montré que l'organo-aragonite (de croissance engendrée par des molécules organiques) présentait des distances  $Z_{C-O_1}$  spécifiques à chaque espèce (Pokroy et al. 2007; Ouhenia et al. 2008a).

## 2.2.2 Le maillage de l'aragonite

L'aragonite a été découverte dans la région de *Milona de Aragón* en Espagne d'où son nom. La forme minérale peut prendre différentes formes cristallines macroscopiques principalement dûes aux conditions de croissance. Avant de parvenir dans les couches superficielles de la croûte terrestre, l'aragonite est bien sûr formée à partir de carbonate de calcium dans les sédiments marins. Lors du processus de croissance, rares sont les formes allotropiques prélevées qui présentent une forme pure. De nombreuses molécules

---

organiques, ainsi que toutes sortes d'éléments chimiques bivalents, sont inclus dans la structure et de ce fait, vont aussi modifier le processus de croissance. Il est donc difficile de justifier un type de maclage précis en s'appuyant sur des observations faites sur les minéraux prélevés dans la nature.

Le maclage s'explique thermodynamiquement en considérant une énergie totale la plus basse possible pendant la croissance. Le maclage de l'aragonite naturelle peut être expliqué par les mécanismes proposés dans la croissance cristalline. Un cristal d'enthalpie libre initiale (*Gibbs energy*) totale  $G$  croît de façon à minimiser les variations d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ). On peut exprimer ces variations thermodynamiquement par l'équation aux variables d'état de l'enthalpie libre:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i,j}^N \mu_j^{(j)} dN_j^{(j)} + \sum_k \gamma_k dA_k \quad (2.1)$$

où  $S$  et  $T$  sont l'entropie et la température absolue du système,  $P$  et  $V$  la pression et le volume,  $\mu_j^{(j)}$  et  $N_j^{(j)}$  le potentiel électrochimique (par molécule) et le nombre de molécules du  $i^{\text{ème}}$  élément dans la  $j^{\text{ème}}$  phase,  $\gamma_k$  et  $A_k$  la tension de surface et l'aire de la surface de la  $k^{\text{ème}}$  interface. Cette expression peut être simplifiée dans le cas de l'approximation de capillarité ( $P, T, V = cst$  et  $i, j, k = 1$ ):

$$\Delta G = \gamma A + \Delta \mu \quad (2.2)$$

avec  $\Delta \mu = \mu^{(liquide)} - \mu_{\infty}^{(cristal)}$  la force *motrice* de nucléation en supposant que  $\mu_{\infty}^{(cristal)}$ , le potentiel chimique du cristal infini, est indépendant de la taille de ce dernier. On peut en déduire que chercher le minimum de l'enthalpie libre revient à étudier l'énergie libre de surface  $\Phi_{\gamma} = \gamma A$ . Dans le cas d'une croissance couche par couche (mécanisme *Frank Van der Merwe* (Frank et VanderMerwe 1949b,a)), la tension de surface est proportionnelle à l'énergie de surface par molécule,  $E_S$  (Hurle 1993):

$$\gamma = ZE_S \frac{d_{hkl}}{2V} \quad (2.3)$$

On peut alors établir l'équation de l'énergie totale du cristal qui se décompose en 3 énergies, par molécule, distinctes:

---


$$E_{totale} = E_{surface} + E_{couche\ atomique} + E_{interaction} \quad (2.4)$$

- $E_{surface}$  est l'énergie d'interaction entre les particules de la surface du matériau massif.
- $E_{couche\ atomique}$  est l'énergie d'interaction entre les particules d'une couche mono-atomique libre symbolisant les atomes arrivant à la surface.
- $E_{interaction}$  est l'énergie d'interaction entre la surface du matériau massif et la couche mono-atomique.

Afin de chercher le minimum de l'énergie totale, la couche mono-atomique réfléchie (dans un miroir) est ajoutée (attachée) au cristal. Pour chaque face cristalline, si l'énergie d'adhésion de la couche mono-atomique et son reflet sont presque égaux, le maclage deviendra alors énergétiquement possible. On peut par conséquent poser que:

$$E_{interaction}^{(min)} = E_{adhésion}(réfléchi) \quad (2.5)$$

avec  $E_{adhésion} = E_S$  et  $-E_{adhésion}(réfléchi) = E_{macle}$   
ce qui revient à écrire:  $E_{totale}^{(min)} = E_{surface}^{(min)} + E_{couche\ atomique}^{(min)} + E_{totale}(réfléchi)$   
soit que (Fleming et al. 1997; Hartman et Bennema 1980):

$$E_{cristal}^{(min)} = E_{totale}^{(min)} - E_{surface}^{(min)} = E_{adhésion}(réfléchi) + E_{couche\ atomique}^{(min)} \quad (2.6)$$

Si on reporte ces expressions à la maille de l'aragonite, on voit que la face (110) est celle d'énergie la plus faible, plan le plus dense, qui permet donc d'atteindre le minimum de l'énergie totale du cristal lors de la croissance. Cette étude théorique est validée par les observations faites dans la nature pour des cristaux d'aragonite "minérale" ayant crû sous conditions thermodynamiques. En effet, la face (110) présentant une face plate ( $F$  comme Flat) selon le modèle *PBC* (*Periodic Bond Chain*) de la théorie de Hartman et Perdok (Hartman et Perdok 1955), révèle une fréquence de réalisation de 92% (Goldschmidt 1913), ce qui valide le maclage dans la nature selon le plan (110) pour des cristaux ayant crû dans des conditions thermodynamiquement équilibrées et exempts de molécules organiques ou d'impuretés.

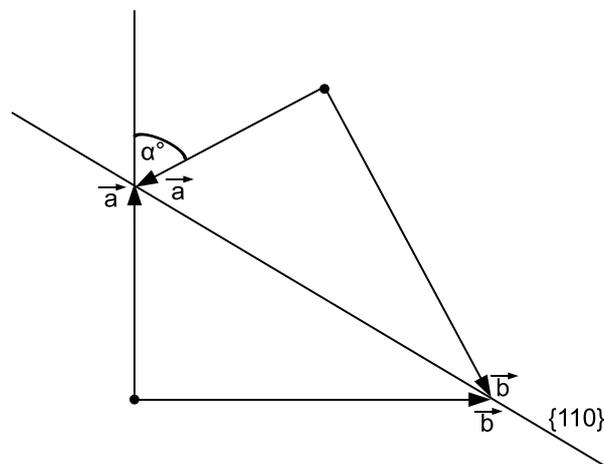
Les observations sur la cristallinité de différentes nacres, ont permis de noter parfois un double maclage (double-twinning). Dans ce cas, en plus du plan de macle (110),

un plan  $(1\bar{1}0)$ , qui énergétiquement reste favorable puisque symétriquement équivalent à  $(110)$ , va permettre une nouvelle réflexion du domaine. Les deux types de maillage, simple ( $\times$ ) ou double ( $*$ ), sont présents dans les cristaux d'aragonite de coquilles de mollusques (Tab. 2.4) mais, jusqu'à présent, seul le double maillage a été observé dans les couches nacrées des coquilles. De plus, dans les nacres colonnaires, seules des textures de fibre ( $\odot$ ) ont été observées, et aucune mesure plus locale n'a pu être menée à bien pour détecter la présence de maillage dans les plaquettes de nacre individuelles les constituant.

	Types de couches	Axe $\vec{a}$	Axe $\vec{c}$
Bivalves	Nacre en mur de briques	*	$\perp$
Céphalopodes	Nacre en mur de briques	*	$\perp$
Gastéropodes	Nacre colonnaire	$\odot$	$\perp$
Gastéropodes	Couches à lamelles croisées	$\times$ ou $*$	$\perp, \forall$ ou $\angle$

**Tab. 2.4:** Tableau récapitulatif des types de couches aragonitiques rencontrées dans différents mollusques, et orientations cristallines type associées (nomenclature selon Chateigner et al. 2000).

Pour expliquer la forme pseudo-hexagonale des plaquettes d'aragonite, il suffit de faire le calcul de l'angle entre les 2 domaines séparés par le plan de maillage  $(110)$  (Fig. 2.7):



**Fig. 2.7:** Schéma d'un maillage simple dans le cas de l'aragonite.

Dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , le plan de maillage délimite 2 domaines pour lesquels les directions cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  de la maille de l'aragonite sont non-parallèles. Les vecteurs  $\vec{a}$ , formés par la réflexion du miroir  $(110)$  présentent un angle  $\alpha$  tel que:

$$\frac{b}{a} = \tan(\alpha), a = 4.96 \text{ \AA}, b = 7.96 \text{ \AA} \Rightarrow \alpha = 58.0869^\circ \approx 60^\circ$$

---

En remplaçant les mailles d'aragonite côte à côte sur les plans (010), il est possible de former un cristal polygonal dans le plan (001) ( $6 \times 58.08^\circ = 348.5^\circ \sim 360^\circ$ ). Ce polygone est proche de la forme d'un hexagone régulier (à  $11.5^\circ$  près), il est donc possible de rencontrer une forme hexagonale (non-régulière) avec les tailles des zones monocristallines hétérogènes, ou encore un heptagone non-régulier composé de sept monocristaux. Il existe de nombreux arrangements possibles en jouant sur la taille des zones monocristallines et leur nombre. Dans la nature, les molécules organiques incluses dans la structure de la nacre vont impliquer une grande diversité de formes pseudo-hexagonales de ces plaquettes d'aragonite considérées dans le plan (001) (Mutvei 1977).

---

## 2.3 La nacre dans la nature

Le carbonate de calcium, sous sa forme allotropique aragonitique, est présent de manière générale dans les mollusques et plus particulièrement dans les coquillages ou les coquilles de différents gastéropodes, céphalopodes et bivalves que l'on peut retrouver dans nos terres, rivières, mers et océans à diverses profondeurs.

### 2.3.1 Structure cristalline et matière organique

Les trois formes allotropiques du carbonate de calcium sont présentes dans les coquilles de mollusques. Ces dernières présentent toujours une croissance en couche. Selon les espèces, on observe une grande variabilité des empilements en couches, tant en terme de phases, que de microstructures et structures. De manière grossière, il est possible de décrire schématiquement la structure des coquilles des mollusques sous la forme de 3 couches: la couche externe, la couche interne et la ou les couche(s) intermédiaire(s).

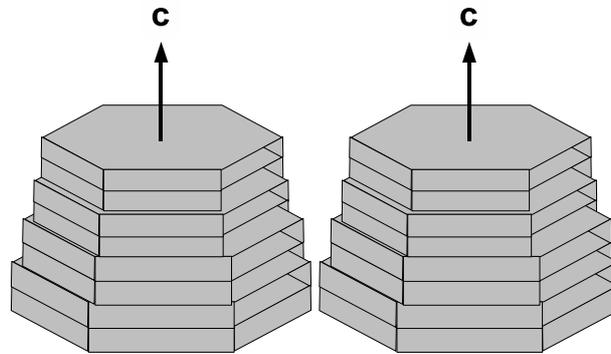
La couche extérieure des bivalves (couche prismatique) est principalement constituée de calcite mais peut aussi contenir exclusivement de l'aragonite, ou les deux (Mutvei 1977). Suivant les espèces, la couche externe peut présenter une concentration élevée en *Mg*, comme par exemple *Mytilus edulis*. La couche prismatique de la coquille peut présenter deux sortes de microstructures: prismatique du 1<sup>er</sup> ordre, avec une très faible relation d'ordre et d'imbriquement au niveau des bords des cristallites (Carter et Clark 1985), et prismatique du 2<sup>ème</sup> ordre, qui se compose de cristallites grossiers du 1<sup>er</sup> ordre et de sphérulites qui vont donner lieu à une structure sous forme d'éventail, de lattes radiales ayant plus ou moins de relations d'orientation entre elles. En revanche, la couche intérieure de la coquille présente une couche nacré, ou bien foliée, de tablettes rondes à polygonales respectant un ordre lamellaire. Ces couches sont constituées d'aragonite et/ou de calcite dont les ligands sont des molécules organiques, sachant que leur proportion en masse n'excède pas 5%. La couche intermédiaire peut être constituée, bien sûr de matériaux organiques mais aussi de vaterite, calcite et/ou aragonite; ceci dépendant de l'espèce étudiée (Bogglid 1930). Cette couche peut constituer la zone initiatrice de la croissance, ou bien croître simultanément avec les 2 autres.

La structure cristalline des couches externes et internes présente, suivant les espèces étudiées, des différences notables. Parmi les couches internes constituées d'aragonite, deux types de couches se distinguent par leur microstructure cristalline: la nacre dite colonnaire (croissance sous forme de colonnes) et la nacre dite en briques (*sheet-nacre*)

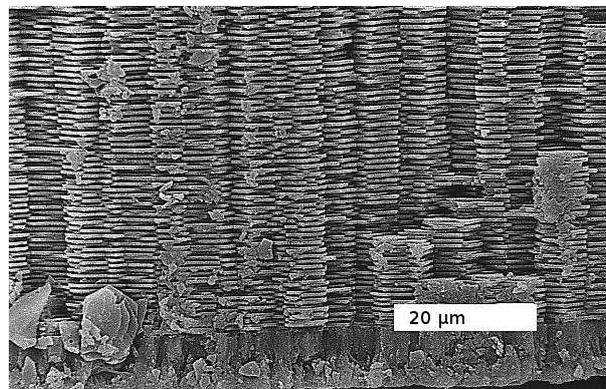
---

(un enchevêtrement de type *mur de briques* en 3 dimensions); toutes deux présentant une forme pseudo-hexagonale des cristallites dans le plan de la coquille (Watabe 1965).

La nacre colonnaire présente, comme son nom l'indique, des colonnes de plaquettes de nacre plus ou moins interconnectées entre elles (Fig. 2.8, Fig. 2.9). Ce type de nacre est surtout présent chez les gastéropodes.



**Fig. 2.8:** On remarque dans certaines couches nacrées de mollusques, la présence d'une symétrie pseudo-hexagonale des plaquettes empilées les unes sur les autres le long d'un tube de molécules organiques centré sur l'axe pseudo-sénar des plaquettes parallèle à l'axe  $\vec{c}$  de l'aragonite.



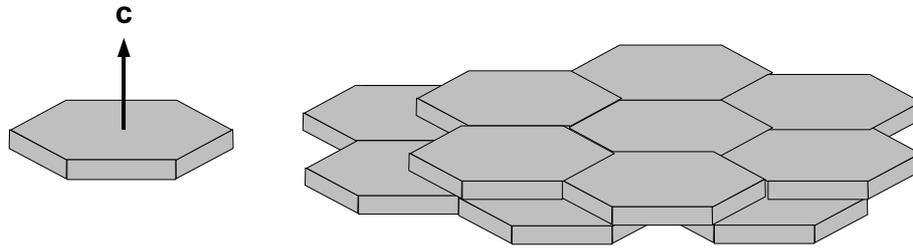
**Fig. 2.9:** Image MEB en section droite de la couche de nacre colonnaire de *Turbo undulatus* (Chateigner et al. 2000).

Chaque colonne de la couche est constituée d'un matériau bio-composite qui présente une forme de section pseudo-hexagonale traversée de la base au sommet par un cylindre composé de molécules organiques.

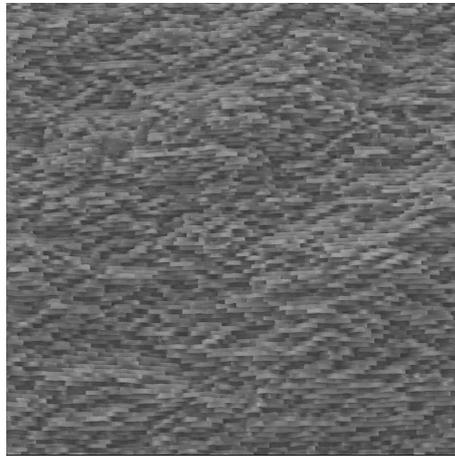
La forme de nacre en mur de briques présente un emboîtement compact de plaquettes de section pseudo-hexagonale avec une très forte orientation globale des cristallites dans

---

le plan de la coquille, de telle manière que les axes  $\vec{c}$  de l'aragonite soient également en moyenne alignés avec la normale au plan de la coquille (Fig. 2.10, Fig. 2.11).



**Fig. 2.10:** On remarque l'enchevêtrement des plaquettes pseudo-hexagonales avec la direction préférentielle de croissance parallèle à  $\vec{c}$  de la maille de l'aragonite.



**Fig. 2.11:** Image MEB en section droite de la couche de nacre en mur de briques de *Pinctada margaritifera*.

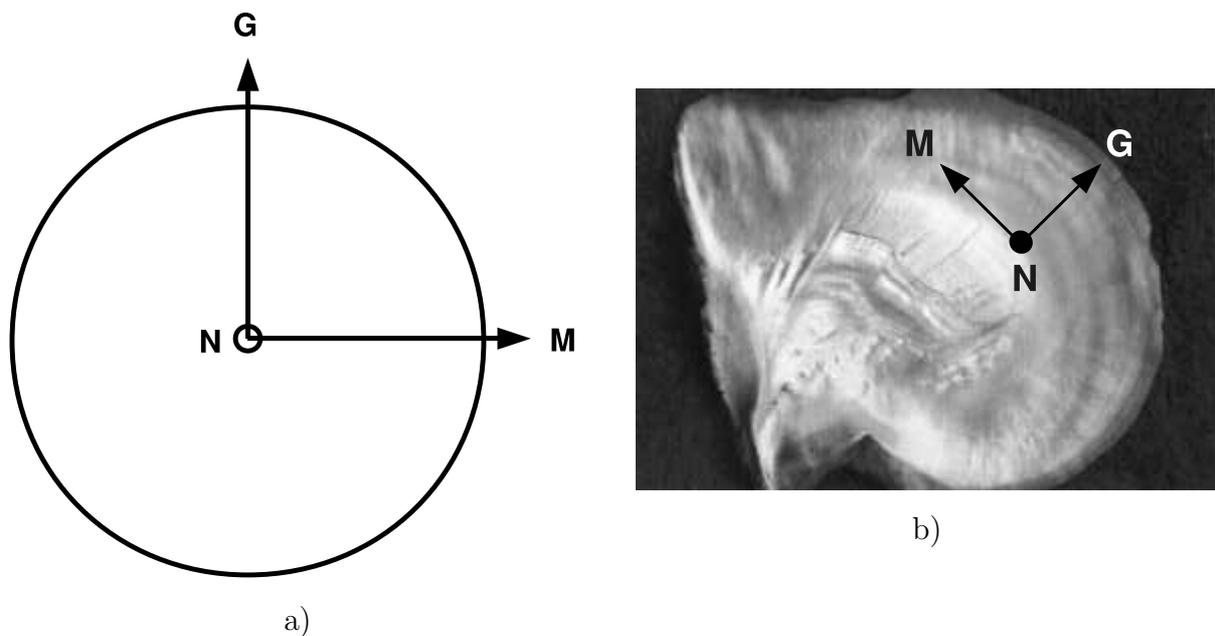
Les cristaux d'aragonite peuvent s'orienter les uns par rapport aux autres de différentes manières dans les microstructures nacrées. Si l'on prend le cas des deux types de nacre cités, il peut exister des relations (mur de briques), ou l'absence de relation (colonnaire), d'orientation entre les axes  $\vec{a}$ , ou  $\vec{b}$ , des plaquettes d'aragonite à longue distance (les figures de pôles  $\{100\}$  en sont alors révélatrices; et la force de texture est élevée pour une surface sondée d'environ 3 à  $4\text{mm}^2$ ). Selon les espèces, l'angle entre les axes  $\vec{a}$  moyens de la plaquette d'aragonite et la direction de croissance  $\vec{G}$  de la couche nacrée pourra varier.

Il est possible d'observer relativement aisément la structure minérale des nacres. En revanche, ces dernières contiennent jusqu'à 5% en masse de molécules organiques qui présentent leurs propre structure cristalline ou non, plus ou moins aisée à déterminer.

---

Le tout forme une ultrastructure spécifique à chaque espèce, complexe enchevêtrement biominéral (on parlera de biocristal).

L'observation et l'analyse de la microstructure et de la texture cristallines des coquilles des mollusques se fait en utilisant un référentiel basé sur leur forme macroscopique. On utilise les trois directions liées à la croissance des coquilles ( $\vec{G}$ ,  $\vec{N}$ ,  $\vec{M}$ ) comme référentiel orthonormé direct (Fig. 2.12) pour comparer les échantillons.



**Fig. 2.12:** Référence macroscopique basée sur les directions de croissance des coquilles (a) et figure de pôles correspondante (b).

1. La direction de croissance de la coquille  $\vec{G}$ , perpendiculaire aux lignes de croissance facilement observables sur la coquille (Fig. 2.12a) est l'axe vertical des figures de pôles (Fig. 2.12b).
2. La direction  $\vec{N}$ , perpendiculaire au plan tangent local est l'axe normal des figures de pôles.
3. La direction des lignes de croissances  $\vec{M}$  est l'axe horizontal des figures de pôles.

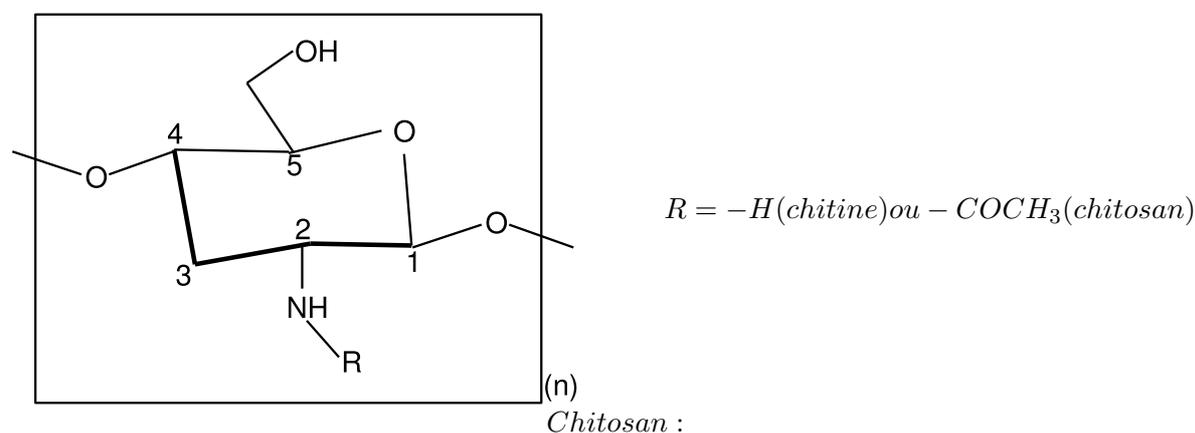
L'utilisation de ce référentiel local implique que celui-ci soit mobile avec l'âge de l'espèce considérée, variable le long de  $\vec{G}$ . Par conséquent, il est mobile dans le référentiel du laboratoire lorsqu'on change le point de mesure sur la coquille.

Afin d'observer les structures minérales et organiques des nacres, différents traitements chimiques furent utilisés (Meenakshi et al. 1971). Parmi les molécules composant la matrice organique, une partie seulement est soluble par les techniques chimiques. Les

travaux de H. Mutvei ont porté sur l'ultrastructure des nacres (Mutvei 1978). Il a observé et interprété différentes répartitions des molécules organiques dans les plaquettes d'aragonite en se basant sur la répartition de secteurs cristallins homogènes qu'il décrit comme monocristallins. Nous verrons au chapitre IV qu'il est nécessaire de revoir cette notion de monocristallinité à la lumière de nos observations.

Différentes recherches ont porté sur la structure organique et minérale de l'architecture des nacres depuis les années 60. La nacre en briques fut observée sur différents bivalves par Weiner et al. 1984. Les molécules organiques créent de proche en proche des réseaux de nucléations pour la phase minérale.

Précisons que la plupart des arthropodes synthétisent au sein de leur coquille un polysaccharide naturel: la chitine. Cette protéine présente trois allomorphes ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) pour une structure chimique spécifique, et est distribuée commercialement sous sa forme désacétylée: le chitosan (Fig. 2.13).



*PolyN - acétyl - D - glucosamine,  $\beta$  - (1,4) - 2 - Acétamido - 2 - désoxy - D - glucose*

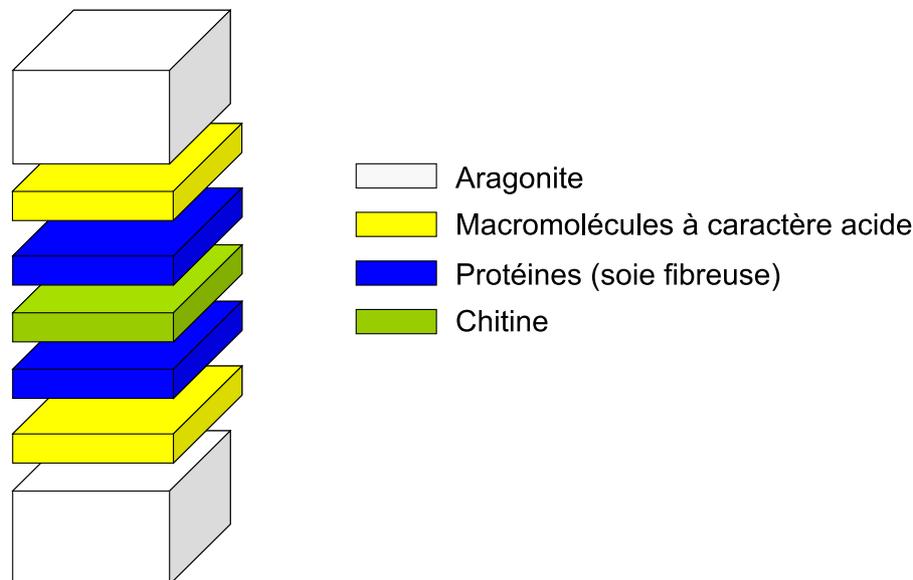
**Fig. 2.13:** Formule détaillée de la chitine et du chitosan.

La structure minérale composée d'aragonite ou de calcite, est agencée dans l'espace avec une matrice organique composée de différentes macromolécules telles que, de façon non-exhaustive, des protéines riches en acides aminés (Weiner 1979), des polysaccharides sulfatés (Crenshaw 1972), de la glycine, de l'alanine, de la valine, de la leucine,... (Mee-nakshi et al. 1971; Grégoire 1972) ou encore de la chitine sous sa conformation  $\beta$  (Weiner et Traub 1980),... Plus récemment, l'équipe du Professeur Evelyne Lopez a pu continuer à mettre à jour d'autres molécules de façon plus détaillée et présentes en moins grande quantité dans la nacre (Bédouet et al. 2006). Il est possible de différencier les matrices organiques selon deux classes. La première est celle qui est soluble dans l'eau. Elle influence fortement la morphologie et le polymorphisme des minéraux formés lors de la croissance.

---

La deuxième, insoluble dans l'eau, va former le réseau de nucléation des cristaux (Cheng et al. 2008).

Entre chaque cristal pseudo-hexagonal d'aragonite apparaît une structure en couches composée de différentes phases organiques (Fig. 2.14).



**Fig. 2.14:** Vue schématique de la structure organique comprise entre deux plaquettes d'aragonite d'après Weiner (Weiner et al. 1984).

La matrice organique est connue pour contenir de la chitine, en conformation  $\beta$ , comprise entre deux couches de protéines, sous forme de soie fibreuse, orthogonales aux fibres de chitine et portant les macromolécules acides. Les axes  $\vec{a}$  de la maille de l'aragonite sont, par exemple, alignés avec la chitine (sous forme de chaînes), grâce au réseau de nucléation produit par les macromolécules acides dont certaines peuvent promouvoir ou inhiber la croissance cristalline du carbonate de calcium (Evans 2008; Weiner et Traub 1980). On considère alors que les cristaux, d'aragonite ou de calcite, nucléent par liaison entre les ions  $Ca^{2+}$  et la matrice organique (macromolécules), alignés par les fibres, grâce à une réduction de l'énergie de nucléation (Cheng et al. 2008). La corrélation entre les matrices organique et minérale peut être expliquée par une reconnaissance stéréochimique intrinsèque des macromolécules par rapport aux motifs moléculaires présents sur certains plans cristallins (Addadi et Weiner 1985). Suivant les espèces considérées, le réseau 2D ainsi créé va donc présenter des sites de nucléation correspondant, par exemple, aux plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  de l'aragonite (Weiner et al. 1984). Par ailleurs, avant de présenter un arrangement cristallin et organique important, les coquilles des mollusques semblent former initialement une phase amorphe de carbonate de calcium qui, sous l'influence des

---

protéines, va se transformer en aragonite, en calcite ou bien en vatérite (Addadi et al. 2003). En raison de la destruction partielle de l'ultrastructure organique lors de la croissance de la coquille, l'arrangement des sites de nucléation des ions  $Ca^{2+}$  va être modifié et ainsi induire une transition polymorphique éventuelle du carbonate de calcium (Choi et Kim 2000).

Hormis les propriétés ostéoinductives, la nacre présente des propriétés mécaniques hors du commun (Wainwright 1969). En effet, des mesures expérimentales du module d'Young sur la nacre en briques (Jackson et al. 1988) présentent une valeur de  $70\text{ GPa}$  vérifiée par des études théoriques (Song et al. 2003).

La nacre est aussi renommée pour sa haute résistance à la déformation. En effet, il a été démontré que les fissures ne se propageaient que le long de la matrice organique (Song et al. 2003) et se résorbaient dans les plaquettes d'aragonite, soit la matrice minérale.

Dans la nature, l'organo-aragonite croît de manière spécifique à chaque espèce. Les cristallites sont orientés de manière homogène dans la couche nacrée. Sans rentrer dans le détail des formes finales des cristaux obtenus, différentes études ont porté sur le modèle de croissance de la nacre et plus particulièrement de l'aragonite dans cette dernière. Il est admis que les molécules organiques influencent fortement la texture des cristallites dans la couche intérieure de la coquille. Le modèle proposé par l'équipe d'Evelyne Lopez s'appuie sur l'observation de l'huître perlière: *Pinctada margaritifera* qui possède une nacre en briques (Rousseau et al. 2005). Le mécanisme de croissance est basé sur le diagramme de Voronoï (Weisstein 1999): il est généré à partir d'un ensemble  $E$  de points, appelés sites ou germes, appartenant au plan. Chaque point  $E$  est à l'intérieur d'un polygone convexe qui délimite une surface formée des points du plan qui sont plus proches de ce site que des autres sites. Les sommets de Voronoï sont les différents sommets de chaque polygone et les arêtes de Voronoï sont donc constituées des points à égale distance de deux sites. Ce modèle est assez simple dans son application pour la croissance de la nacre si on considère chaque plaquette pseudo-hexagonale d'aragonite comme un polygone convexe du modèle et le point commun à 3 domaines distincts (sommets de Voronoï) comme site de nucléation du germe d'aragonite. Ces sites appartiennent à un réseau formé par les plaquettes sous-jacentes et les sites de nucléation des molécules respectives entre chaque plaquette. La croissance de chaque plaquette est stoppée par la rencontre avec une plaquette adjacente, et ainsi de suite. Il en résulte donc une sorte de compétition, du point de vue de la croissance, entre chaque domaine convexe (Checa et al. 2006).

Pour la nacre colonnaire, il est possible de relever certaines similarités. En effet, lorsqu'un cristal d'aragonite croît au-dessus d'un autre, celui-ci peut ne pas dépasser (fonction

---

de l'espèce), en taille, dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , le cristal pseudo-hexagonal placé dessous tout en s'étendant jusqu'au cristal de la colonne voisine (Fig. 2.8). Le système de croissance peut, dans ce cas, aussi s'appuyer sur le diagramme de Voronoï: les plaquettes sont limitées, durant la croissance, en taille par les plaquettes voisines ce qui, étant donné que le site de nucléation, tube de molécules organiques, est placé dans ce cas au milieu de la plaquette sous-jacente, crée une structure en colonne. Là aussi les sites de nucléation respectent un réseau défini par les molécules organiques.

On peut aussi essayer d'expliquer cette régularité de croissance, par l'apparition de ponts minéraux d'aragonite entre les plaquettes minérales qui trouvent un chemin au travers des pores de la couche organique qui les sépare (Schäffer et al. 1997).

Mais il est difficile de connaître avec précision le réseau organique et donc d'expliquer cette régularité. La texture de la nacre n'est, en raison du manque d'information sur les sites de nucléation, pas encore parfaitement expliquée et bien sûr pas encore reproduite synthétiquement.

Nous allons voir par la suite les différences structurales relevées dans les couches cristallines de différentes couches nacrées de coquilles de bivalves et gastéropodes.

### 2.3.2 Gastéropodes

Les gastéropodes forment la classe qui regroupe les escargots, dont la coquille en spirale est caractéristique, mais aussi les limaces. C'est une importante classe d'animaux de l'embranchement des mollusques, devenus asymétriques par suite de la torsion et de l'enroulement de leur masse viscérale. De nombreuses études ont porté sur différents gastéropodes possédant une nacre interne colonnaire. Les gastéropodes du genre *Halio-*  
*tis* présentent, par exemple, une composition carbonatée spécifique dans leurs couches prismatique externe et nacrée interne (Tab. 2.5).

Les espèces citées ici présentent des régions aragonitiques et calcitiques se différenciant notablement: dans les régions aragonitiques, un arrangement en sphérulites ovoïdales apparemment organisées est observé avec une matrice organique régulière et membranaire. A l'opposé, la région calcitique semble présenter une extrême variabilité en orientation des cristaux et de la matrice organique par rapport au plan de la coquille. C'est dans la région de transition entre ces 2 couches que les *Halio-*  
*tis* se ressemblent le plus. En effet, la transition aragonite-nacre se fait de différentes manières mais est toujours conduite par les fibres organiques, prolongement des sphérulites, qui vont orienter les cristallites d'aragonite parallèles entre eux. En revanche, la calcite est reliée à la couche nacrée par la production, pendant la croissance de membranes organiques qui font office de couches de

Espèces	calcite	aragonite
<i>Haliotis asinina</i>	-	+
<i>Haliotis (nortodis) cf. discus</i>	+	+
<i>Haliotis fulgens</i>	+	+
<i>Haliotis glabra</i>	-	+
<i>Haliotis (lamellosa) tuberculata</i>	+	+
<i>Haliotis roei</i>	+	+
<i>Haliotis rotundata</i>	+	+
<i>Haliotis tuberculata</i>	+/-	+
<i>Haliotis rufescens</i>	+	+

**Tab. 2.5:** Composition en calcite et en aragonite de différentes coquilles (couche externe) du genre *Haliotis*; (-) absence, (+) présence (Mutvei et al. 1985).

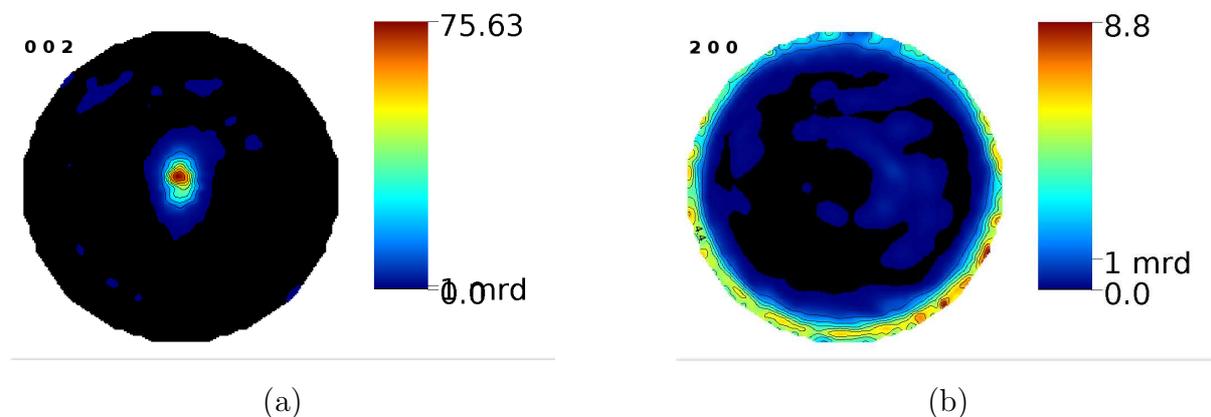
comblement, empêchant tout ajustement cristallographique entre la texture des régions calcitiques de la couche externe avec la couche nacrée (Mutvei et al. 1985). Les observations sur *Haliotis spirula* ont révélé que les plaquettes d’aragonite étaient composées de plusieurs zones monocristallines, séparées par des membranes de conchioline (Erben 1974; Mutvei 1978). Dans ce cas, la plaquette pourrait alors être formée par coalescence de zones d’orientations, de l’axe  $\vec{a}$  de l’aragonite, différentes. La principale forme retrouvée lors d’observations en microscopie électronique à balayage dans les couches internes de différents gastéropodes est colonnaire. Mais il est aussi possible de retrouver d’autres structures plus complexes telles qu’un enchevêtrement de zones lamellaires présentant un angle spécifique entre chaque domaine d’orientation (Ouhenia et al. 2008a).

Par ailleurs, dans cette classe de mollusques la chitine a été identifiée comme pouvant être comprise entre deux couches de protéines (Nakahara 1983).

***Haliotis tuberculata tuberculata***, connu sous le nom d’Ormeau ou d’Oreille de mer (abalone en anglais), présente une nacre colonnaire. Composé d’une coquille unique, on le trouve dans les eaux peu profondes (18m) des littoraux rocheux. La nacre des Ormeaux, très prisée à titre décoratif, et leur chair comestible a entraîné une quasi disparition de ces espèces partiellement freinée par l’application de procédures de protection.

La texture de la nacre colonnaire de *Haliotis tuberculata* est une texture de fibre qui dénote un ordre à grande échelle des cristaux d’aragonite de la couche interne. La figure de pôles {002} (Fig. 2.15a) montre une forte orientation des cristallites avec  $\vec{c}$  de l’aragonite perpendiculaire à la surface (parallèle à  $\vec{N}$ ). Par ailleurs, la figure {200}

(Fig. 2.15b) dénote une répartition aléatoire de  $\vec{a}$ , et  $\vec{b}$ , dans le plan  $(\vec{G}, \vec{M})$  de la coquille.



**Fig. 2.15:** Texture de fibre de la nacre de la couche interne de *Haliotis tuberculata*. (a) Forte orientation (75mrd) des directions  $\{002\}$  de l'aragonite. (b) Répartition aléatoire des directions  $\{200\}$  de l'aragonite.

La nacre colonnaire se présente, d'un point de vue microstructural, sous la forme de plaquettes de sections plus ou moins régulières dont l'axe  $\vec{c}$  est la normale. Les plaquettes s'empilent le long de leur centre formant des colonnes (Fig. 2.8).

### 2.3.3 Bivalves

Les bivalves sont des mollusques dont la coquille est constituée de deux parties distinctes et attachées, plus ou moins symétriques, pouvant s'ouvrir ou se refermer. Cette classe comprend environ 30.000 espèces, notamment les moules, les huîtres et les palourdes. Les bivalves sont tous exclusivement aquatiques, et on les trouve aussi bien dans l'eau douce que dans l'eau salée, ainsi qu'à différentes profondeur et altitude (de 2500m d'altitude jusqu'à  $-1500m$  de profondeur).

La croissance de la couche nacrée est spécifique à cette espèce. Le mécanisme est généralement sous forme de croissance en terrasses dont les points de nucléations sont sur les bords des plaquettes minérales (Mutvei 1977), ce qui donne lieu, comme dans tous les bivalves, à une microstructure connue de la couche interne: la nacre en briques.

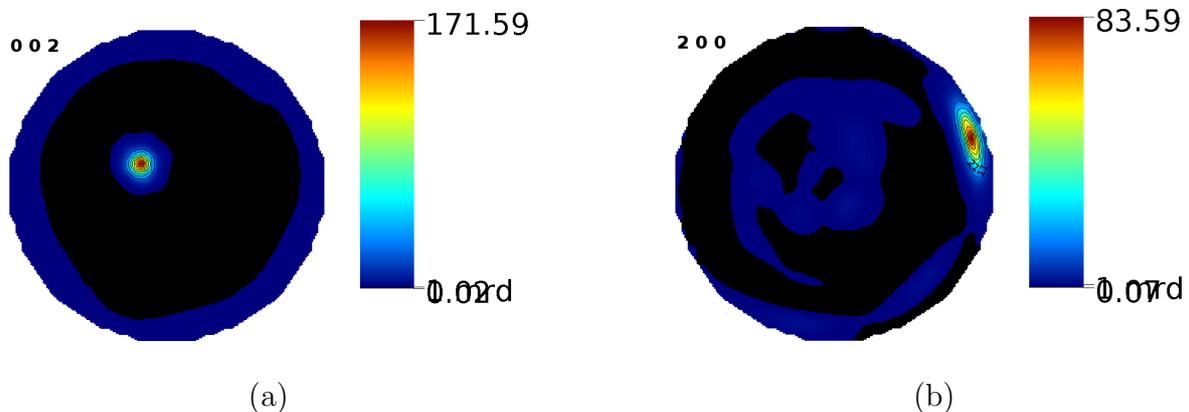
La grande huître *Pinctada maxima* (Fig. 2.16) est aussi connue sous le nom de *Perle Mère*. Son nom lui vient de la grosse taille de ses perles et sa capacité à en produire plusieurs à la fois (jusqu'à trois).

En raison de son utilisation intensive dans l'industrie des perles, les structures minérale et organique de ce mollusque ont donné lieu à de nombreuses études.



**Fig. 2.16:** La perle Mère: *Pinctada maxima*. La largeur est d'environ 15 à 20 cm.

Une caractéristique notable de cette nacre est l'ordre à grande échelle (25mm) qui régit les plaquettes d'aragonite au niveau cristallin, c'est-à-dire la forte relation de corrélation qui existe entre les axes  $\vec{a}$  ou  $\vec{b}$  à grande échelle (Fig. 2.17a). Les axes  $\vec{c}$  des cristallites d'aragonite présentent une forte orientation ( $> 100mrd$  typiquement) comme dans toutes les *nacres en briques* (Fig. 2.17b).



**Fig. 2.17:** Figures de pôles  $\{002\}$  (a) et  $\{200\}$  (b) de la couche nacrée de *Pinctada maxima*. On remarque la forte orientation (171mrd) des axes  $\vec{c}$  des cristallites le long de  $\vec{N}$ . Par ailleurs, on devrait voir 6 tâches, formant un angle de  $60^\circ$ , correspondant aux 6 domaines, maclés des plaquettes d'aragonite. Cependant, 4 de ces domaines sont moins représentés, à cause d'un plus faible taux de double-maclage.

Par ailleurs cette nacre présente une texture de type "double maclage" des plaquettes d'aragonite. La figure de pôles  $\{200\}$  montre alors 6 pôles caractéristiques dont 4 sont

---

moins importants. L'orientation dans le plan  $(\vec{G}, \vec{M})$  des axes  $\vec{a}$  est elle-même très forte (84mrd au maximum). Le décalage du pôle {002} est uniquement dû à une coupe approximative du massif de nacre utilisé aux rayons X, d'une dizaine de degrés par rapport au plan de la coquille, et donc une désorientation des plaquettes par rapport au plan d'analyse sur le diffractomètre.

### 2.3.4 Céphalopodes

Les céphalopodes sont aussi des animaux du phylum des mollusques, dont le pied, divisé en bras, surmonte la tête. Les types connus de céphalopodes sont par exemple la pieuvre, le calmar, la seiche..., mais aussi les ammonites, baculites... Dans cette classe, on retrouve essentiellement une nacre en briques (Chateigner et al. 2000), qui, à la vue des espèces jusqu'alors étudiées, se différencie de celle des bivalves par le taux de doublemaillage.

---

## 2.4 Dépôt de carbonate de calcium sur différents supports

Notre but étant d'obtenir un dépôt visant à copier la nacre, un électrolyte à base d'eau de mer artificielle (norme *ASTM – D1141*), en moyenne proche des conditions naturelles d'existence, sera employé. Par ailleurs, les nacres utilisées dans les tests in-vivo étaient composés d'aragonite, forme méta-stable de  $CaCO_3$ . Nous essaierons de sélectionner la forme aragonitique du carbonate de calcium, pour réaliser les dépôts sur une surface métallique par voie électrochimique en jouant sur la concentration des espèces chimiques présentes dans l'électrolyte. Il faut bien sûr être en présence d'ions calcium et carbonate dans la solution, mais on sait aussi que le magnésium favorisera la déstabilisation de la calcite au profit de l'aragonite. Le carbonate de calcium précipite spontanément sous l'effet de la température et peut ainsi être obtenu de manière accélérée par différentes méthodes, telles que l'électrochimie et la précipitation par voie de dégazage chimique. Ces deux techniques permettent d'ôter le  $CO_2$  de la solution et ainsi de créer un milieu suffisamment basique, ce qui favorisera la précipitation du carbonate de calcium.

### 2.4.1 Dépôt par voie électrochimique

#### Formation du dépôt de carbonate de calcium

L'application d'un potentiel cathodique sur les électrodes (référence, contre-électrode, de travail en titane) d'un montage électrochimique utilisant une eau de mer artificielle conduit à l'enrichissement de la surface métallique en électrons, permettant ainsi la réaction de réduction du dioxygène dissous, et de l'eau à l'interface métal/solution. Ceci est rendu possible par l'établissement d'un potentiel ni trop cathodique, ce qui entraînerait un dégagement gazeux trop important d' $H_2$  qui décollerait le dépôt précédemment formé, ni trop anodique, qui aurait pour effet de réduire la production d'ions  $OH^-$  et de rendre la zone proche de l'électrode de travail insuffisamment basique pour que la réaction de précipitation ait lieu. Les réactions de réduction qui prendront place ici sont:

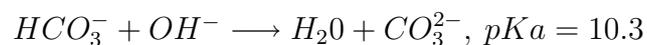


---

L'interface métal/solution s'enrichit ainsi en ions  $OH^-$ . Dans l'électrolyte d'eau de mer artificielle utilisé, ce pH interfacial élevé, dû aux ions  $OH^-$ , entraîne des réactions chimiques avec d'autres espèces ioniques présentes telles que  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ . L'interface devient alors, dans ces conditions de pH très fortement basique, le siège de la précipitation de l'hydroxyde de magnésium, selon les réactions (Roche et al. 1990), à  $25^\circ C$ :



et suite au déplacement de l'équilibre acido-basique entre les ions hydrogénocarbonates et carbonates:



La précipitation du carbonate de calcium devient possible:



Par cet enchaînement de réactions, il se forme une couche non conductrice à la surface du métal, appelée couramment dépôt calco-magnésien. Formée essentiellement de carbonate de calcium, elle peut contenir, selon le potentiel, différents composés magnésiens obtenus seuls (Brucite:  $Mg(OH)_2$ ) ou par insertion de magnésium dans les mailles du carbonate de calcium (substitution d'un ou plusieurs atomes de calcium). Cette couche crée une barrière diffusionnelle vis-à-vis du dioxygène dissous dans l'eau de mer artificielle. En fonction du potentiel appliqué on pourra observer un décollement du dépôt en raison du dégagement gazeux d' $H_2$  à sa surface.

Dans cette étude nous utilisons la chronoampérométrie, mesure du courant en fonction du temps de formation du dépôt, ainsi que les courbes intensité-potentiel pour nous renseigner sur la cinétique de formation du dépôt. Le choix du potentiel à appliquer est fait à partir du repérage de la zone comprise entre la cinétique de réduction d' $H_2$  et le transport limitant la réaction de réduction de l' $O_2$ . Ces courbes seront explicitées dans le chapitre suivant. Suivant les supports métalliques sur lesquels les réactions vont avoir lieu, les cristaux nucléants vont présenter des compositions chimiques et formes cristallines spécifiques.

## Étude du dépôt calco-magnésien

L'étude des dépôts calco-magnésiens est motivée d'ordinaire par la problématique de la protection cathodique. En effet, les matériaux les plus couramment utilisés sont le fer,

l'acier, le bronze, l'aluminium ou le cuivre qui se corrodent fortement en milieu marin. Afin de s'affranchir de la dégradation des métaux mis en jeu dans ce type de réaction, de nombreuses études sur la formation du dépôt calco-magnésien ont été réalisées sur des surfaces nobles comme l'or ou le platine (Jaouhari et al. 2000). Parallèlement, de nombreuses études ont été réalisées en eau de mer artificielle, dont la composition est basée sur la norme *ASTM – D1141 (American Society for Testing Material)*, pour mieux comprendre les mécanismes de formation du dépôt calco-magnésien. Cette norme inclue les dix principaux constituants de l'eau de mer (Tab. 2.6).

Sels	Concentrations ( $mol.L^{-1}$ )	Concentrations ( $g.L^{-1}$ )
<i>NaCl</i>	0.42	24.5448
<i>MgCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O</i>	0.0546	11.1007
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0.0288	4.0907
<i>CaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O</i>	0.0105	1.5437
<i>KCl</i>	0.0093	0.6948
<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	0.0028	0.2345
<i>KBr</i>	0.0009	0.101
<i>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></i>	0.0005	0.027
<i>SrCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O</i>	0.00016	0.042
<i>NaF</i>	0.00007	0.003

**Tab. 2.6:** Norme *ASTM – D1141*: concentration des différents sels formant l'eau de mer.

De nombreuses études simplifient cette composition en ne tenant compte que des six premiers éléments (Gil et al. 2000). L'utilisation d'une solution artificielle permet de contrôler les concentrations ioniques et de s'affranchir des composantes biologiques complexes de l'eau de mer naturelle qui provoquent l'évolution rapide de l'électrolyte. Cependant, de nombreuses espèces chimiques entrant dans la composition de l'eau de mer naturelle sont omises ( $I^-$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , ...), sachant qu'elles sont susceptibles de modifier la croissance cristalline du carbonate de calcium dans les dépôts électrochimiques. Cette eau de mer artificielle simplifiée a été choisie car elle garde les principales caractéristiques de l'eau de mer réelle et pratiquement les mêmes propriétés dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, elle reste simple à fabriquer et permet ainsi de réduire le temps et les coûts de fabrication, tout en permettant d'isoler les réactions chimiques mises en jeu, ce qui est indispensable pour la compréhension des mécanismes de formation de dépôts calco-magnésiens.

---

## Dépôt sur Acier

De nombreuses études ont porté sur les dépôts calco-magnésiens par voie électrochimique sur acier. Les premiers travaux, avec un électrolyte d'eau de mer, suggèrent en premier lieu, à partir des produits de solubilité des espèces mises en jeu, une précipitation du carbonate de calcium (Humble 1948). Mais rapidement, on s'accorde à dire que la précipitation de l'hydroxyde de magnésium précède celle du carbonate de calcium (Philipponneau 1982; Mantel et al. 1992). Ces travaux ont donné lieu à un modèle de croissance calco-magnésien sur acier, mais semblent également valides sur d'autres supports métalliques. Ce modèle décrit la formation d'une fine couche magnésienne sur laquelle viennent se former des cristaux de  $CaCO_3$ , observée par analyse de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) (Neville et Morizot 2002). Il consiste en quatre étapes de croissance:

1. Une couche riche en magnésium croît parallèlement à la surface dès les cinq premières minutes de polarisation. Seul l'élément  $Mg$  est présent, non sous forme de  $Mg(OH)_2$ , mais plutôt comme composés carbonatés à base de magnésium, par exemple  $MgCO_3$  (vu en microscopie électronique en transmission).
2. Dans la première heure,  $Ca$  et  $Mg$  forment des structures sphériques qui conduisent à une croissance cristalline non uniforme du dépôt sur la couche à base de  $Mg$ .
3. Les premiers jours, le dépôt nucléé et croît et des aiguilles d'aragonite apparaissent.
4. Au bout de trois jours, la distribution du dépôt est devenue uniforme présentant uniquement des cristaux sous la forme d'aiguilles.

Le dépôt à longue durée ne semble plus que présenter du carbonate de calcium. En revanche, le dépôt final est fortement influencé par les paramètres expérimentaux. En effet, le potentiel appliqué va favoriser, ou pas, les réactions de réduction de l'oxygène et de l'eau. Le degré de polissage de la surface de l'électrode de travail ne semble pas influencer la cinétique de formation du dépôt (Barchiche 2004). En revanche, il pourra permettre une meilleure adhésion et donc une croissance plus homogène. Bien sûr, les autres paramètres tels que la température, la concentration des espèces ou encore l'agitation, vont aussi modifier la croissance du dépôt.

## Dépôt sur Or

Une étude poussée et détaillée du dépôt calco-magnésien à base d'un électrolyte d'eau de mer a été menée afin de pouvoir établir le modèle de croissance décrit précédemment. L'or étant un métal très stable en surface, il a été possible de s'affranchir des réactions de dissolution dans les conditions de protection cathodique ( $-0.8V$ ;  $-1.2V$ ) et ainsi seules

---

les réactions de dépôt ont été prises en compte. En obligeant le dépôt à ne pas contenir de calcium ou de magnésium, en omettant ces éléments dans l'électrolyte, il devient alors possible de détailler la formation des dépôts de  $CaCO_3$  et des composés contenant du magnésium (par exemple  $Mg(OH)_2$ ,  $MgCO_3$ ,...) séparément, ceci afin d'éviter d'éventuels problèmes d'effets synergiques entre les espèces chimiques lors du processus de formation. En l'absence de cations  $Mg^{2+}$  dans l'électrolyte, le  $CaCO_3$  va se déposer sous forme d'îlots de  $30\mu m$  à  $50\mu m$  qui, après une longue période, coalescent en un dépôt poreux de carbonate de calcium (Ketrane et al. 2006).

D'autre part, en l'absence de cations  $Ca^{2+}$  dans la solution d'eau de mer artificielle, une couche poreuse composée d'un composé hydraté d'hydroxyde de magnésium se dépose (Gil et al. 2000). Ce dépôt présente une structure cristalline brucitique comprenant des couches d' $H_2O$  intercalées (Shirasaki 1961). On a ainsi pu déduire de ces observations que la présence de cations  $Mg^{2+}$  dans l'électrolyte inhibe la formation des cristaux de formes allotropiques du carbonate de calcium, l'aragonite et surtout la calcite.

### Dépôt sur Titane

Le dépôt sur titane par voie électrochimique de carbonate de calcium a très peu été étudié. Ce travail propose une approche qui essaie de favoriser le dépôt d'aragonite par rapport à la calcite et la vaterite dans le dépôt calco-magnésien, tout en essayant d'orienter les cristaux lors de la croissance afin de reproduire la texture de la nacre naturelle et espérer provoquer les mêmes réactions chimiques en milieu vivant. L'électrophorèse a déjà été utilisée pour déposer de la nacre sur des substrats en titane (Guo et Zhou 2007). L'ajout de nacre naturelle sous forme de poudre et d'éthanol dans l'électrolyte induit un dépôt homogène mais la texture ne copie pas celle de la nacre naturelle. Par ailleurs, les cristaux obtenus par ce mode opératoire ne présentent pas des tailles homogènes de cristaux d'aragonite.

### 2.4.2 Dépôt par voie chimique

De nombreuses études ont porté sur la formation de dépôts calcaires seul. En effet, il est possible de déposer du carbonate de calcium par différentes méthodes, le but étant d'en provoquer la solidification sur une surface ou bien sa croissance cristalline sur un substrat.

Il est effectivement possible de précipiter du carbonate de calcium en réunissant en solution du chlorure de calcium ( $CaCl_2$ ) et du carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ). L'ajout de différentes espèces chimiques dans la solution va aussi modifier l'équilibre chimique

---

entre les différentes phases allotropiques du  $CaCO_3$ . L'acide polyacrylique va provoquer une cristallisation préférentielle de vaterite ou d'aragonite en fonction de la température (vaterite: entre  $20^\circ C$  et  $50^\circ C$ ; aragonite: entre  $50^\circ C$  et  $80^\circ C$ ) (Ouhenia et al. 2008b).

Les dépôts sur substrats semblent aussi provoquer une croissance cristalline sélective. Si, par exemple, le substrat est une coquille d'oeuf, les cristaux de carbonate de calcium induits par une solution de  $CaCl_2$ ,  $Na_2CO_3$  et  $NaOH$  prennent une forme de choux-fleurs, forme connue pour être de l'aragonite, tout en coexistant avec les autres formes allotropiques (Takiguchi et al. 2006).

La technique de spin-coating a aussi été utilisée dans d'autres études. En déposant alternativement du carbonate de calcium par dégazage de  $CO_2$  dans une solution de  $CaCl_2$  et une couche de résine composée de molécules organiques sur un substrat de silicium, un dépôt multicouche reproduisant l'alternance de couches organiques et minérales a pu être obtenu (Wei et al. 2007). Mais dans ces travaux le  $CaCO_3$  était composé de calcite et de vaterite.

Dans le présent travail, le but dans la formation de nos dépôts est bien sûr aussi de sélectionner la forme allotropique qui nous intéresse, en l'occurrence l'aragonite. Le champ magnétique permet d'influencer la précipitation préférentielle d'aragonite. En effet plus le champ magnétique appliqué est important (ou plutôt le temps d'exposition au champ) plus la fraction d'aragonite précipitée est grande (sans traitement magnétique: aragonite  $< 1\%$ , calcite  $> 85\%$ , avec traitement: aragonite  $> 72\%$ , calcite  $< 27\%$ ) (Knez et Pohar 2005). Ceci peut-être dû à différents facteurs (Coe et Cass 2000):

- Abaissement de l'énergie de nucléation par l'application du champ magnétique.
- Modification de la concentration locale d'ions  $Ca^{2+}$  par la force de Lorentz en la limitant à celle des ions  $OH^-$  et  $HCO_3^-$ .

---

## 2.5 Conclusion

Les formes allotropiques du carbonate de calcium sont bien différenciables par diffraction, grâce à leur structure cristalline bien différente. Nous pourrions donc, par la suite, conclure aisément sur leur présence dans nos dépôts. Il existe de nombreux travaux concernant les détails de la composition organique et minérale des deux types de nacres prédominants, ceux-ci nous permettent de conclure que la croissance orientée des cristaux dans ces nacres, peut être attribuée à trois principaux effets:

1. La coïncidence des faces, de l'aragonite par exemple, lors de la croissance.
2. Les ponts minéraux créés par épitaxie lors de la croissance des couches composées de molécules organiques.
3. Les contraintes spatiales appliquées dû à la croissance minérale et à la forme macroscopique.

Dans cette étude, nous avons choisi de déposer par voie électrochimique de l'aragonite sur du titane tout en texturant les cristaux. Il est clair que ce n'est pas la seule possibilité d'obtenir un dépôt aragonitique, mais le temps de formation ainsi que l'uniformité surfacique du dépôt en font la technique la plus adaptée à l'application biomédicale qui nous intéresse.

Nous allons maintenant détailler les outils d'analyse et de dépôt retenus pour ce travail.



---

# 3

## Techniques

### 3.1 Introduction

Le but de cette étude est de déposer et d'orienter par voie électrochimique de l'aragonite sur un substrat de titane. Le substrat de titane présente une spécificité en texture due au fait du procédé de laminage utilisé lors de sa production, ainsi qu'en composition chimique (non-pure). La technique de dépôt électrochimique utilisée ici nous permet d'obtenir des dépôts suffisamment recouvrants en quelques heures. Cette technique permet de jouer sur de nombreux paramètres. Afin de pouvoir vérifier la composition chimique du dépôt réalisé, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman seront utilisées. La forme des cristaux déposés ainsi que leur orientation locale pourront être observées par microscopie électronique à balayage. Mais il faudra utiliser l'analyse combinée en texture par diffraction de rayons X pour accéder à différents résultats concernant la surface déposée, comme par exemple les paramètres de maille, l'épaisseur des dépôts, la dimension des cristallites (considérés comme isotropes) et bien sûr la texture moyenne des cristaux déposés à la surface. Toutes ces techniques de dépôt et d'analyse sont détaillées dans cette partie.

---

## 3.2 Préparation et traitement du titane

Le titane est un matériau anti-corrosif utilisé dans de nombreux domaines d'application. On le retrouve dans l'aéronautique, l'aérospatiale, la médecine (ostéopathie, odontologie), l'industrie nucléaire, comme échangeur thermique, installations marines de désallement... Ceci en raison d'une haute résistance mécanique (module d'Young faible: 70 GPa), d'une excellente biocompatibilité et une bonne résistance à la corrosion, grâce à une couche passivante, allié à un prix de plus en plus abordable. Le titane que nous utilisons comme substrat pour nos dépôts (électrode de travail) est le titane grade 2 utilisé dans le domaine médical et en particulier comme matériau de fabrication des prothèses osseuses.

Cependant, ce métal n'est pas du tout ostéoinductif, c'est-à-dire qu'il n'induit pas la formation d'ostéoblastes de l'os ni avec aucun fluide corporel, probablement à cause d'une couche en surface principalement composée d'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) de quelques centaines de *nm* d'épaisseur qui passive la surface. Pour cette raison essentiellement, les prothèses osseuses ont une durée avant rejet ou déchaussement limitée. Couplé aux problèmes engendrés par les contraintes et les frottements appliqués, les prothèses osseuses en titane massif, bien que présentant des avantages, semblent trouver une utilisation limitée, d'où l'idée d'utiliser des mousses de titane. En effet les pores permettraient aux ostéoblastes de se multiplier dans ou en surface de l'implant et ainsi conduiraient à une meilleure ostéointégration. Les caractéristiques mécaniques du titane poreux sont très proches de celles de l'os humain. Des essais concluants ont déjà été effectués in-vitro et in-vivo (prothèses dentaires et de la trachée). Nous n'avons pas pu faire d'essais de dépôts concluants sur du titane poreux, fournis par l'Institut des Matériaux Industriels (*IMI*) du Conseil National des Recherches du Canada (CNRC-NRC-IMI 1978), en raison de problèmes liés à la configuration du montage électrochimique, malgré de multiples essais.

Des études récentes ont en revanche établi la limite du titane en orthopédie. Les particules de titane libérées par corrosion locale due à des frottements par usure de la couche passive de la prothèse articulaire sont toxiques pour les cellules osseuses en provoquant la nécrose des ostéoblastes. À terme, les particules de titane sont responsables d'une destruction osseuse telle, qu'elle conduit à la perte du dispositif prothétique par ostéolyse aseptique (O'Connor et al. 2004).

En fonction de la température, le titane va cristalliser dans deux systèmes cristallins différents. En effet ce métal de transition est le siège d'une transformation allotropique, de

type martensitique au voisinage de  $882^{\circ}C$ . En dessous de cette température, la structure cristallographique est hexagonale pseudo-compacte (titane- $\alpha$ )

$$a=2.95 \text{ \AA}, c=4.69 \text{ \AA}, \frac{c}{a}=1.633, Z=2, P\frac{6_3}{m}mm$$

Au-dessus de cette température, la structure est cubique centrée (titane- $\beta$ )

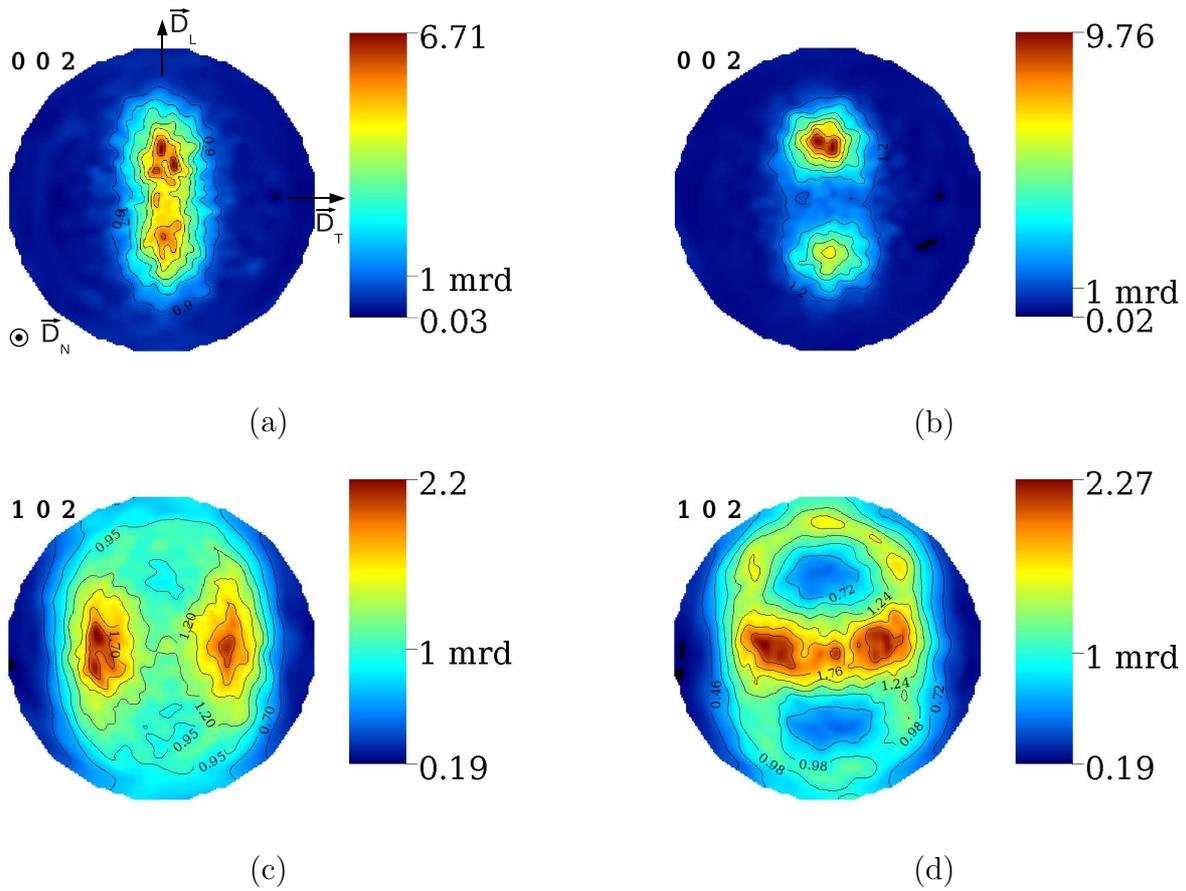
$$a=3.30 \text{ \AA}, Z=2, Im3m$$

Les plaques de titane- $\alpha$  utilisées dans cette étude sont de grade 2 (*Alfa Aesar*), font  $0.5mm$  d'épaisseur et ont une pureté de 99,2%. Les 0.8% restants sont principalement dû au *Fe* et *C* (Tab. 3.1).

Atome	Pourcentage (%)
Fe	0.3
C	0.1
O	0.25
H	0.015
N	0.03
...	...

**Tab. 3.1:** Composition des plaques de titane- $\alpha$  grade 2.

Le laminage des plaques utilisées est un laminage à froid. Nous utiliserons donc un repère spécifique:  $R_e = \overrightarrow{D_L}$  (la direction de laminage),  $\overrightarrow{D_T}$  (la direction transverse),  $\overrightarrow{D_N}$  (la direction normale). Ce procédé engendre un maclage selon les plans  $\{102\}$  du titane dans les cristallites, ainsi que l'activation de plans de glissements (primaires:  $\{102\}$ ) (Philippe et al. 1995; Wagner et al. 2002). Ces plans vont avoir tendance à être ramenés dans le plan de laminage par l'action de la tension dans la direction  $\overrightarrow{D_L}$  et la pression dans la direction normale  $\overrightarrow{D_N}$ . Ceci induit une texture cristalline caractéristique pour laquelle s'opère une modification des figures de pôles. Au lieu de présenter 6 pôles dans le plan  $(\overrightarrow{D_L}, \overrightarrow{D_T})$ , comme on pourrait le supposer dans un cas idéal (symétrie orthorhombique du procédé de laminage), la figure de pôles  $\{002\}$  présente 2 pôles orientés dans un plan parallèle à  $\overrightarrow{D_L}$  à environ  $30^{\circ}$  de  $\overrightarrow{D_N}$ . Une symétrie monoclinique, due à une composante supplémentaire de glissement exercée par les laminoirs sur les plaques, est observée par le renfort du pôle  $\{002\}$  le plus proche de  $\overrightarrow{D_L}$ . Les figures de pôles  $\{002\}$  (Fig. 3.1), dont on verra la construction plus loin, sont caractéristiques de métaux hexagonaux-compactes laminés.



**Fig. 3.1:** Figures de pôles  $\{002\}$  et  $\{102\}$ , respectivement, d'une plaque de titane grade 2 non-traitée chimiquement (a,c) et traitée (b,d).

Les figures de pôles  $\{102\}$  devraient ne présenter qu'une seule orientation. Or on peut remarquer leur dédoublement selon la direction transverse ( $\vec{D}_T$ ), ceci est dû au procédé de laminage qui n'a pas parfaitement aligné, dans le plan de laminage, les plans  $\{102\}$  du titane.

On remarque que, dans le cas d'une surface traitée, les deux pôles  $\{002\}$  sont bien distincts à l'inverse de ceux dans le cas d'absence de traitement chimique. Ceci peut être dû à une couche de surface différemment texturée. Les pics de diffraction de l'oxyde de titane ne contribuant pas aux pics du titane- $\alpha$ , cette couche n'est certainement pas du  $TiO_2$ . On peut donc supposer que les déformations et glissements de la tôle laminée de titane ne s'opèrent pas de la même façon en surface et au cœur de la plaque. Ce renfort de la localisation des pôles  $\{002\}$  s'accompagne d'un renfort des pôles  $\{102\}$  présents dans le plan ( $\vec{D}_L, \vec{D}_N$ ).

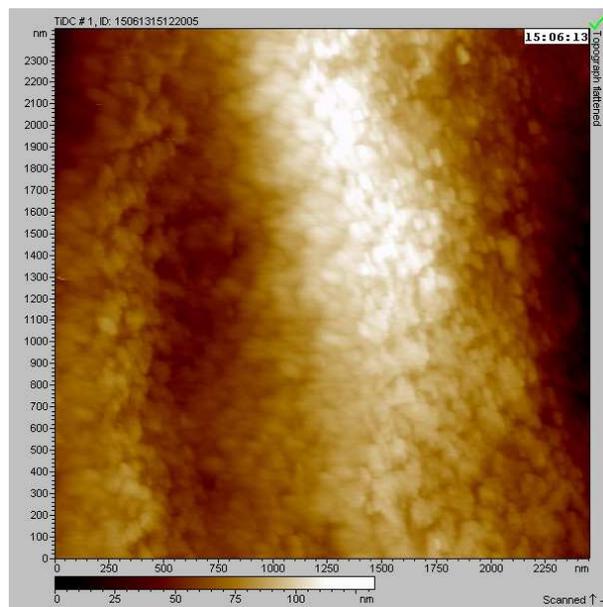
Outre cette texture différente, un traitement de surface de nos échantillons nous a semblé néanmoins nécessaire pour une bonne reproductibilité des expériences ainsi qu'un

---

réel travail avec des plaques de titane et non d'oxyde de titane. En effet, l'oxyde de titane se crée spontan ement en surface et par sa nature stable pourrait modifier l'énergie de nucléation lors du dépôt. Nous avons donc décidé d'utiliser différents protocoles existants (Park et al. 2005; Zhang et Leng 2005; Jon vsov  et al. 2004) pour créer le nôtre en plongeant successivement les plaques de titane découpées à la taille de l'électrode de travail voulue dans:

- une solution d'acétone dans un bac à ultrasons pendant 15 minutes afin d'éliminer les graisses et molécules organiques.
- une solution à 5% d' $HNO_3$  et 5% d' $H_2O_2$  dans un bac à ultrasons pendant 15 minutes afin de supprimer la couche de  $TiO_2$  en surface.
- une solution d' $H_2O$  ultrapure dans un bac à ultrasons pendant 15 minutes.
- un stockage sous atmosphère d'azote jusqu'au dépôt.

Une image par microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy: AFM*) de la surface du substrat après traitement (Fig. 3.2), montre une surface très rugueuse qui entraîne une énergie de nucléation plus faible afin de faciliter la formation du dépôt et qui pourrait aller dans le sens d'une meilleure adhésion.



**Fig. 3.2:** Image AFM d'un substrat de titane après traitement chimique. La surface des plaques de titane n'est pas du tout plane. Elle présente des crevasses filiformes d'environ  $130nm$  de profondeur (en général  $R_a = 0.6\mu m$ ) d  du procédé de laminage.

  cette méthode chimique de nettoyage de la surface, nous avons aussi essayé de coupler un nettoyage par voie électrochimique en appliquant un potentiel très cathodique,

---

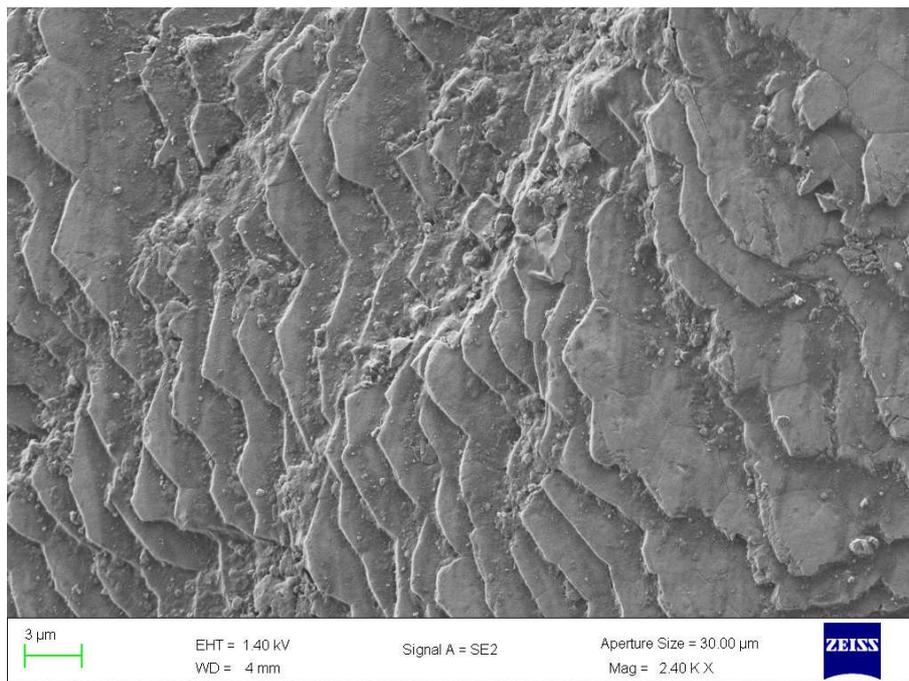
créant ainsi un important dégagement d' $H_2$  sur la plaque de titane. Mais ce dernier ne modifiant pas la texture des cristaux obtenus, nous l'avons abandonné.

---

### 3.3 Microscopie électronique à balayage

Afin d'observer la surface de nos dépôts, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très utile. En effet, cette technique d'imagerie n'est pas destructrice et permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de  $40\text{\AA}$ . Le principe de ce type de microscopie fut d'abord étudié par Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 et fut mis au point par Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge. Le principe est basé sur l'interaction rayonnement-matière (inélastique) entre les électrons primaires du faisceau incident, jusqu'à plusieurs dizaines de kiloélectronvolt ( $keV$ ), et les atomes de la matière de l'échantillon. Le choc ionise les atomes en éjectant un ou plusieurs électrons. Les électrons secondaires de faible énergie (environ  $50eV$ ) sont récoltés par un détecteur (photomultiplicateur par scintillation) et renseigneront sur la topographie de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires ne renseignent pas sur les éléments présents, c'est pourquoi le dispositif est couplé à une technique de spectroscopie de rayons X par dispersion d'énergie (*X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy* EDS). L'ionisation des atomes va aussi, lors de leur désexcitation, engendrer l'émission de rayons X. En analysant le spectre de rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents à la surface (quelques  $nm$ ) de l'échantillon. Les MEB utilisés dans ce travail sont un *Zeiss Supra 55* et un *XL 30 FEG Philips* en mode électrons secondaires.

Dans le cas de nos échantillons, le dépôt, par sa nature isolante, va emmagasiner les électrons incidents sans pouvoir les évacuer, ce qui aura pour effet de faire apparaître des phénomènes de charges à la surface auxquels on pourra remédier de différentes manières: en diminuant l'énergie des électrons incidents (environ 3 à 4  $keV$ ), en déposant une mince couche de carbone, en utilisant des supports avec des adhésifs en carbone et/ou en travaillant vite (Fig. 3.3). Cette méthode de travail permet d'éviter une image présentant des tâches claires, voire la destruction de l'échantillon. Pour cette raison, la résolution du microscope ne peut être optimale et est d'environ  $10nm$  dans notre cas.

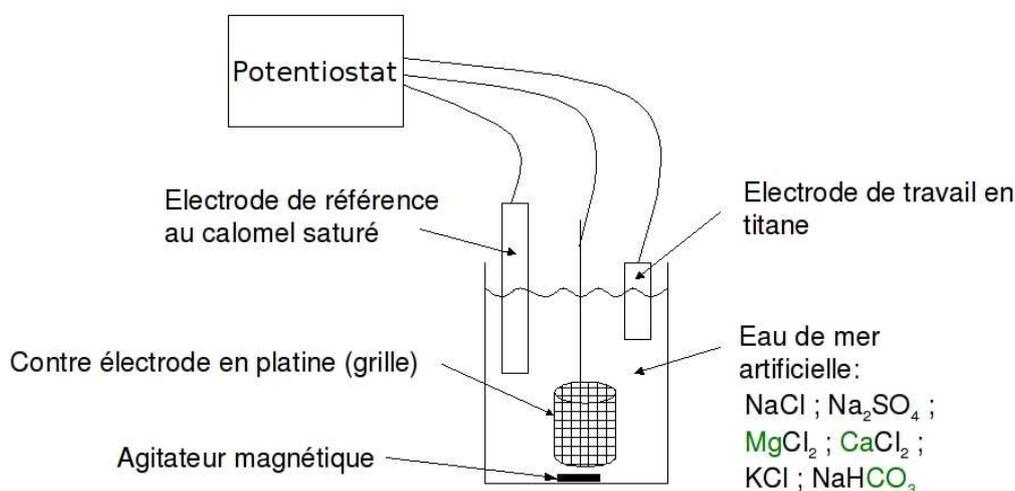


**Fig. 3.3:** Image MEB typique à basse résolution avec dépôt de carbone (petits grains parsemés visibles sur la nacre) de la surface d'une huître perlière (*Pinctada maxima*). Il est possible d'observer les plaquettes pseudo-hexagonales d'aragonite pratiquement planes.

---

### 3.4 Technique électrochimique de précipitation

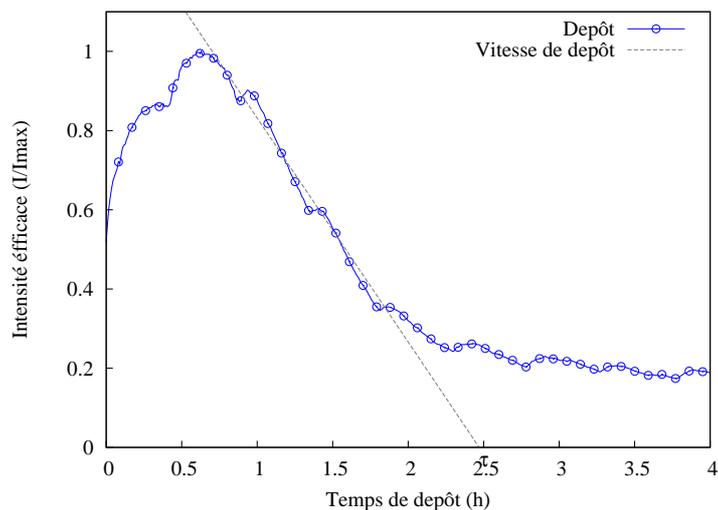
Le dépôt est réalisé à l'aide d'un montage électrochimique à 3 électrodes. La différence de potentiel voulue est établie entre l'électrode de travail (échantillon de titane traité d'environ  $2\text{cm}^2$ ) et l'électrode de référence au calomel saturé  $\text{Pt}/\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  grâce à un potentiostat (*VersaStatII*; *Princeton Applied Research*) commandé par ordinateur (Fig. 3.4). Le passage du courant dans l'électrolyte est assuré par une contre-électrode en platine de surface égale à  $75\text{cm}^2$ , suffisamment grande (faible impédance), limitant les densités de courant sur sa surface et n'ayant donc pas d'influence sur le courant total mesuré dans la cellule électrochimique. Le processus de transfert de charge est ainsi entièrement contrôlé par l'électrode de travail.



**Fig. 3.4:** Schéma de l'appareillage utilisé pour réaliser les dépôts chimiques par voie électrochimique.

La cinétique de recouvrement des plaques de titane par le dépôt calco-magnésien peut être suivie par une mesure électrochimique stationnaire: la chronoampérométrie. Cette technique consiste à représenter l'intensité du courant, conséquence de la réduction du dioxygène dissous et de l'eau à la surface de la plaque de titane (électrode de travail), en fonction du temps. Au cours de la formation du dépôt, le carbonate de calcium et ses dérivés magnésiens, étant des minéraux non-conducteurs, bloquent progressivement la réaction de réduction de  $\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  à proximité de la plaque de titane et vont par conséquent réduire la production d'ions  $\text{OH}^-$  et ainsi ralentir de façon significative la formation du dépôt. Ceci a pour effet de conduire à une diminution de l'intensité du

courant correspondant à cette réaction au cours du temps. La cinétique de formation du dépôt est donc directement liée à la concentration d'ions  $OH^-$  ( $pH$ ) et à l'apport d'ions  $HCO_3^-$  et  $Ca^{2+}$  à la surface de l'électrode de travail en titane. Une courbe typique d'intensité mesurée en fonction du temps (Fig. 3.5) pour ce type de phénomène, permet d'établir un temps caractéristique ( $\tau$ ) au bout duquel le dépôt peut être considéré comme formé.



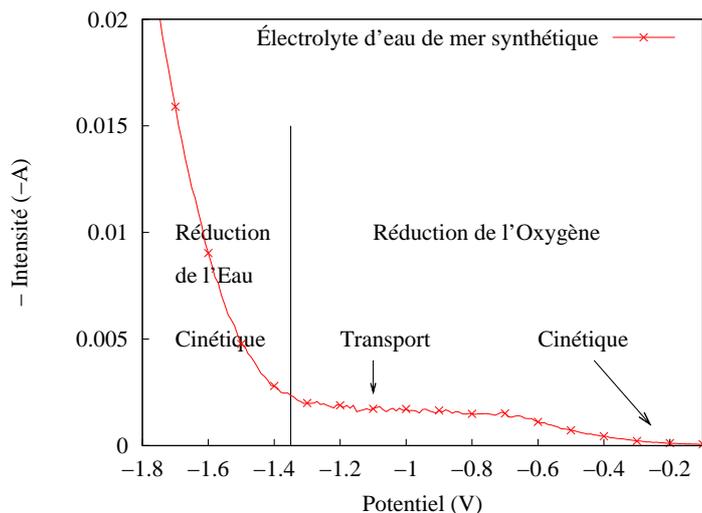
**Fig. 3.5:** Courbe chronoampérométrique d'un dépôt calco-magnésien,  $\tau$  est typiquement d'environ  $2h30$ .

L'observation révèle une croissance du courant en début de phase de formation du dépôt. L'augmentation du courant peut être associée à des phénomènes interfaciaux de réduction dus au dégagement de l'hydrogène qui débloquent progressivement la surface. L'application d'un potentiel suffisamment cathodique ( $-2.5V$ ) pendant  $5min$ , créant ainsi un nettoyage de la surface par dégagement d' $H_2$ , avant application d'un potentiel optimisé, a été testé. La phase croissante du courant n'apparaissait plus, mais aucun changement sur la qualité et la vitesse de formation du dépôt a été relevé. La décision de ne pas faire le nettoyage cathodique préalable de la surface, systématiquement, a alors été prise.

L'observation de la courbe chronoampérométrique révèle une variation qui semble cyclique, et une amplitude qui semble régulière, de l'intensité mesurée. En raison du potentiel établi, nous pouvons supposer qu'il existe un dégagement d' $H_2$  à la surface, après formation de radicaux libres  $\dot{H}$  liés à la surface du titane (oxyde de titane). Le dégagement d'hydrogène à la surface de l'électrode de travail va certainement entraîner ses variations cycliques. On peut proposer que l'hydrogène gazeux est stocké sous la

surface de dépôt, puis est libéré lorsque la pression devient trop forte. L'hydrogène casse alors les cristaux formés par précipitation. Ce qui a pour effet d'augmenter la surface d'échange et donc d'augmenter l'intensité du courant. Puis, les réactions de formation reprennent et permettent à nouveau la croissance cristalline, d'où les cycles observés. L'intensité est alors progressivement réduite.

Le potentiel de formation du dépôt a été déterminé à partir de l'analyse des courbes intensité-potential (Fig. 3.6).



**Fig. 3.6:** Courbe intensité-potential pour un électrolyte d'eau de mer artificielle.

On peut remarquer les deux réactions cathodiques visualisables grâce à cette méthode. Premièrement, la réaction la plus cathodique, contrôlée par la cinétique électrochimique, de la réaction de  $H_2O$ . Nous observons aussi que  $O_2$  présente 2 tendances distinctes: l'une également contrôlée par la cinétique électrochimique et l'autre par la cinétique du transport de matière dans l'électrolyte (plateau). La cinétique électrochimique des réactions citées est modélisée par l'équation de Tafel:

$$i_{cathodique} = nFke \left( -\alpha F \frac{\Delta V}{RT} \right) \quad (Tafel \ 1905) \quad (3.1)$$

où  $i_{cathodique}$  est la densité de courant ( $A/m^2$ ) au voisinage de l'électrode de travail,  $\alpha$  le coefficient de transfert de charges,  $\Delta V$  le potentiel d'électrode,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $F$  la constante de Faraday et  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction électrochimique. Dans notre cas, le potentiel établi est inférieur au potentiel d'équilibre, et le courant sera donc cathodique (*Oxydant*  $\mapsto$  *Réducteur*). Pour

---

la réduction de  $O_2$  dans la zone contrôlée par le transport de matière dans nos conditions de dépôt, le transport des espèces chimiques nécessaires à la réaction pourra être modélisé par l'équation de diffusion (première loi de Fick):

$$i_{cathodique} = \left( \begin{array}{c} - \\ - \\ + \end{array} \right) nFAD_{O/R} \left( \frac{\partial [O/R](x)}{\partial x} \right) \text{ (Fick 1855)} \quad (3.2)$$

où  $A = \frac{kT}{e\alpha}$  avec  $e$  la charge de l'électron,  $D_{O/R}$  le coefficient de diffusion. Pour que la précipitation se fasse, il nous faut imposer un potentiel compris dans la zone charnière entre la zone de réaction de réduction de  $H_2$  contrôlée par la cinétique électrochimique et la zone de réaction de réduction de  $O_2$  contrôlée par le transport de matière. En effet, dans cette zone le  $pH$  est suffisamment élevé au voisinage de l'électrode de travail pour permettre la précipitation du carbonate de calcium sans qu'il soit décollé par un excès de dégagement de  $H_2$ .

Dans cette étude un agitateur magnétique a été utilisé afin d'homogénéiser l'apport d'espèces chimiques réactives à la surface de la plaque de titane. Bien que rudimentaire, ce système d'agitation est suffisant pour notre approche. En effet, l'agitation va avoir une influence limitée sur le  $pH$  résultant des différentes réactions mises en jeu (Deslouis et al. 1998, 1997). Sur une large gamme de potentiel où prédomine la réaction de réduction de  $O_2$  qui est contrôlée par le transport de matière, donc par l'agitation, l'augmentation du flux d'arrivée de  $O_2$ , responsable de la production d'ions  $OH^-$ , est pratiquement identique à l'augmentation du flux d'éjection de ces ions. Cette accélération, à la fois de la production et du départ des ions  $OH^-$ , a pour conséquence le maintien d'une concentration invariante à l'interface. En ce qui concerne la deuxième réaction, la réduction de l'eau qui devient plus importante à des potentiels plus cathodiques, sa vitesse est contrôlée par la cinétique électrochimique et est donc indépendante de l'agitation de la solution. Dans ce cas, l'augmentation de l'agitation entrainera l'augmentation du départ des ions  $OH^-$  de l'interface sans que la quantité de  $H_2O$  arrivant soit modifiée. L'agitation réduira donc le  $pH$  interfacial. Cet effet est cependant très limité dans nos conditions de précipitation. Par ailleurs, un autre facteur important et limitant sur la précipitation est, en plus de la présence d'ions  $OH^-$ , l'apport des ions réactant à la surface. En effet, les ions  $Ca^{2+}$  et  $HCO_3^-$  peuvent eux aussi, pour une faible agitation, limiter les réactions de précipitation à l'interface "électrolyte/électrode". Pour une agitation moyenne de la solution, qui correspond à nos conditions expérimentales, cet effet disparaîtra.

---

## 3.5 Analyse combinée en diffraction des Rayons X

Nous utilisons ici comme sonde de la matière la diffusion cohérente sur des plans atomiques, au sens de Bragg (Bragg 1913). L'analyse combinée consiste à la base en une combinaison de l'analyse Rietveld et de l'analyse quantitative de texture, entre autres, que nous détaillerons dans le chapitre suivant.

### 3.5.1 Diffraction de poudres

Les matériaux sondés par rayons X présentent toujours une microstructure spécifique. Parfois, il est possible d'obtenir des monocristaux, mais dans la plupart des cas comme le notre les solides sont polycristallins, c'est-à-dire qu'ils sont composés de petits volumes monocristallins diffractant de manière cohérente, nommés cristallites. Une poudre est constituée de nombreux cristallites pouvant être intégrés dans des grains comme dans les métaux, les céramiques et les polymères, ou bien de taille suffisamment grande pouvant être assimilés à des monocristaux.

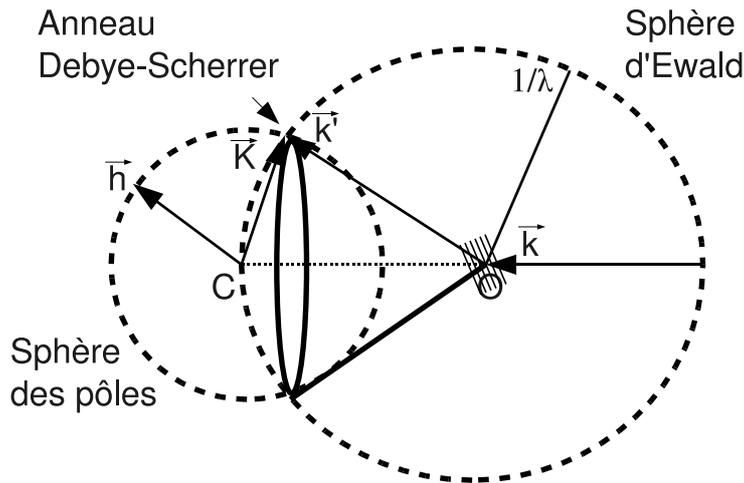
Dans le cas d'une poudre idéale (sans microdistortions, contraintes résiduelles, orientation préférentielle des cristallites qui peut être dûe au compactage de la poudre sur le porte échantillon, etc...), il est possible d'aborder simplement le problème d'un point de vue purement géométrique.

Pour simplifier, le vecteur d'onde  $\vec{k}$  du faisceau incident est diffusé élastiquement par les atomes de la maille du cristal. On considère alors le vecteur d'onde  $\vec{k}'$ , porté par l'onde diffusée, tel que  $\|\vec{k}\| = \|\vec{k}'\|$  et pouvant prendre toutes les directions de l'espace. L'extrémité de ce vecteur décrit une sphère de rayon  $\frac{1}{\lambda}$  appelée sphère d'*Ewald* (Fig. 3.7). On introduit alors le vecteur de diffusion  $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ . Ce vecteur est tel que s'il correspond à un vecteur du réseau réciproque, il y a diffraction dans la direction  $\vec{k}'$ . Cette condition est réalisée par les conditions de Laue:

$$\exists(h, k, l) \text{ tel que } \vec{K} = \vec{K}_{hkl} \quad (3.3)$$

L'extrémité des vecteurs  $\vec{K}$  possibles décrit une sphère de rayon  $\|\vec{K}\|$  dont le centre est situé en  $C$  sur la sphère d'Ewald. Cette sphère est appelée sphère des *pôles*. L'intersection de la sphère d'*Ewald* avec la sphère des *pôles* forme des anneaux, appelés anneaux de *Debye-Scherrer*, déterminant le lieu des  $\vec{K}$  associés à la diffraction (Fig. 3.7).

Dans le cas simple d'une poudre, échantillon présentant une orientation des cristaux parfaitement distribuée dans tout l'espace, les vecteurs  $\vec{k}'$  correspondant aux faisceaux



**Fig. 3.7:** Schéma de construction géométrique des anneaux de *Debye-Scherrer*.

diffractions prennent toutes les orientations des anneaux Debye-Scherrer, alors homogènes en intensité.

Ce cas est trop simple compte tenu de la réalité expérimentale et les échantillons analysés, car on se base sur plusieurs hypothèses:

- la taille des cristallites est infinie et régulière.
- les cristallites présentent un ordre cristallin parfait en 3 dimensions.
- la source de rayons X est monochromatique, de longueur d'onde  $\lambda$ , et la dimension du faisceau est très inférieure à la taille de l'échantillon.

Or, dans tous les cas expérimentaux, ces hypothèses ne sont jamais vérifiées pour différentes raisons:

- la taille des cristallites est souvent très petite dans les matériaux ( $\sim 300nm$ ) en raison des défauts intrinsèques: dislocations, fautes d'empilement, macles.
- le cristal considéré n'est souvent pas parfait: des microcontraintes dues aux effets cités précédemment, apparaissent dans l'échantillon.
- chaque diffractomètre présente ses propres aberrations qui influencent directement le faisceau de rayons X. Une source de rayons X utilisant une source  $CuK_\alpha$  possède une largeur spécifique d'émission ainsi qu'une monochromatisation imparfaite ( $\lambda_1 = 1.5405\text{\AA}$  et  $\lambda_2 = 1.5444\text{\AA}$  dans notre cas pour  $\lambda_{K_\alpha} = 1.5418\text{\AA}$  du Cuivre), due à l'optique instrumentale.

Par ailleurs, les cristaux sont souvent, même dans une poudre, orientés. Par exemple, à cause du tassement de la poudre dans le porte-échantillon. Le vecteur  $\vec{k}'$  prendra alors

---

un nombre fini de directions privilégiées le long de l'anneau Debye-Scherrer, dont les intensités ne seront plus homogènes.

En raison de tous ces effets, il convient de modéliser, afin de pouvoir interpréter les profils des pics de diffraction dans l'étude des matériaux. On peut interpréter le profil de chaque pic observé par une contribution de l'échantillon, avec ses effets intrinsèques, et de l'instrument, par une convolution (Jones 1938):

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) \quad (3.4)$$

$g(x)$  est la fonction de résolution de l'instrument utilisé et  $h(x)$  le profil mesuré.  $g(x)$  dépend des imperfections instrumentales: la divergence du faisceau incident, les dimensions du faisceau, la ponctualité de la source, du profil de raie de la radiation incidente... Cette fonction est généralement approximée par la demi-largeur à mi-hauteur des raies diffractées (*Half-Width at Half-Maximum, HWHM*) par la relation (Caglioti et al. 1958):

$$HWHM^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (3.5)$$

où  $U, V$  et  $W$  sont des paramètres à déterminer. Afin de pouvoir déterminer cette fonction, on utilise une poudre que l'on peut considérer comme parfaite dans la résolution instrumentale utilisée. La poudre  $LaB_6$  (standard *SRM660* du NIST) présente une forte homogénéité en taille, forme, et structure de cristaux, qui permet de l'utiliser comme échantillon standard pour calibrer l'instrument.

$f(x)$  est la fonction recherchée liée à l'échantillon. Si les cristallites avaient une taille infinie, les pics de diffraction auraient un profil de Dirac. Or, ceci est impossible et le profil des pics aura donc tendance à être élargi. La taille finie des cristallites donnera lieu à un élargissement des raies en fonction de la direction  $\vec{h} = \langle hkl \rangle^*$  (diffractant à l'angle  $\theta_{\vec{h}}$ ) qui peut être approchée de façon grossière par la relation (Scherrer 1918):

$$\Delta(2\theta_{\vec{h}}) = \frac{K\lambda}{T \cos(\theta_{\vec{h}})} \quad (3.6)$$

où  $T$  est l'épaisseur du cristallite dans la direction  $\vec{h} = \langle hkl \rangle^*$  et  $K$  la constante de Scherrer, proche de 0.9.

---

Les microdéformations dans les cristallites, c'est-à-dire les variations de distance interréticulaire pouvant être provoquées par des contraintes internes aux cristallites, par des dislocations internes au matériau ou par des variations locales de compositions, vont induire là aussi un élargissement des raies qui pourra être modélisé simplement par:

$$\Delta(2\theta_{\vec{h}}) = 4\varepsilon \tan(\theta_{\vec{h}}) \quad (3.7)$$

où  $\varepsilon$  est la déformation relative de la distance interréticulaire:  $\varepsilon = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}$ . Il est clair que cette modélisation est simpliste en regard de la réalité. Il a été montré que les modèles simples comme ceux décrits ci-dessus conduisent à des déterminations surestimées. Différentes approches ont été proposées (Warren 1969; Klug et Alexander 1974) pour une meilleure caractérisation des tailles finies de cristaux. Dans l'approche de Popa (Popa 1992, 1998), que nous utilisons ici, une décomposition de la taille des cristallites en séries harmoniques basée sur les polynômes de Legendre, permet aussi la prise en compte de l'anisotropie.

### 3.5.2 Affinement de structure par ajustement du profil de diffraction

Afin d'extraire l'information des pics de diffraction, on peut utiliser différentes méthodes d'analyse. Celles-ci diffèrent par la manière dont on approche le diagramme de diffraction. Il est possible d'analyser chaque pic séparément en tenant compte de la position des pics afin de révéler les phases présentes puisqu'elles reflètent les distances interréticulaires des cristallites du matériau par la loi de Bragg. On cherche à minimiser par la technique des moindres carrés la différence ( $M$ ) entre les pics observés ( $y_{io}$ ) et calculés ( $y_{ic}$ ) (les phases sont à priori connues):

$$M = \sum_i \frac{1}{y_{ic}} (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (3.8)$$

Par cette méthode, il faut a priori introduire la prise en compte de l'intensité de tous les pics  $\vec{k}$  contribuant à l'intensité du pic  $y_{io}$  considérée:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_k I_k \Omega_{ik} \quad (3.9)$$

---

où  $y_{ib}$  est l'intensité du bruit de fond,  $\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$  est la fonction de profil du  $k^{\text{ème}}$  pic et  $I_k$  est l'intégrale du  $k^{\text{ème}}$  pic.

Nous venons d'introduire une fonction de profil. Elle correspond à la fonction qui pourra être ajustée à la forme du pic par différents paramètres:

– gaussienne

$$G(2\theta_i) = \frac{2I_0\sqrt{\ln(2)}}{H_k\sqrt{\pi}} \quad (3.10)$$

avec les paramètres de largeur de pic  $U, V$  et  $W$  tels que:

$$H_k = \sqrt{U \tan^2(\theta_k) + V \tan(\theta_k) + W}$$

– lorentzienne

$$L(2\theta_i) = \frac{I_0\sqrt{(C)}}{\pi H_k} \left( \frac{1}{1 + C \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)^2} \right)^m \quad (3.11)$$

avec les paramètres  $U, V, W, m$  et:

$$C = 4 \left( 2 \left( \frac{1}{m} \right) - 1 \right)$$

– Voigt

$$V(2\theta_i) = L(2\theta_i) \otimes G(2\theta_i) \quad (3.12)$$

une convolution des deux fonctions précédentes avec les mêmes paramètres d'affinement.

La méthode consistant à analyser chaque pic séparément présente des imperfections car elle ne tient pas compte des rapports des intensités entre différents pics de diffraction, liés à la structure ou à la texture du matériau, et aux phases en présence. Au contraire, la méthode de Rietveld considère le diagramme mesuré dans son intégralité. Ici, l'affinement d'un modèle de structure se base sur sa capacité à reproduire l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diagramme, soit la ou les phases avec leur structure cristalline propre, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon. Par ce biais, au cours de la procédure d'affinement, une interaction permanente aura lieu entre nos connaissances

---

à priori sur la structure et l'attribution des profils d'intensités individuelles de Bragg qui se chevauchent partiellement ou totalement. Par minimisation du terme  $M$  basée sur le principe des moindres carrés entre les points observés et calculés, cette méthode modélise le diagramme de diffraction par l'expression suivante (Rietveld 1967, 1969):

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\Phi=1}^{N_{\Phi}} S_{\Phi} \sum_{k=K_1}^K j_{\Phi k} L p_{\Phi k} P_{\Phi k} |F_{\Phi k}^2| \Omega_{i\Phi k} \quad (3.13)$$

où:

- $S_{\Phi}$  est un facteur d'échelle proportionnel au volume de chaque phase  $\Phi$  dans l'échantillon. Ce terme permet d'obtenir l'information sur le pourcentage de chaque phase dans le matériau étudié.
- $j_{\Phi k}$  est le facteur de multiplicité de chaque pic pour une phase  $\Phi$ .
- $L p_{\Phi k}$  est le facteur de Lorentz et/ou de polarisation. Dans le cas de notre géométrie (Bragg-Brentano), le facteur de Lorentz s'exprime simplement par:

$$L = \frac{1}{2 \sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (3.14)$$

et le facteur de polarisation  $p$  par:

$$p = 1 + \cos^2(2\theta_m) \cos^2(2\theta) \quad (3.15)$$

avec  $\theta_m$  l'angle de sortie du monochromateur et  $\cos^2(2\theta_m)$  ( $= 1$  pour un faisceau isotrope) (dans le cas d'un monochromateur graphite avec une source  $CuK_{\alpha}$ , le facteur de correction est typiquement de 0.7998).

- $P_{\Phi k}$  est le facteur d'orientation préférentielle (voir partie suivante).
- $F_{\Phi k}^2$  est le facteur de structure de la phase  $\Phi$  définie par (Klug et Alexander 1974):

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i [hx_j + ky_j + lz_j]} e^{(-M_j)} \quad (3.16)$$

avec  $h, k, l$  les indices de Miller,  $x_j, y_j, z_j$  les coordonnées réduites des positions atomiques de chaque atome  $j$  de la maille élémentaire,  $N_j$  le taux d'occupation du site,  $e^{(-M_j)}$  est le terme d'agitation thermique et  $f_j$  le facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$  défini, dans le cas de la diffusion de rayons X, par:

---


$$f_j \left( \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right) = f_0 + f' + i f'' \quad (3.17)$$

où  $f'$  et  $f''$  sont les parties réelle et imaginaire du terme de diffusion anormale et  $f_0$  le facteur normal de diffusion atomique qui se détermine par la formule suivante:

$$f_0 \left( \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right) = \sum_{i=1}^4 \left[ a_i e^{-b_i \left( \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)^2} \right] + c \quad (3.18)$$

où  $a_i$ ,  $b_i$  et  $c$  sont 9 coefficients calculés pour tous les ions et atomes neutres.

- $\Omega_{i\Phi k}$  est la fonction de profil de chaque pic  $k$  de la phase  $\Phi$  qui inclut les élargissements des raies dûs à l'instrument et à la géométrie de diffraction utilisée.
- $y_{ib}$  représente le bruit de fond. Il peut être approximé par une fonction polynomiale proposant différents paramètres d'ajustement qui respectent le modèle suivant:

$$y_{ib} = \sum_{g=1}^G G_{ig} + \sum_{m=0}^M B_m \left[ \left( \frac{2\theta_i}{Bk_{pos}} \right) - 1 \right]^m \quad (3.19)$$

où  $G$  est le nombre total de gaussiennes éventuellement visibles dans le diagramme,  $M$  l'ordre du polynôme et  $Bk_{pos}$  est l'origine de la fonction de même unité que  $\theta_i$ . Ce modèle a été utilisé dans toute cette étude, sans  $G$ .

Dans le cas de couches minces, une correction importante doit être apportée à la modélisation de l'échantillon: la variation d'absorption et de volume irradié du substrat et des couches déposées lors des rotations expérimentales (Morales et al. 2002). Comme exemple, prenons une couche de dépôt sur un substrat dans le cas d'un détecteur courbe afin de traiter notre problématique.

La couche déposée peut se modéliser de la manière suivante:

$$y_i(0) = y_i(\chi) \frac{1 - \exp(-2\mu T M(\omega, \theta_i))}{1 - \exp\left(\frac{-2\mu T M(\omega, \theta_i)}{\cos(\chi)}\right)} \quad (3.20)$$

où  $M(\omega, \theta_i) = \frac{1}{\sin(\theta_i)} + \frac{1}{\sin(2\omega - \theta_i)}$  avec  $y_i(0)$  le profil d'intensité corrigé comme s'il avait été mesuré à  $\chi = 0$  au  $i^{\text{ème}}$  point du diagramme,  $y_i(\chi)$  le profil d'intensité mesuré à

$\chi$  au  $i^{\text{ème}}$  point du diagramme,  $\mu$  le coefficient d'absorption linéaire de la couche déposée,  $T$  l'épaisseur de la couche et  $\omega$  l'angle d'incidence sur l'échantillon.

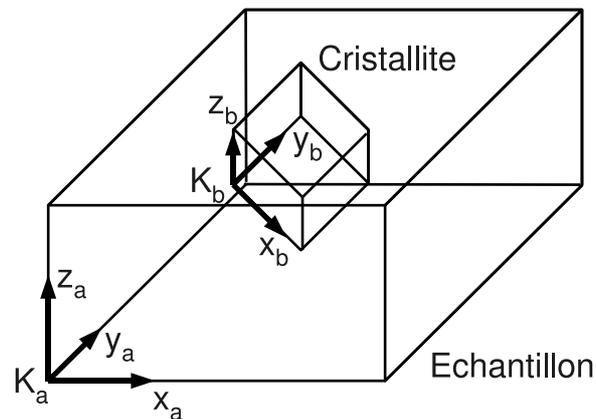
Le substrat s'exprimera alors par:

$$y_i(0) = y_i(\chi) \frac{\exp\left(-2M(\omega, \theta_i) \sum_j \mu_j T_j\right)}{\exp\left(\frac{-2M(\omega, \theta_i) \sum_j \mu_j T_j}{\cos(\chi)}\right)} \quad (3.21)$$

avec  $\mu_j$  le coefficient d'absorption linéaire des couches supérieures et  $T_j$  l'épaisseur des couches subdéposées. On voit qu'ici les paramètres  $\mu_j$  et  $T_j$  sont autant de variables ajustables dans l'affinement.  $T_j$  est l'épaisseur efficace et  $\mu_j$  sera pris constant, et calculé à partir de la structure.

### 3.5.3 Texture

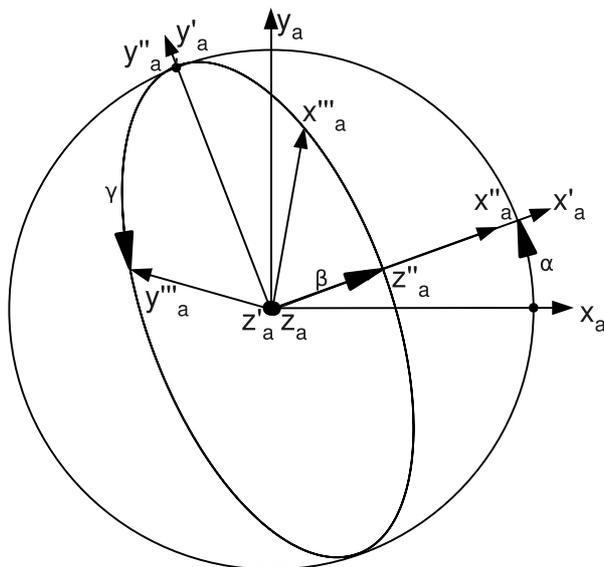
Caractériser la texture cristallographique d'un matériau polycristallin consiste à déterminer les orientations préférentielles des cristallites dans le volume irradié par rapport à un référentiel extérieur lié au mode de mise en forme de l'échantillon. Afin de pouvoir estimer l'orientation des cristaux, il faut introduire un repère pertinent en regard du système considéré (Fig. 3.8).



**Fig. 3.8:** Repères utilisés pour l'analyse de texture.

Posons arbitrairement les systèmes de coordonnées de l'échantillon  $K_a = \{X_a, Y_a, Z_a\}$  et du cristallite  $K_b = \{X_b, Y_b, Z_b\}$ . L'orientation du cristallite dans  $K_a$  est déterminée si l'on sait amener  $K_b$  en coincidence avec  $K_a$ .

On introduit une variable d'orientation  $g$  telle que  $g: [K_a \rightarrow K_b]$ . Elle est basée sur trois angles d'Euler, angles de rotation par rapport à des axes définis pour passer du repère  $K_a$  au repère  $K_b$ . Différentes conventions ont été proposées en fonction de leur domaine d'utilisation. Dans notre cas, nous utiliserons la convention de Roe/Matthies,  $g = (\alpha, \beta, \gamma)$ . Cette convention consiste en une succession de rotations individuelles (Fig. 3.9), décomposées comme suit:



**Fig. 3.9:** Schéma de la convention de Matthes.

- rotation de  $K_a$  autour de l'axe  $Z_a$  d'un angle  $\alpha$  ( $0; 2\pi$ ):  $[K_a \rightarrow K'_a] \setminus g_1 = \{\alpha, 0, 0\}$
- rotation de  $K'_a$  autour de l'axe  $Y'_a$  d'un angle  $\beta$  ( $0; \pi$ ):  $[K'_a \rightarrow K''_a] \setminus g_2 = \{0, \beta, 0\}$
- rotation de  $K''_a$  autour de l'axe  $Z''_a$  d'un angle  $\gamma$  ( $0; 2\pi$ ):  $[K''_a \rightarrow K'''_a|K_b] \setminus g_3 = \{0, 0, \gamma\}$

La détermination quantitative de la texture (Quantitative Texture Analysis, QTA) est basée sur le concept de fonction de distribution des orientations des cristallites dans le matériau (*Orientation Distribution Function*: ODF) définie par:

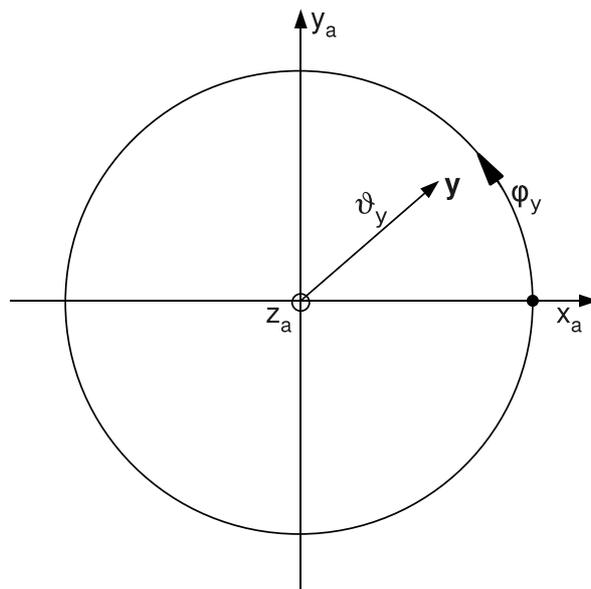
$$\frac{dV(g)}{V} = \frac{1}{8\pi^2} f(g) dg \quad (3.22)$$

où  $dg = \sin(\beta) d\alpha d\beta d\gamma$  définit l'élément d'orientation,  $V$  le volume irradié de l'échantillon par les rayons X et  $dV(g)$  le volume des cristallites dont l'orientation est comprise entre  $g$  et  $g + dg$ . On voit que  $f(g)$  est une densité d'orientation par unité de surface.

La densité de distribution est normalisée de sorte qu'un échantillon ne présentant aucune orientation préférentielle ait une valeur de  $f(g) = 1m.r.d.$  (multiple of a random distribution) quelle que soit  $g$ . Cette condition est réalisée par normalisation à la surface d'orientation:

$$\int_{\varphi_y=0}^{2\pi} \int_{\theta_y=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\gamma_y=0}^{2\pi} f(g)dg = 8\pi^2 \quad (3.23)$$

Introduisons le concept de figure de pôles. Une figure de pôles représente la répartition d'orientations d'une famille de directions cristallines donnée par rapport au repère de l'échantillon  $K_a$ . La mesure nous donne la figure de pôles directe. Elle correspond à l'intensité  $I_{\vec{h}}(\vec{y})$  des directions  $\vec{h} = \langle hkl \rangle^*$ , perpendiculaires aux plans  $\{hkl\}$ , qui diffractent pour une orientation  $\vec{h} = \vec{y} = (\vartheta_y, \varphi_y)$  repérée par rapport à l'échantillon ( $K_a$ ) (Fig. 3.10).



**Fig. 3.10:** Repère des figures de pôles pour la direction cristalline  $\vec{h} = \langle hkl \rangle^*$ . Le système de coordonnées de l'échantillon ( $K_a$ ) est indiqué.

L'intensité diffractée dépend beaucoup de l'échantillon, c'est pourquoi il faut introduire une valeur qui ne dépende que de l'orientation pour avoir un élément de comparaison entre différents échantillons. Cette quantité est la figure de pôles normalisée  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$  définie par:

---


$$\frac{dV(\vec{y})}{V} = \frac{1}{4\pi} P_{\vec{h}}(\vec{y}) d\vec{y} \quad (3.24)$$

qui vérifie aussi la normalisation:  $\int_{\varphi_y=0}^{2\pi} \int_{\theta_y=0}^{\frac{\pi}{2}} P_{\vec{h}}(\vec{y}) d\vec{y} = 4\pi$ .

Mais un problème persiste quant à la validité des observations. En effet, un concept important de la diffraction n'est pas pris en compte: les figures de pôles sont toujours centrosymétriques (loi de Friedel (Friedel 1913):  $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ ) en diffraction normale, ce qui sera notre cas. Pour cette raison, l'ODF déterminée n'est pas complète, même après affinement. Il conviendrait donc de décomposer la figure de pôles réelle en deux termes:

$$f(g) = \tilde{f}(g) + \tilde{\tilde{f}}(g) \quad (3.25)$$

$\tilde{f}(g)$  l'ODF réduite observable en diffraction normale et  $\tilde{\tilde{f}}(g)$  la partie non-mesurée de l'ODF dont des approximations théoriques existent dans certains cas. Dans notre cas nous ne considérerons que  $\tilde{f}(g)$ , qui pour simplifier l'écriture, sera appelée  $f(g)$ .

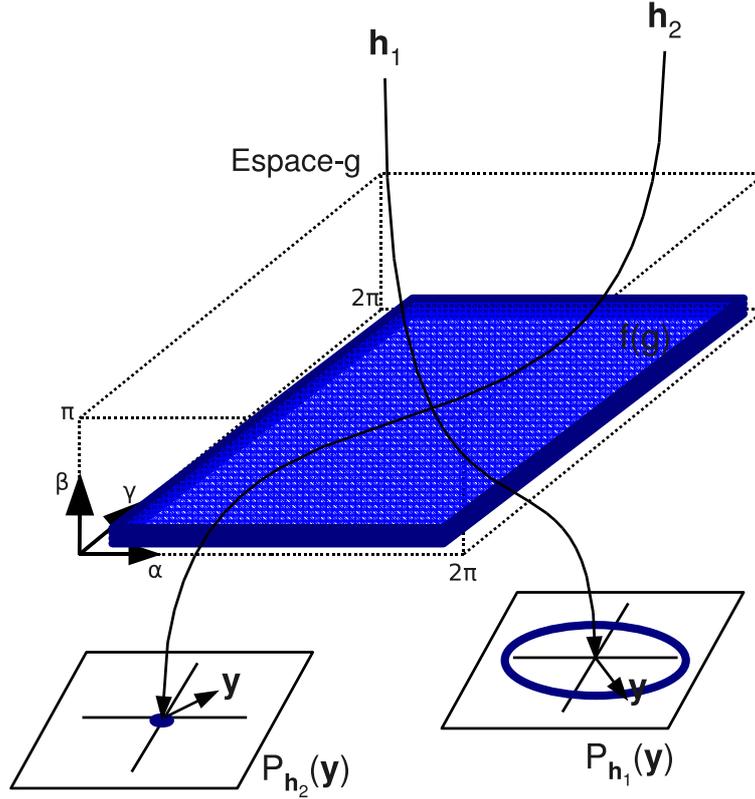
Pour résumer, la figure de pôles est la mesure de la distribution d'une direction cristalline  $\langle hkl \rangle^*$  dans un échantillon donné. L'analyse quantitative de texture peut donc se résumer en la résolution de son équation fondamentale:

$$P_{\vec{y}}(\vec{y}) = \frac{1}{2\pi} \int_{\vec{h} // \vec{y}} f(g) d\tilde{\varphi} \quad (3.26)$$

où  $\tilde{\varphi}$  est l'angle autour duquel l'intensité diffractée est invariante, qui peut aussi être interprétée par le parcours dans l'ODF (objet 3D) donnant lieu à la figure de pôles (objet 2D) (Fig. 3.11).

Le parcours ( $\tilde{\varphi}$ ) dans  $f(g)$  (espace-g) donne lieu à une figure de pôles de la direction cristalline  $\vec{h}$ , repéré par rapport à  $K_b$ . Chaque direction cristalline  $\vec{h}$  de chaque cristallite de l'échantillon contribue donc à l'intensité mesurée sur la figure de pôles  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$ . La mesure des figures de pôles est faite de façon discontinue, ce qui donne lieu à un découpage de l'ODF sous forme de cellules: chaque cellule de l'ODF peut contribuer à plusieurs figures de pôles, et vice-versa.

Afin d'avoir une information suffisante pour reconstruire l'ODF, il faut mesurer le plus possible de figures de pôles. La résolution de l'équation fondamentale d'analyse de texture peut se scinder en 2 types de techniques bien différentes. Soit la résolution s'appuie sur



**Fig. 3.11:** Relation entre  $f(g)$  et  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$ . On peut voir que le trajet ( $\vec{\varphi}$ ) à travers l'ODF ( $f(g)$ ) fait correspondre les figures de pôles  $P_{\vec{h}_1}(\vec{y})$  et  $P_{\vec{h}_2}(\vec{y})$ . L'exemple donné est celui d'une ODF correspondant à une texture de fibre donnant lieu aux figures de pôles correspondantes (ici  $\vec{h}_1 = \langle 200 \rangle^*$  et  $\vec{h}_2 = \langle 002 \rangle^*$ ).

une fonction continue (harmoniques sphériques généralisées, méthode des composantes), soit elle utilise une méthode directe et discrète telle que la méthode E-WIMV (ou encore la méthode vectorielle, maximisation d'entropie...):

- Méthode itérative d'affinement de l'ODF basée sur les travaux de Williams, Imhof, Matthies et Vinel (WIMV) (Williams 1968; Imhof 1982; Matthies et Vinel 1982). Leur approche consiste à déterminer la fonction de distribution d'orientation  $f_{n+1}(g)$  (au pas  $n+1$ ) et de  $f_n(g)$  (au pas  $n$ ):

$$f^{n+1}(g) = N_n \frac{f^n(g) f^o(g)}{\left( \prod_{h=1}^I \prod_{m=1}^{M_h} P_{\vec{h}}^n(\vec{y}) \right) \left( \frac{1}{IM_{\vec{h}}} \right)} \quad (3.27)$$

où le produit s'applique à toutes les figures de pôles mesurées  $I$  avec leur multiplicité respective  $M_{\vec{h}}$ ,  $f^n(g)$  et  $P_{\vec{h}}^n(\vec{y})$  correspondent respectivement aux valeurs affinées de  $f(g)$  et  $P_{\vec{h}}(\vec{y})$  au pas  $n$ ,  $N_n$  est un facteur de normalisation; et  $f^0(g)$  est la fonction de distribution à l'étape  $n = 0$  calculée à partir des figures de pôles mesurées telles que:

$$f^0(g) = N_0 \left( \prod_{h=1}^I \prod_{m=1}^{M_{\vec{h}}} P_{\vec{h}}^{exp}(\vec{y}) \right) \left( \frac{1}{IM_{\vec{h}}} \right) \quad (3.28)$$

où  $P_{\vec{h}}^{exp}(\vec{y})$  représentant les figures de pôles mesurées. Cette méthode nécessite une discrétisation finie de l'ODF.

- La méthode E-WIMV (E pour *Entropy-modified*) est une version modifiée de WIMV qui pondère l'intensité des différentes réflexions de la manière suivante:

$$f^{n+1}(g) = f^n(g) \prod_{h=1}^I \prod_{m=1}^{M_{\vec{h}}} \left( \frac{P_{\vec{h}}(\vec{y})}{P_{\vec{h}}^n(\vec{y})} \right)^{r_n} \left( \frac{w_{\vec{h}}}{IM_{\vec{h}}} \right) \quad (3.29)$$

où  $r_n$  est un paramètre de relaxation pour l'ajustement et  $w_{\vec{h}}$  est le poids des intensités (similaire à celle utilisée dans l'analyse Rietveld).

Compte tenu de la construction de cette méthode, cette dernière s'intègre aisément dans les algorithmes de calculs d'affinement Rietveld, et permet de travailler sur une grille mesurée pas forcément régulière, au contraire de WIMV.

### 3.5.4 Facteurs de fiabilité

Différents facteurs de fiabilité ont été introduits afin de contrôler la qualité des affinements Rietveld et de l'ODF. Ces facteurs sont construits de manière à pouvoir obtenir une comparaison statistique entre les modèles calculés et la mesure.

Les facteurs utilisés pour quantifier la qualité de l'affinement Rietveld dans cette étude sont:

$$R_{Bragg} : R_B = \frac{\sum |I_k - I_k^{cal}|}{\sum I_k} \quad (3.30)$$

avec  $I_k = \sum I_k^{cal} \Omega_{ik} \frac{y_{i_o} - y_{i_b}}{y_{i_c} - y_{i_b}}$  ainsi que  $y_{i_o}$  l'intensité observée,  $y_{i_c}$  l'intensité calculée,  $y_{i_b}$  l'intensité du bruit de fond et  $\Omega_{ik}$  la fonction de profil.

---


$$R_{weighted\ profile} : R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_{i_o} (y_{i_o} - y_{i_c})^2}{\sum_i w_{i_o} y_i^2}} \quad (3.31)$$

facteur comparant le modèle calculé ( $y_{i_c}$ ) et la mesure ( $y_{i_o}$ ) pondérés par le poids statistique de l'intensité observée  $y_{i_o}$  au  $i^{\text{ème}}$  point mesuré ( $w_{i_o} = \frac{1}{y_{i_o}}$ ). Afin de contrôler la qualité de l'affinement, un autre facteur est introduit. Il permet d'avoir un indice sur le meilleur affinement possible en fonction des mesures et de l'affinement appliqué:

$$R_{expected} : R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_{i_o} y_i^2}} \quad (3.32)$$

où  $N$  est le nombre d'informations ( $y_i$ ) utilisées,  $P$  le nombre de paramètres affinés et  $C$  le nombre de contraintes appliquées entre les différents paramètres.

L'estimateur le plus utilisé pour quantifier la valeur de l'affinement Rietveld, est le facteur  $\chi^2$  (*Goodness-Of-Fit*) défini par la relation:

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_i w_{i_o} (y_{i_o} - y_{i_c} - y_{i_b})^2}{N - P + C}} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 \quad (3.33)$$

La valeur de  $\chi^2$  peut atteindre la valeur 1 pour un affinement parfait, mais dans nos conditions expérimentales cette valeur est comprise en général entre 1 et 2.

La qualité de l'affinement concernant l'ODF peut aussi être estimé. Différents facteurs de fiabilité ont été conçus. Ici, nous expliciterons deux des facteurs permettant la meilleure comparaison entre différents échantillons (Chateigner 2005):

$$R_{Bragg} : R_{B_x} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J [I_{h_i}^o(\vec{y}_j) - I_{h_i}^c(\vec{y}_j)]^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (I_{h_i}^o(\vec{y}_j))^2} \theta(x, \tilde{P}_{h_i}^o(\vec{y}_j)) \quad (3.34)$$

---


$$R_{weighted} : R_{w_x} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J [w_{ij}^o I_{\vec{h}_i}^o(\vec{y}_j) - w_{ij}^c I_{\vec{h}_i}^c(\vec{y}_j)]^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (w_{ij}^o I_{\vec{h}_i}^o(\vec{y}_j))^2} \theta(x, \tilde{P}_{\vec{h}_i}^o(\vec{y}_j)) \quad (3.35)$$

avec  $\vec{h}_i$ ,  $i = (1 \dots I)$  les figures de pôles mesurées,  $\vec{y}_j$ ,  $j = (1 \dots J)$  les points correspondant,

$o$  les valeurs observées,  $c$  les valeurs recalculées,

$I_{\vec{h}_i}(\vec{y}_j) = \tilde{P}_{\vec{h}_i}(\vec{y}_j) N_{\vec{h}_i}$  l'intensité diffractée,  $N_{\vec{h}_i}$  le facteur de normalisation affiné,  $w_{ij} = \frac{1}{\sqrt{I_{\vec{h}_i}(\vec{y}_j)}}$  le poids affecté à l'intensité diffractée,  $P_{\vec{h}_i}(\vec{y}_j)$  la densité de pôles à  $\vec{y}_j$

sur la figure de pôles  $\vec{h}_i$ ,

$\theta(x, \tilde{P}_{\vec{h}_i}^o(\vec{y}_j))$  est défini par:  $\begin{cases} P_{\vec{h}_i}^o(\vec{y}_j) = 1 & > x \\ P_{\vec{h}_i}^o(\vec{y}_j) = 0 & \leq x \end{cases}$ . Nous prendrons  $x = 0.05$  (critère d'appréciation de la qualité globale de l'affinement).

La force de la texture peut aussi être quantifiée grâce à l'indice de texture (exprimé en unités  $m.r.d.^2$ ), pour des textures de même type:

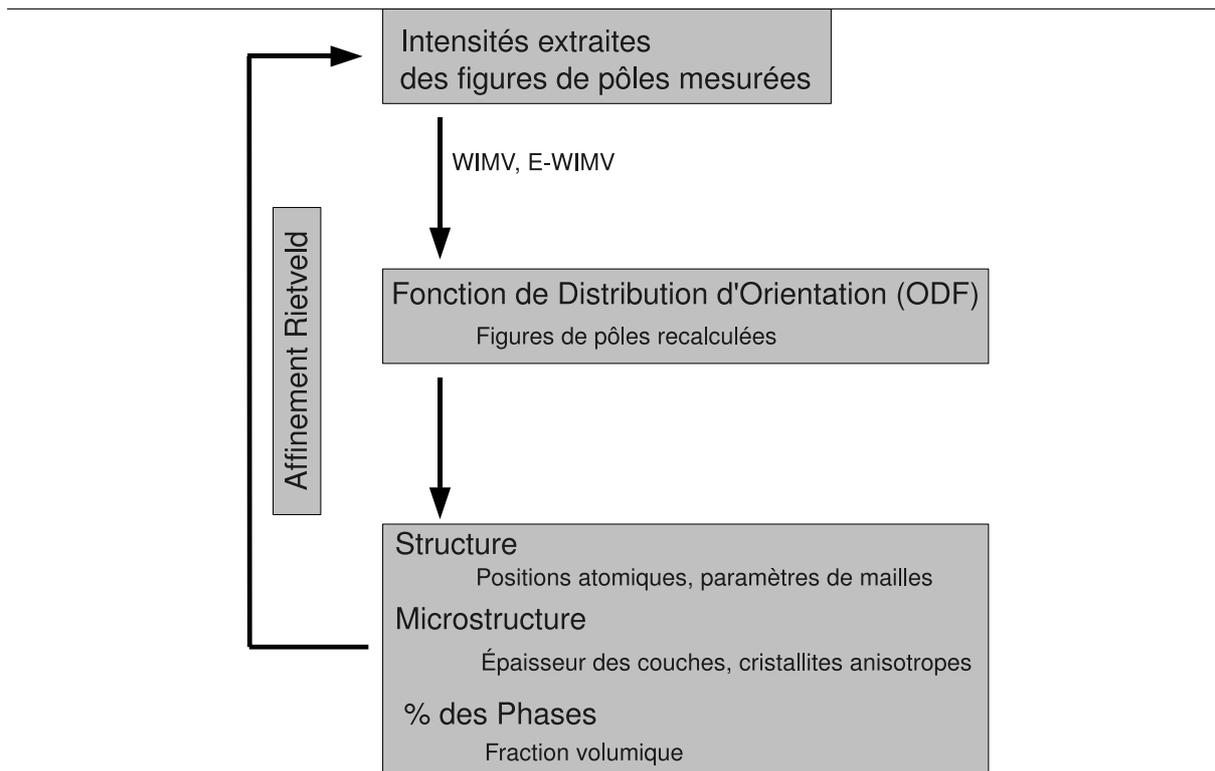
$$F^2 = \frac{1}{8\pi^2} \sum_i [f(g_i)]^2 \Delta g_i \quad (3.36)$$

avec  $\Delta g_i = \sin(\beta) \Delta \alpha \Delta \beta \Delta \gamma$  le volume des cellules de l'ODF. Ce facteur peut prendre des valeurs allant de 1 (pour une poudre sans texture) à l'infini (pour une texture parfaite ou encore un monocristal).

### 3.5.5 Analyse combinée

Afin d'analyser les dépôts obtenus nous utilisons l'analyse combinée (Chateigner 2004) qui, comme son nom l'indique, combine plusieurs affinements jouant les uns sur les autres. Dans notre cas, nous ajustons l'épaisseur du dépôt, la fraction volumique de chaque phase, la maille cristalline de chaque phase, les positions atomiques dans la maille, les micro-déformations et l'orientation des cristallites (texture). Cette technique (Fig. 3.12) est intégrée dans les algorithmes de calcul du logiciel d'affinement MAUD (*Material Analysis Using Diffraction* (Lutterotti et al. 1999)).

Comme dans tout affinement, il n'est pas conseillé de relacher tous les paramètres en même temps mais plutôt d'abord seuls les paramètres influençant le plus le diagramme



**Fig. 3.12:** Schéma de l'algorithme d'analyse combinée que l'on retrouve dans le logiciel MAUD, utilisant l'affinement Rietveld cyclique.

de diffraction. La calibration instrumentale préalablement faite, il est possible d'utiliser la procédure suivante (Chateigner 2004):

1. affinement de l'intensité incidente, du bruit de fond et du décalage systématique en  $2\theta$ .
2. idem + paramètres de mailles des phases présentes.
3. idem + texture.
4. idem + fraction volumique des phases présentes (préférentiellement effectué sur des diagrammes sommés sur un scan en  $\varphi$ , et éventuellement  $\chi$ ).
5. idem + positions atomiques.
6. idem + épaisseur du dépôt.

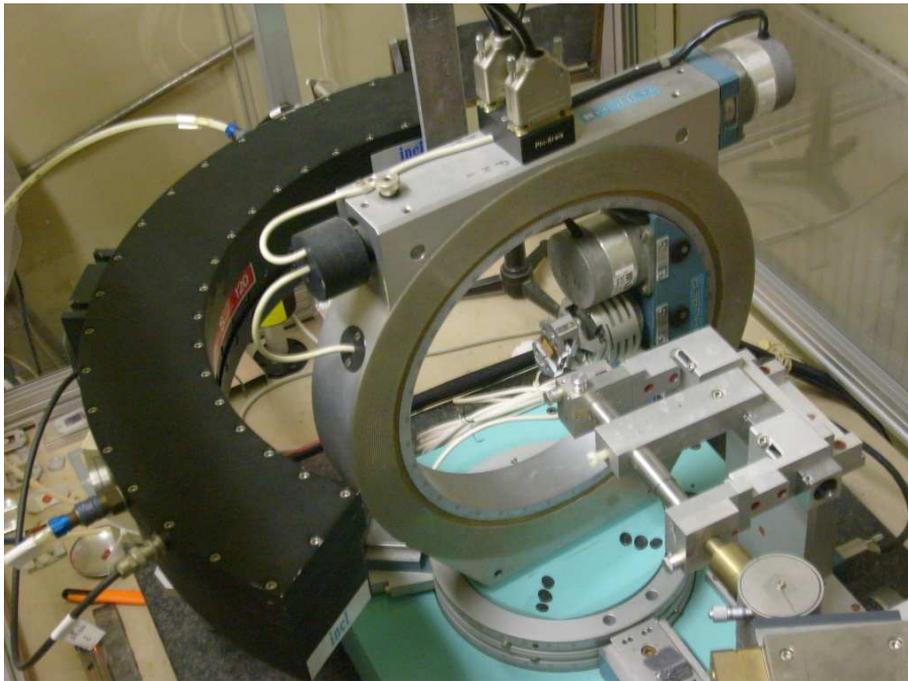
Il est possible de modifier l'ordre des tâches à effectuer suivant l'échantillon étudié.

### 3.5.6 Diffractomètre

Afin de pouvoir réaliser l'analyse de texture en utilisant les profils complets, il faut un instrument mesurant chaque diagramme de diffraction assez rapidement. Pour cela

---

un diffractomètre 4-cercles muni d'un détecteur 1D courbe de  $120^\circ$  (Fig. 3.13), en configuration *Bragg-Brentano*, est le minimum requis pour une acquisition dans des temps raisonnables. Cette géométrie oblige d'intégrer dans la mesure les aberrations inhérentes telles que l'absorption et la convergence imparfaite du faisceau incident. Dans cette étude, la plupart des échantillons ont été analysés pour un scan en  $\chi$ , de  $0^\circ$  à  $60^\circ$  par pas de  $5^\circ$ , et en  $\varphi$ , de  $0^\circ$  à  $355^\circ$  par pas de  $5^\circ$ . Pour chaque position  $(\chi, \varphi)$  de l'échantillon, un diagramme de diffraction en  $2\theta$ , de  $0^\circ$  à  $120^\circ$ , est enregistré, ce qui donne 936 diagrammes servants au calcul de l'ODF et à l'affinement Rietveld cyclique.

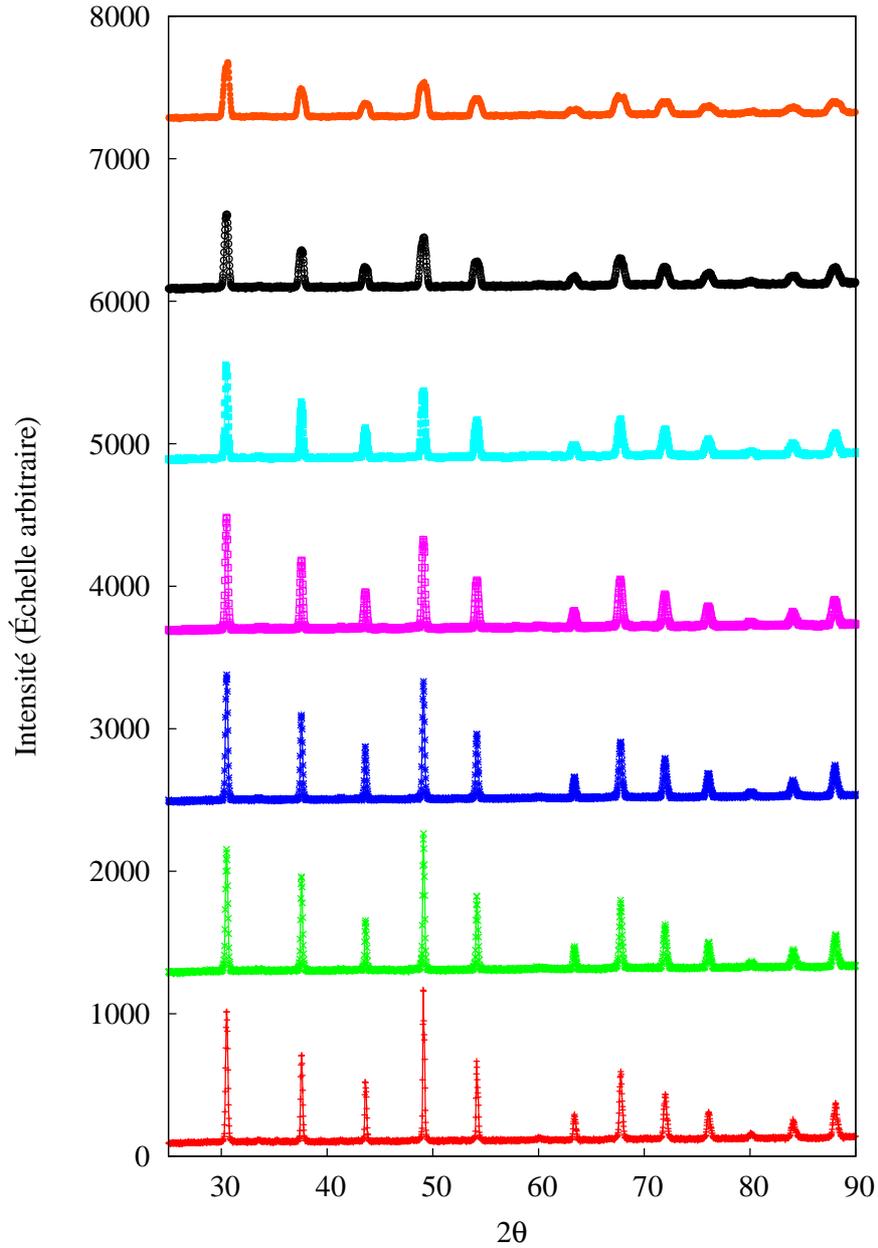


**Fig. 3.13:** On peut voir sur cette photo le détecteur courbe (en noir), le monochromateur (en bas à droite), les fentes collimatrices du faisceau incident et le cercle  $\chi$ , au centre duquel se trouve le porte échantillon. Les trois rotations autorisées sont  $(\omega, \chi, \varphi)$ .

L'intensité sera alors obtenue par comptage des photons X en angle. Afin de pouvoir exploiter les diagrammes de diffraction, il faut étalonner l'instrumentation. La méthode est basée, comme dit précédemment, sur l'affinement de la résolution instrumentale sur une poudre de  $LaB_6$  standard (Fig. 3.14).

Cinq effets majeurs sont calibrés sur les diagrammes mesurés sur l'échantillon standard: l'élargissement des pics, leur décalage en  $2\theta$ ,  $\omega$  et  $\chi$  et les désalignements éventuels du goniomètre.

L'élargissement des raies apparaît à cause du faisceau incident forcément étendu, qui engendre une trace irradiée sur la surface de l'échantillon donnant lieu à des angles  $\theta$



**Fig. 3.14:** Diagrammes de diffraction mesurés sur une poudre de  $LaB_6$  standard à  $\omega = 20^\circ$  pour des valeurs de  $\chi$  allant de  $0^\circ$  à  $60^\circ$  par pas de  $10^\circ$ . On peut voir l'effet de la défocalisation du faisceau en  $\chi$  et en  $2\theta$  sur l'élargissement des pics.

apparents vu du détecteur. Ce phénomène est appelé "défocalisation" du faisceau. L'élargissement des pics en  $\chi$  peut être approché par un polynôme:

$$\Delta_{\chi HWHM} = \Delta_{\chi} H = \sum_{u=0}^U p_{\chi u} \chi^u \quad (3.37)$$

---

avec les paramètres  $p_{\chi_u}$ , autant que nécessaires, variables d'affinement. L'élargissement des pics est en  $2\theta$  et  $\omega$  pour lesquels une formule identique tient compte de l'élargissement (remplacement de  $\chi$  dans ce polynôme par les angles concernés).

Les pics peuvent aussi être décalés en  $2\theta$ , ceci en raison d'un désalignement des axes de rotation du diffractomètre 4-cercles ou d'une excentricité du faisceau incident par rapport au centre du goniomètre. De la même manière que pour l'élargissement de pics, une approche polynomiale est suffisante:

$$\Delta 2\theta_r = \sum_{u=0}^U p'_{r_u} r^u \quad (3.38)$$

$p'_{r_u}$  est le facteur à déterminer pour toutes les rotations ( $r = \chi, \varphi, \omega, 2\theta$ ). Le bruit de fond, variant pour différentes raisons (absorption, forme de l'échantillon,...) pour chaque angle de rotation, peut aussi être approximé d'une manière similaire:

$$\Delta_r B = \sum_{u=0}^U p''_{r_u} r^u \quad (3.39)$$

$p''_{r_u}$  est le facteur à déterminer pour toutes les rotations ( $r = \chi, \varphi, \omega, 2\theta$ ).

Tous ces effets sont pris en compte dans les algorithmes d'affinement et permettent ainsi une meilleure interprétation des diagrammes de diffraction.

---

## 3.6 Spectroscopie Raman

La technique de spectroscopie Raman permet d'obtenir un renseignement atomique local. Cette technique est complémentaire de l'infrarouge, toutes deux sont basées sur le principe d'interaction photons-matière. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. La diffusion élastique est appelée diffusion *Rayleigh*. La diffusion inélastique, diffusion Raman, composée d'un mode de diffusion *Stokes* et d'un autre mode *anti-Stokes*, correspond à une transition vibrationnelle des liaisons entre atomes. Cette transition étant de faible occurrence, il faut utiliser une source lumineuse intense. Le laser est ainsi parfaitement adapté à cette technique. La mesure du décalage en fréquence des photons diffusés est définie par la relation:

$$h\nu = \left( \frac{1}{\lambda_{incident}} - \frac{1}{\lambda_{diffusée}} \right) hc \quad (3.40)$$

avec  $\nu$  la fréquence,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $h$  la constante de Planck et  $c$  la célérité de la lumière.

Différents modes de vibrations actifs en Raman vont donc pouvoir être mesurés:

- mode de réseau correspondant aux vibrations de la maille des cristaux.
- $\nu_1, \nu_3$  les modes correspondant à une élongation (symétrique ou anti-symétrique) des liaisons atomiques, ou modes de translation.
- $\nu_2, \nu_4$  modes correspondant à la déformation (dans le plan ou hors du plan) des liaisons (variation de l'angle formé par 2 liaisons autour d'un atome), ou modes de rotation.

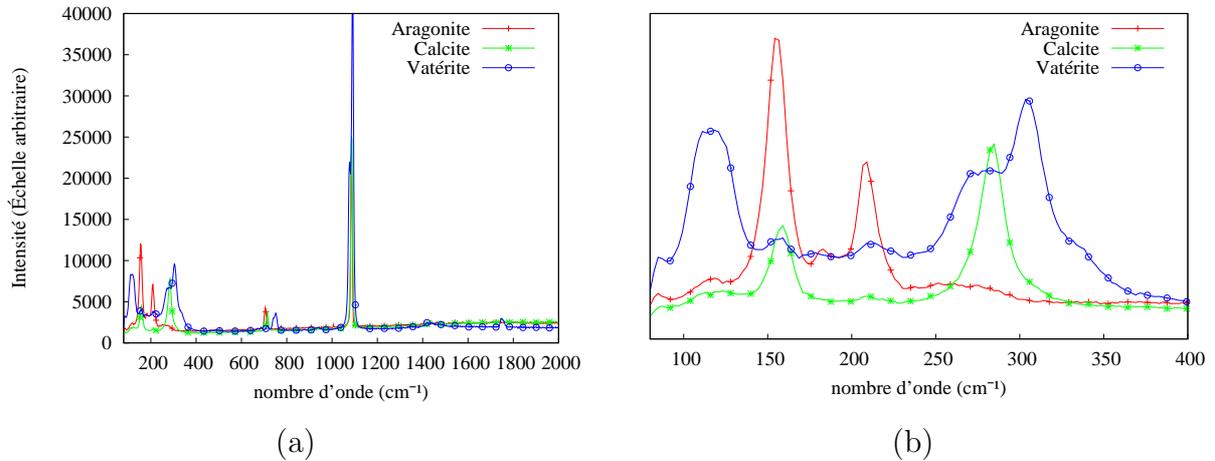
En fonction des atomes ou des molécules (ou cristaux) présents dans le dépôt, des modes Raman caractéristiques vont pouvoir être relevés et ainsi nous permettre de conclure sur la nature des phases en présence dans nos films. Dans le cadre de notre étude, nous allons travailler sur des dépôts contenant principalement du carbonate de calcium (Tab. 3.2).

Détaillons les spectres caractéristiques en spectroscopie Raman des trois formes allotropiques de  $CaCO_3$ . Lorsque les 3 polymorphes sont présents, la superposition des bandes caractéristiques  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$  à nombre d'onde élevé complique le traitement des spectres (Fig. 3.15a).

Il faut donc choisir une zone à bas nombre d'onde, comprise entre  $50$  et  $400\text{cm}^{-1}$ , pour laquelle les bandes sont intenses et les mieux séparées pour chaque forme allotro-

	$\nu_{calcite}$	$\nu_{aragonite}$	$\nu_{vatérite}$
Réseau	285, 151	151, 206, (275)	267, 300, 325
$\nu_1$ élongation symétrique	1086	1085	1047, 1090
$\nu_2$ Déformation du plan		853, 910	874
$\nu_3$ élongation anti-symétrique	1434	1460, 1570	1445, 1485, 1550, 1595
$\nu_4$ Déformation hors le plan	712	701, 704	668, 682, 740, 750

**Tab. 3.2:** Modes actifs en Spectroscopie Raman pour les trois polymorphes du carbonate de calcium (valeurs données en  $cm^{-1}$ ).



**Fig. 3.15:** Fréquences correspondant au spectre complet, en spectroscopie Raman, des trois polymorphes cristallins du carbonate de calcium (a) et leurs bandes caractéristiques (b).

pique (Fig. 3.15b). Cette zone d'étude est caractéristique des vibrations des différents carbonates à l'intérieur du réseau cristallin (Dandeu et al. 2005). On retiendra la valeur de  $107cm^{-1}$  comme longueur d'onde caractéristique de la vatérite,  $210cm^{-1}$  pour l'aragonite et  $280cm^{-1}$  pour la calcite. Les vibrations à plus haut nombre d'onde ( $700cm^{-1}$ ) correspondants aux vibrations des liaisons  $C - O$ , sont moins intenses et plus difficile à séparer pour différencier les polymorphes.

Dans cette étude nous avons utilisé un spectromètre RAMAN muni d'un laser Argon-Krypton pouvant émettre de  $454nm$  à  $752nm$  et permettant d'atteindre une résolution spatiale d'environ  $2\mu m$  grâce à un microscope confocal.

---

## 3.7 Conclusion

Nos dépôts de carbonate de calcium seront réalisés par voie électrochimique. Cette technique nous permettra d'avoir un renseignement immédiat sur la vitesse de formation du dépôt grâce à la chronoampérométrie. La séparation des différentes phases allotropiques du carbonate de calcium sera possible par analyse des diagrammes de diffraction de rayons X et par spectroscopie Raman. L'analyse combinée des rayons X va, quant à elle, nous donner accès à la quantification de l'orientation moyenne des cristaux d'aragonite dans les dépôts, mais aussi à la variation de différents paramètres comme par exemple: l'épaisseur du dépôt, les paramètres de maille, la taille des cristallites et les positions atomiques des atomes dans les cristaux considérés. À cela sera couplée l'imagerie MEB qui nous permettra de visualiser les morphologies cristallines des dépôts.

---

# 4

## Dépôts minéraux

### 4.1 Introduction

Notre étude va essayer d'explorer l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le dépôt. Chaque variation de paramètre va pouvoir entraîner une modification de la croissance cristalline du carbonate de calcium et bien sûr aussi une sélection des phases lors de la formation du dépôt. Grâce à la technique électrochimique de dépôt utilisée, de nombreux paramètres vont être accessibles et modifiables, comme la concentration des ions dans l'électrolyte, le potentiel appliqué, la température et l'agitation. Dans chaque cas, nous analyserons par imagerie MEB et diffraction des rayons X les éventuelles modifications de faciès de cristaux ainsi que leur texture. Les courbes chronoampérométriques vont nous permettre de suivre l'évolution du dépôt au cours du temps et les courbes intensité-potentiel nous renseigneront sur la variation en tension de la zone de réaction de réduction de l'eau et de l'oxygène, nous permettant ainsi de connaître le potentiel de dépôt. Afin de mieux comprendre les modes de dépôts mis en jeu, des courbes montrant la période de variation de l'intensité au cours du dépôt seront utilisées. Nous aurons aussi besoin de la spectroscopie Raman pour détailler la croissance des cristaux à la surface de l'électrode de travail. Il faut savoir que l'ajustement des différents paramètres a été fait dans sa globalité et non de manière fractionnée, comme il est présenté ici.

---

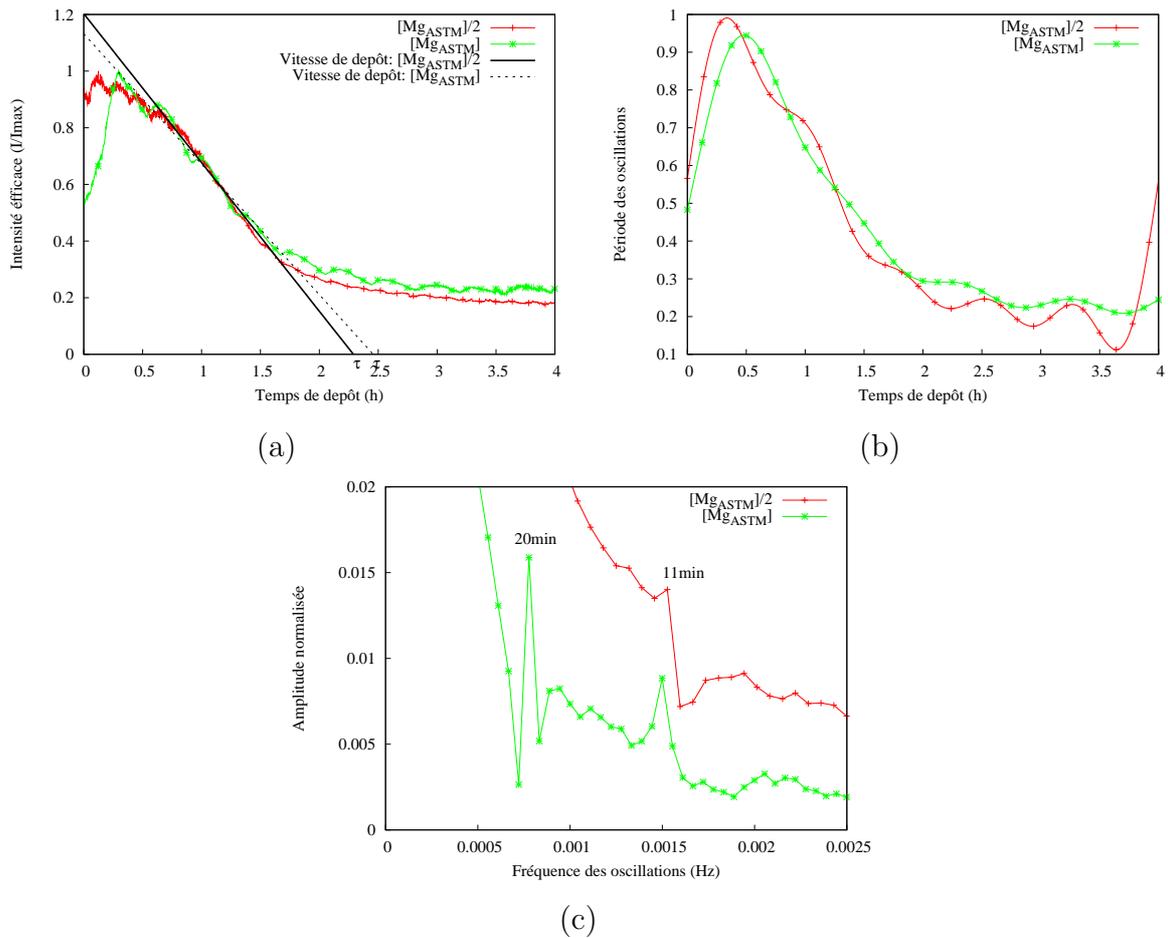
## 4.2 Influence de la concentration en espèces chimiques

Nous utilisons une solution d'eau de mer artificielle dont la concentration de chaque espèce chimique, sous forme de sels, est établie. Il est donc possible de jouer sur leur concentration afin d'obtenir une sélection en phases lors du dépôt électrochimique. Nous allons étudier l'influence du Magnésium et du Strontium sur le dépôt.

### 4.2.1 Concentration en Magnésium

En faisant varier la concentration  $[Mg]$  de l'électrolyte nous allons pouvoir sélectionner une forme allotropique de carbonate de calcium voulue. En effet, les ions  $Mg^{2+}$  ont un effet inhibiteur sur la formation de la vatérite (jusqu'à sa suppression) à la surface de l'électrode de travail et sur la précipitation de  $CaCO_3$  (Chen et al. 2005). Le magnésium, sous une forme hydratée, forme une première couche à la surface du titane qui modifie ainsi l'énergie de formation du carbonate de calcium. On peut voir sur les courbes chronoampérométriques (Fig. 4.1a) que le courant atteint un maximum plus rapidement pour une concentration normée de magnésium.

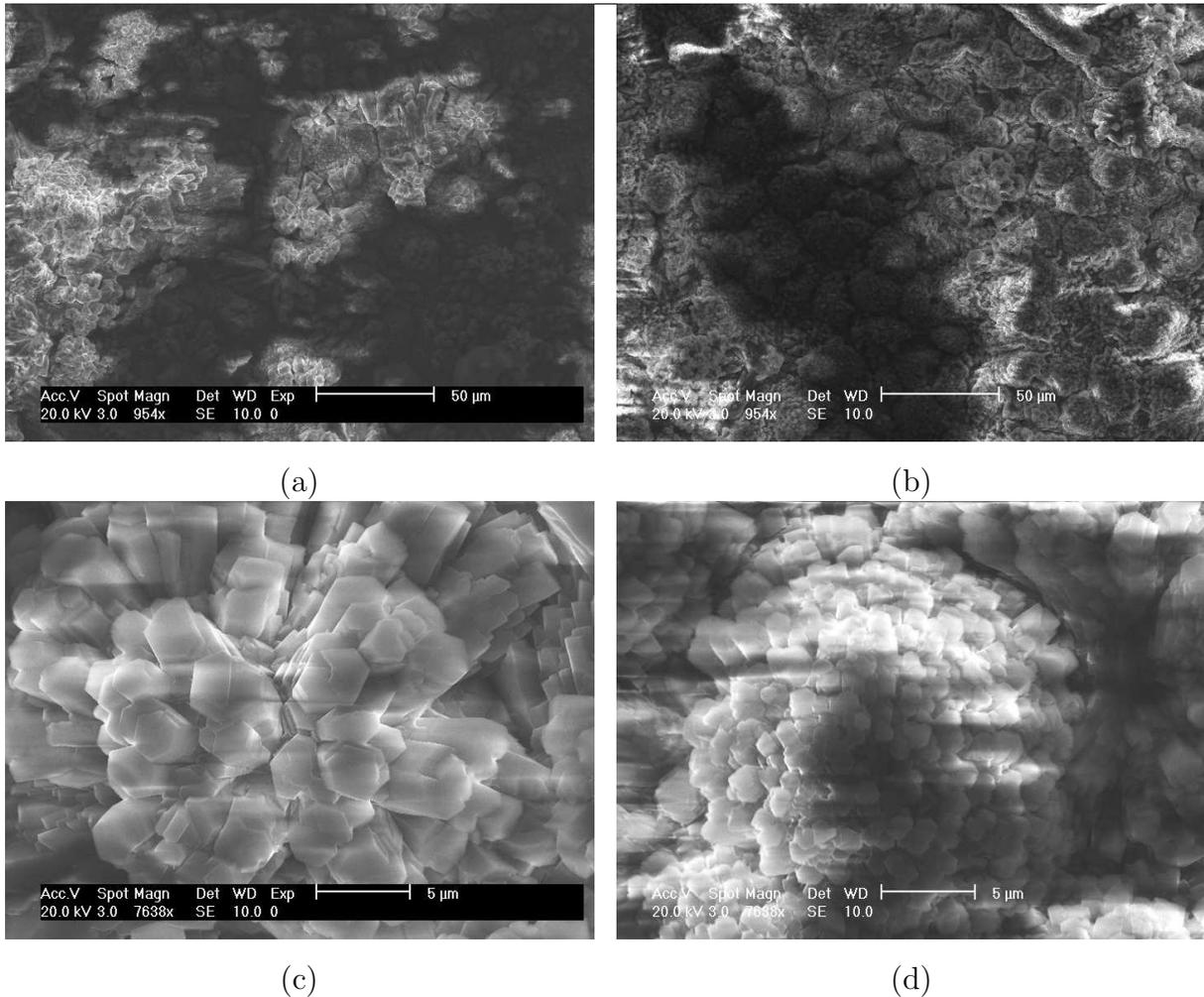
L'augmentation d'intensité en début de dépôt est interprétée comme étant une phase de *nettoyage* de la surface. La différence de la phase ascendante de l'intensité entre les 2 courbes peut être directement reliée à la couche magnésique qui semble être plus épaisse et aussi plus fortement liée à la surface du titane dans le cas d'une concentration respectant la norme *ASTM* que pour une plus faible concentration de magnésium. Les oscillations observables sur les courbes chronoampérométriques semblent être différentes pour les deux concentrations de  $[Mg]$ . Les variations de ces périodes dans le temps (Fig. 4.1b) sont spécifiques à chaque dépôt. Les courbes chronoampérométriques observées en fréquence (Fig. 4.1c) nous permettent de relever en effet ces différences. Les deux dépôts présentent la même période d'oscillation ( $11min = 0.0015Hz$ ), mais, dans le cas d'une concentration de magnésium suivant la norme *ASTM*, on repère une oscillation présentant une période d'environ  $20min (= 0.0008Hz)$ . Celles-ci peuvent être interprétées comme une modification du mode d'alternance de décrochement de parties du dépôt, dûe aux craquelures créées par dégagement d' $H_2$  à la surface de l'électrode, et de la recristallisation de la surface ainsi débloquée. Une présence plus élevée de  $Mg$  semble donc bloquer plus durablement la surface durant le dépôt en raison d'une couche magnésique qui lie plus fortement le carbonate de calcium à la surface de l'électrode.



**Fig. 4.1:** Courbes chronoampérométriques pour deux concentrations de magnésium différentes (a), selon la norme ASTM et la moitié de la norme, leurs transformées de Fourier respectives visualisées en période en fonction du temps (b) et en fréquence (c).

Par ailleurs, les images *MEB* des dépôts, à un temps typiquement de 5 heures, présentent une différence importante de taille des cristaux formés en surface et de densité surfacique en cristaux entre les deux concentrations en magnésium (Fig. 4.2).

La différence en densité de cristaux en surface est probablement liée directement à la plus faible épaisseur de la couche magnésique déposée. On peut supposer que l'effet inhibiteur du magnésium joue un rôle dans la croissance du carbonate de calcium. Les cristaux à la surface de l'électrode de travail présentent une forme de choux-fleurs dont les bâtonnets présentent une section pseudo-hexagonale, rappelant la forme cristalline aragonitique. La différence cristalline notable entre ces dépôts est la dimension de la section pseudo-hexagonale. Dans le cas d'une plus faible concentration en magnésium, la section présente une largeur approximative de 3 à  $4\mu\text{m}$ , alors que pour la concentration

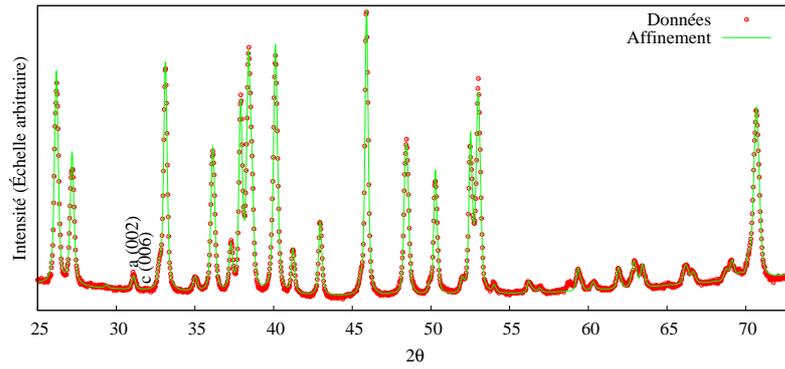


**Fig. 4.2:** Images MEB à deux grossissements différents d'un dépôt réalisé pour une concentration deux fois plus faible que la norme *ASTM* (a,c) et pour une concentration en magnésium normée ( $MgCl_2, 6H_2O = 0,0546 mol.L^{-1}$ ) (b,d). On remarque une densité cristalline plus faible pour la plus faible concentration en magnésium. L'observation révèle la présence de cristaux en forme de choux-fleurs dont les bâtonnets présentent une section de forme pseudo-hexagonale.

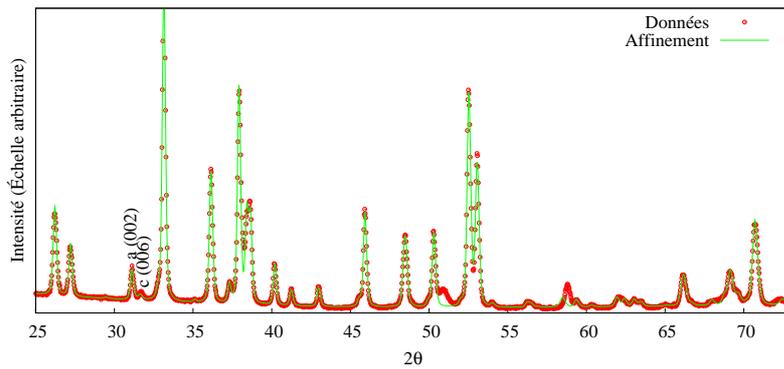
[*ASTM*] la section n'est plus que de 1 à  $2\mu m$ . Il semblerait donc que l'effet inhibiteur sur la croissance du carbonate de calcium réduise la taille de la section des bâtonnets.

Les diagrammes de rayons X des deux dépôts (Fig. 4.3) montrent que seuls les pics de diffraction du titane (substrat) et de l'aragonite apparaissent, à l'exception d'un pic très faible de calcite.

À la vue des diagrammes, on remarque que seuls les pics de diffraction du titane (substrat) et de l'aragonite (dépôt) apparaissent suffisamment importants pour être exploités. La proportion en calcite est légèrement plus élevée dans le cas d'une plus faible concentra-



(a)



(b)

[ASTM]

Affinement Rietveld:

$$R_B (\%) = 16.4$$

$$R_{wp} (\%) = 21.8$$

$$R_{exp} (\%) = 9.8$$

$$\chi^2 = 2.21$$

Affinement OD:

$$R_w (\%) = 20.9$$

$$R_b (\%) = 20.1$$

$$F^2 = 2.0mrd^2$$

$$ODF_{max} = 33.4mrd$$

[ASTM]/2

Affinement Rietveld:

$$R_B (\%) = 11.7$$

$$R_{wp} (\%) = 15.2$$

$$R_{exp} (\%) = 9.8$$

$$\chi^2 = 1.57$$

Affinement OD:

$$R_w (\%) = 20.9$$

$$R_b (\%) = 20.1$$

$$F^2 = 1.09mrd^2$$

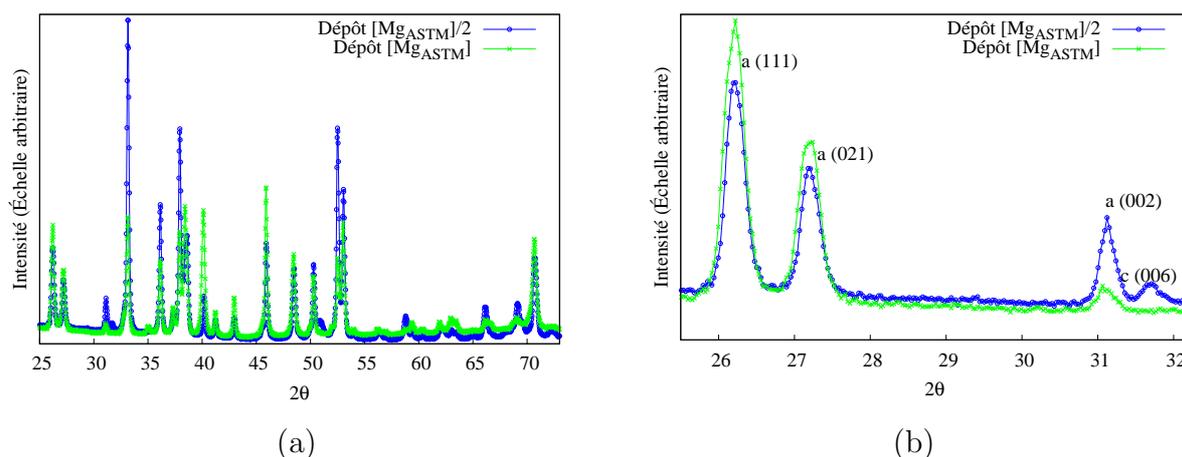
$$ODF_{max} = 6.8mrd$$

**Fig. 4.3:** Diagrammes de diffraction de rayons X pour des électrolytes suivant la norme *ASTM* (a) et pour une concentration deux fois plus faible (b). On remarque l'absence de vaterite dans le dépôt réalisé.

tion en magnésium mais les pics de diffraction correspondant à la calcite, se superposant avec certains pics d'aragonite, ne sont pas assez intenses pour pouvoir en tenir compte de façon quantitative dans l'affinement Rietveld. L'affinement nous donne des valeurs très faibles ( 1.1(1)% dans le cas [ASTM]/2 et 0.4(2)% dans le cas [ASTM]). Ces valeurs sont beaucoup trop faibles pour que l'affinement soit réaliste car le seul pic de diffraction ne se superposant pas à ceux de l'aragonite est celui du plan (006), apparaissant pour  $31.4^\circ$  (Fig. 4.4a).

Cependant, un zoom du diagramme sur la zone du pic (006) de la calcite (Fig. 4.4b) permet de mettre en évidence la diminution de celle-ci, quand la concentration de magnésium augmente.

On peut supposer que l'augmentation de [Mg] dans l'électrolyte, va modifier la croissance en incluant des ions  $Mg^{2+}$  dans la structure cristalline de l'aragonite.



**Fig. 4.4:** Diagrammes de diffraction de deux concentrations normées:  $[ASTM]/2$  et  $[ASTM]$  (a). Un agrandissement a été effectué afin de pouvoir voir certains pics de diffraction. On remarque dans le cas d'une faible concentration l'apparition du pic (006) de la calcite.

Paramètres de l'aragonite (Å)	synthétique	$[Mg] = ASTM/2$	$[Mg] = ASTM$
a	4.9614	4.9673(6)	4.9596(2)
b	7.9671	7.9826(1)	7.9659(4)
c	5.7404	5.7467(5)	5.7431(2)

**Tab. 4.1:** Paramètres de maille affinés de l'aragonite.

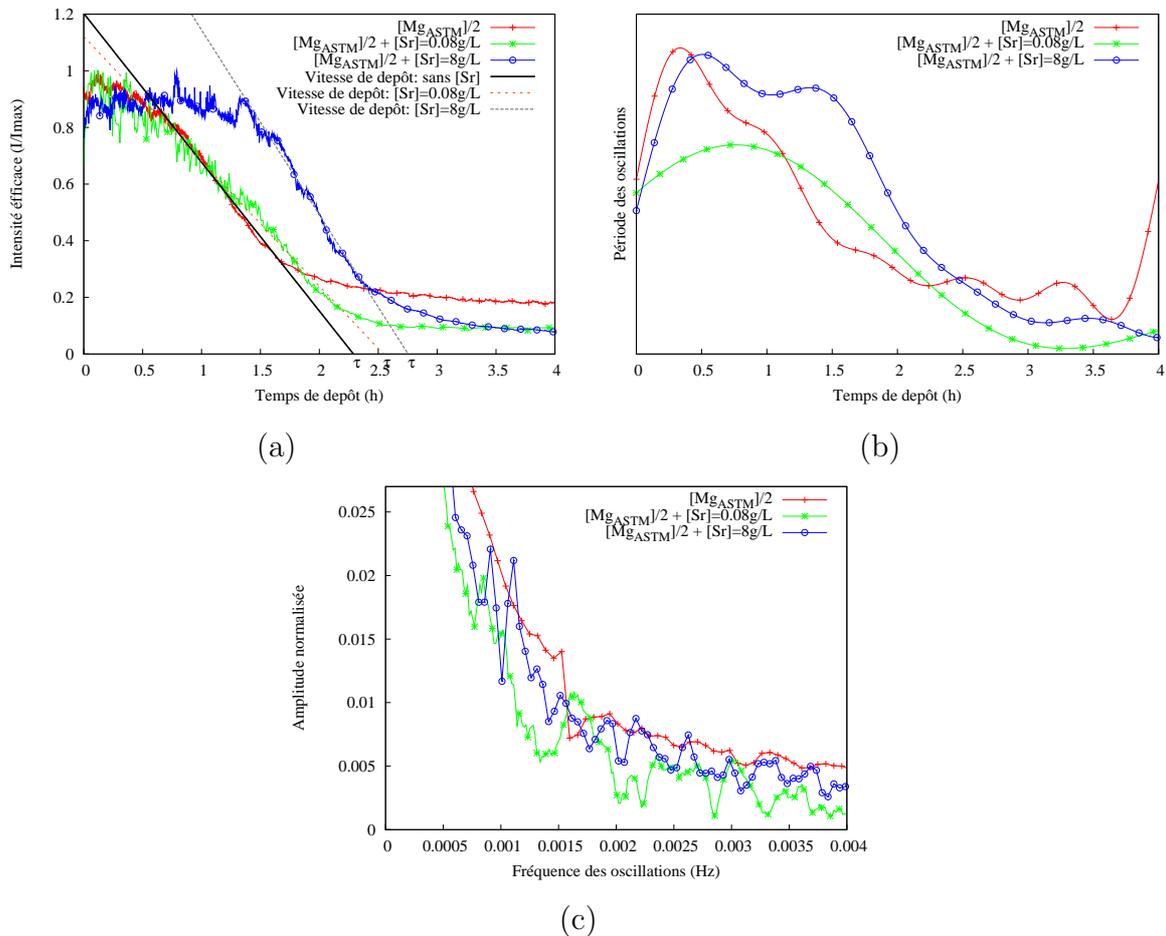
Les affinements réalisés (Tab. 4.1) montrent une réduction des paramètres de maille de l'aragonite avec  $[Mg]$ . Les mailles ont donc tendance à diminuer avec l'ajout de magnésium. Une substitution du calcium par des ions  $Mg^{2+}$  ( $r_{Ca^{2+}} = 99pm$ ,  $r_{Mg^{2+}} = 72pm$ ) pendant la croissance est donc plausible.

Souhaitant obtenir un dépôt purement aragonitique, nous choisisons donc pour la suite de cette étude, une concentration en magnésium égale à celle correspondant à la norme *ASTM* de l'eau de mer artificielle.

## 4.2.2 Concentration en Strontium

Le strontium est présent en très faible concentration dans la norme *ASTM* de l'eau de mer artificielle ( $SrCl_2 \cdot 6H_2O = 0.00016mol.L^{-1}$ ). Par ailleurs, cet atome est bivalent, comme Ca et Mg, et présente un rayon ionique proche du calcium ( $r_{Ca^{2+}} = 99pm$ ,  $r_{Sr^{2+}} = 112pm$ ). On peut donc supposer qu'il soit possible que le strontium puisse s'intégrer à la maille d'aragonite.

Pour bien différencier l'effet de  $[Sr^{2+}]$ , nous avons considéré trois concentrations de  $Sr^{2+}$  différentes:  $0.0mol.L^{-1}$ ,  $0.00032mol.L^{-1}$  ( $0.08g.L^{-1}$ ) et  $0.032mol.L^{-1}$  ( $8g.L^{-1}$ ). Nous avons utilisé un électrolyte présentant du magnésium en faible concentration ( $[ASTM]/2$ ) pour minimiser les interférences éventuelles en  $Mg$  et  $Sr$ . Les courbes chronoampérométriques montrent une différence sur la phase ascendante de l'intensité en début de dépôt ainsi que sur la vitesse de dépôt (Fig. 4.5a).

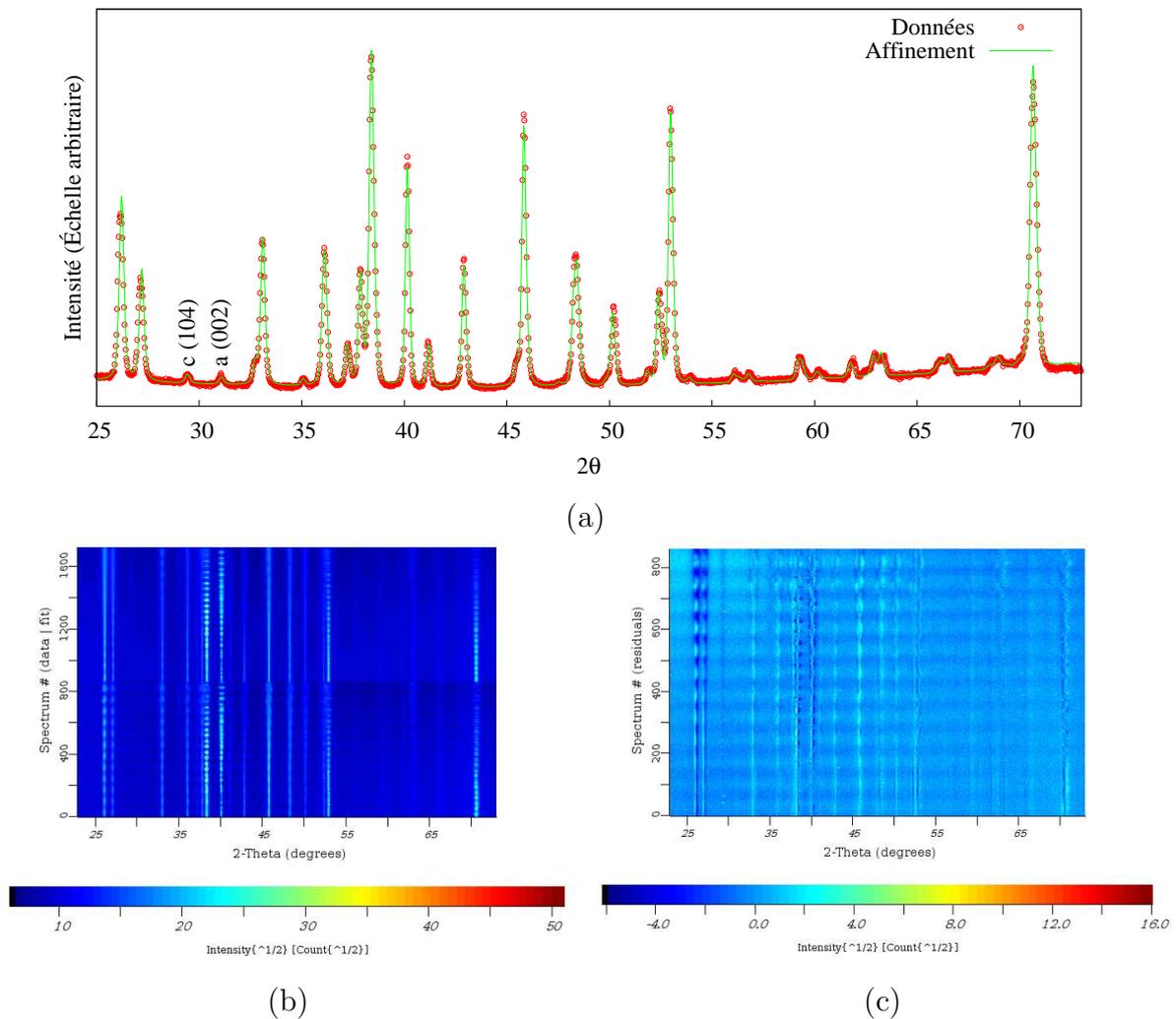


**Fig. 4.5:** Courbes chronoampérométriques correspondant à des concentrations de strontium différentes (a), leurs transformées de Fourier respectives visualisées en période en fonction du temps (b) et en fréquence (c).

Le strontium a tendance à créer une couche d'interface, qui sera éliminée en début de dépôt, et ainsi à retarder le dépôt de carbonate de calcium à la surface de l'électrode de travail. En effet, les pentes des courbes chronoampérométriques sont sensiblement les mêmes, comparées à un dépôt réalisé avec une faible concentration de magnésium, mais sont décalées d'une demi heure environ lorsque  $[Sr^{2+}]$  augmente. Les périodes des oscillations sont quasiment identiques (environ  $20min$  et  $11min$  respectivement  $0,0008Hz$

et  $0.0015Hz$ ) (Fig. 4.5c), quelle que soit la concentration de  $Sr^{2+}$ , et ne présentent que peu de variations dans le temps (Fig. 4.5b) par rapport à un dépôt réalisé sans Sr. Le strontium ne semble donc pas modifier l'énergie de liaison entre la surface de l'électrode et le carbonate de calcium, entraînant ainsi une absence de modification du mode de croissance.

Par diffraction des rayons X, on ne peut pas mettre en évidence la présence de carbonate de strontium cristallisé dans le dépôt. En revanche, la présence de calcite et d'aragonite est toujours détectée (Fig. 4.6).



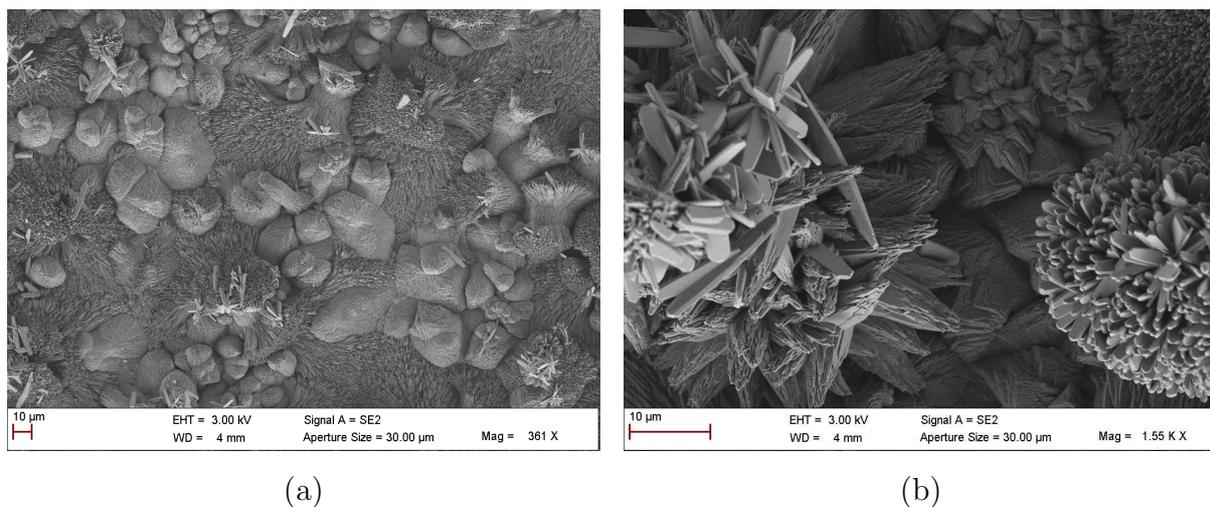
**Fig. 4.6:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'une surface réalisée avec une concentration élevée ( $8g.L^{-1}$ ) de strontium dans l'électrolyte. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) validant le modèle. c) Diagramme de différences. On remarque l'absence de pics dûs à  $SrCO_3$ .

On remarque la présence du pic (104) de la calcite, seul pic distinguable (les autres étant, ici, confondus avec les pics de l'aragonite). L'affinement nous donne une fraction volumique de calcite d'environ 2.0(2)%. La diffraction des rayons X ne permet pas non plus la détection de cristaux de chlorure de strontium ni d'hydroxyde de strontium. Par ailleurs, on remarque une faible variation des paramètres de maille de l'aragonite (Tab. 4.2).

Paramètres de l'aragonite (Å)	synthétique	dépôt avec Sr ( $8g.L^{-1}$ )
a	4.9614	4.9630(2)
b	7.9671	7.9750(4)
c	5.7404	5.7512(2)

**Tab. 4.2:** Paramètres de maille affinés de l'aragonite.

Ces valeurs sont trop faibles pour conclure que le strontium s'intègre dans la structure cristalline de l'aragonite. Le strontium semble juste influencer sur la cinétique de dépôt du carbonate de calcium.



**Fig. 4.7:** Images *MEB* de la surface d'un dépôt réalisé avec une concentration de  $8g.L^{-1}$  à deux grossissements différents (a,b). Les cristaux de strontium se distinguent aisément car ils sont très différents en forme, des cristaux de carbonate de calcium.

La surface (Fig. 4.7) présente différentes formes de cristaux. Connaissant les formes cristallines classiques de l'aragonite et de la calcite, nous pouvons supposer que les choux-fleurs signent la présence d'aragonite et les boules celle de la calcite. En revanche, les cristaux agglomérés en plaquettes, visibles à plus fort grossissement (b), ne correspondent

---

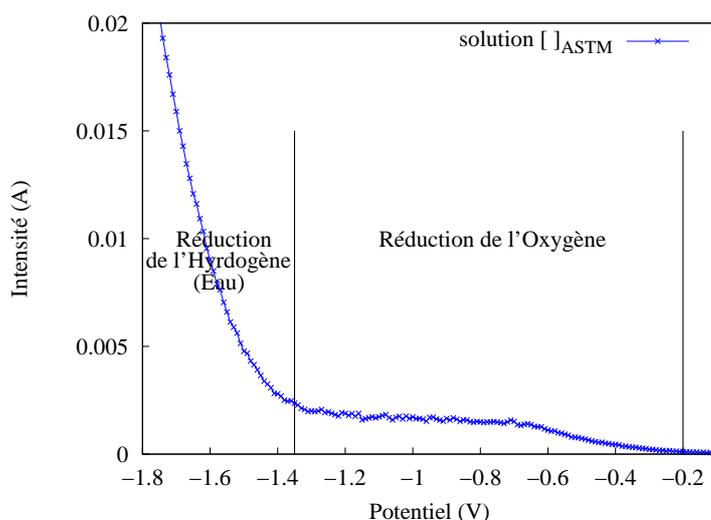
pas à des formes connues de  $CaCO_3$ . Une analyse EDS montre une quantité de  $Sr$  dans ces cristaux, correspondant à une composition de  $SrCO_3$ . A la vue de l'image MEB à faible grossissement (Fig. 4.7a), il est toutefois possible de conclure à une très faible concentration de composés de strontium à la surface.

Cependant, les résultats n'allant pas dans le sens d'un dépôt purement aragonitique, nous n'utiliserons pas de strontium dans l'électrolyte par la suite.

---

### 4.3 Influence du potentiel

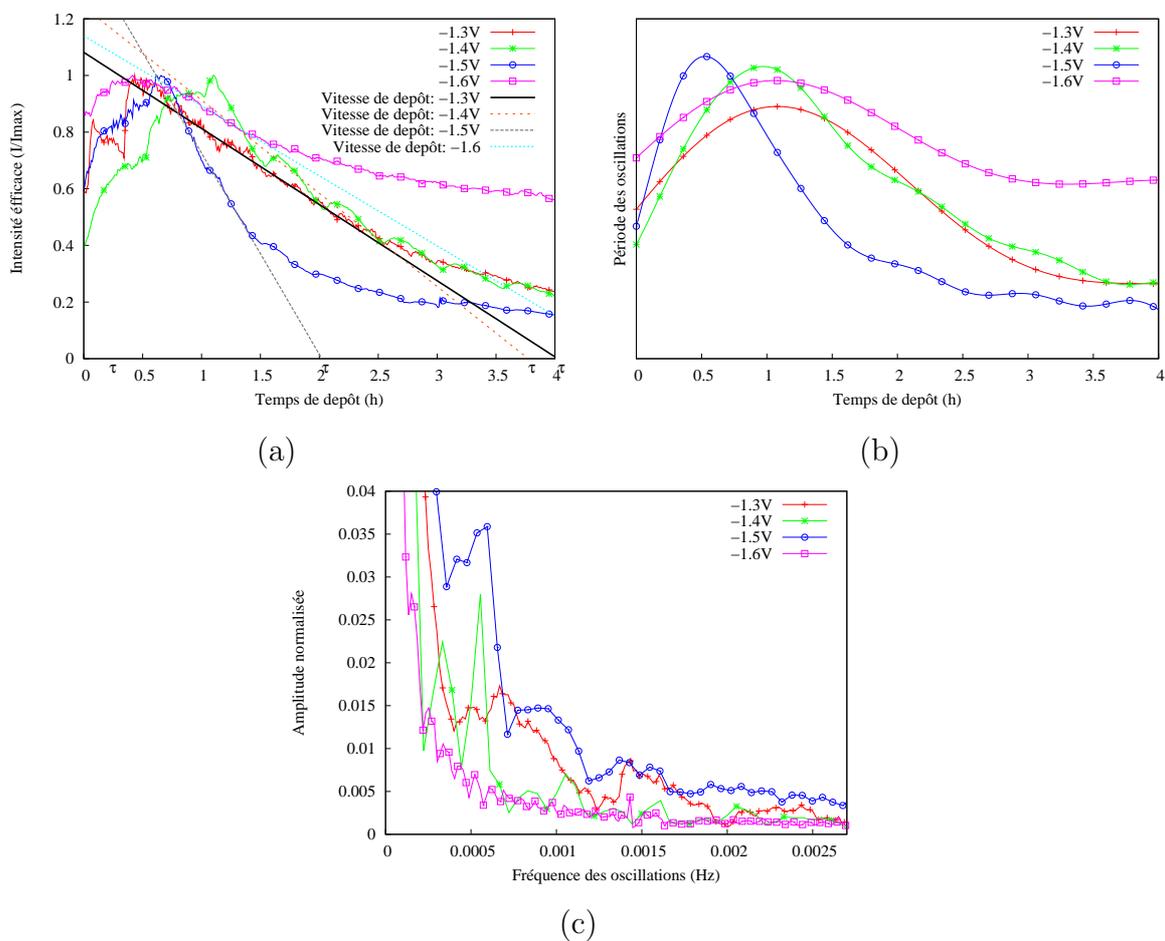
Le potentiel appliqué détermine la porosité du dépôt. En effet, le dégagement d'hydrogène à la surface dû au potentiel trop négatif appliqué pénalise l'application qui, rappelons-le, devrait permettre de recouvrir de manière homogène une pièce plus ou moins complexe de titane par voie électrochimique. Une courbe intensité-potentiel pour la solution d'eau de mer artificielle permet de mieux visualiser la zone de réduction de l'eau (Fig. 4.8).



**Fig. 4.8:** Courbe intensité-potentiel d'un électrolyte d'eau de mer artificielle à laquelle les sels  $MgCl_2, 6H_2O$  et  $CaCl_2, 2H_2O$  ont été retirés.

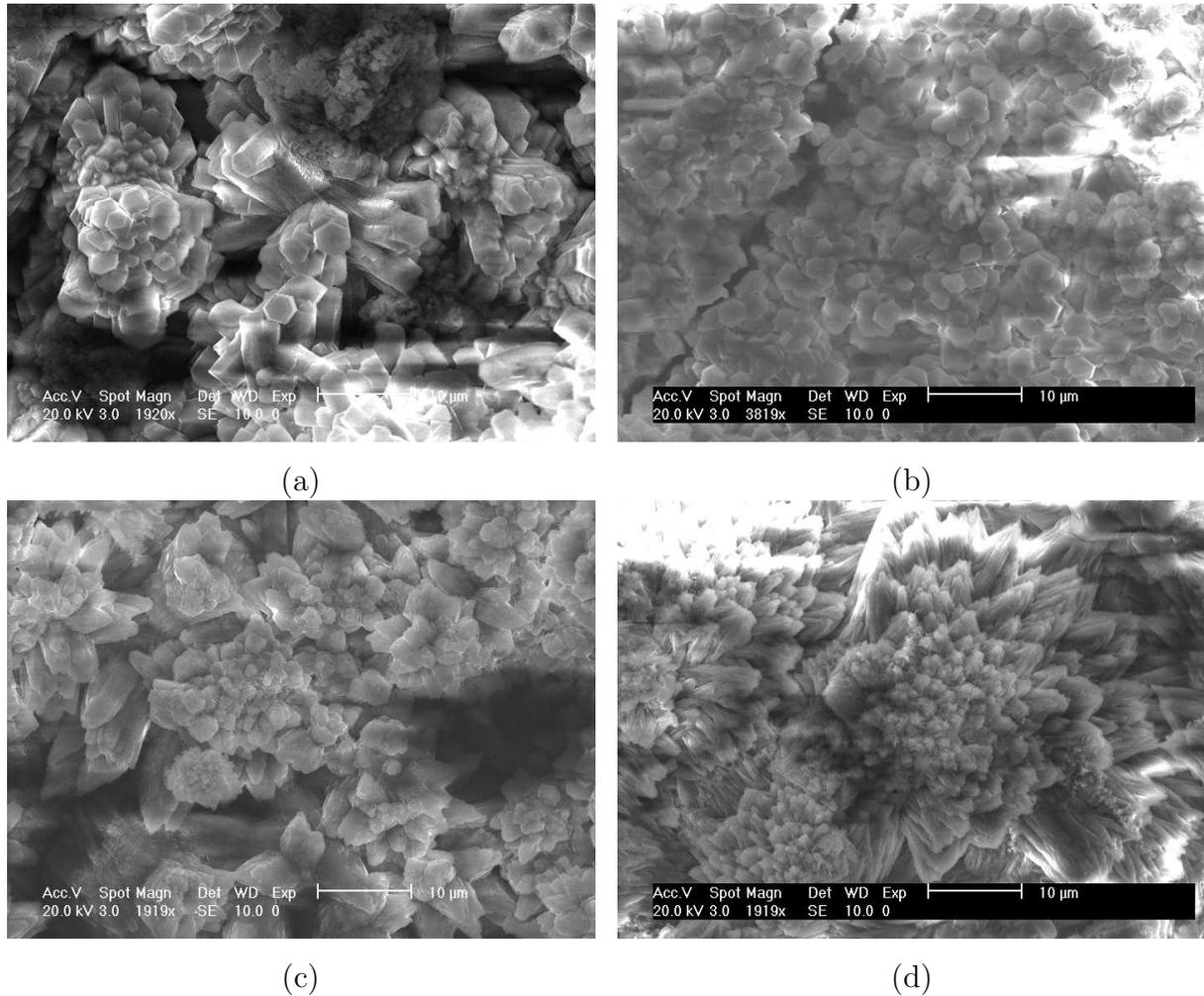
La zone de réduction de l'eau s'étend de potentiels appliqués très négatifs à environ  $-1.35V$ . La zone de réduction de l'oxygène, palier sans variation d'intensité du courant cathodique, qui s'étend de  $-1.35V$  à  $-0.85V$ , est optimale pour générer les réactions chimiques entraînant un dépôt de carbonate de calcium. Nous allons nous concentrer sur une zone à la limite entre les domaines de réduction de l'eau et de l'oxygène. Les courbes chronoampérométriques, correspondant à différents potentiels appliqués permettent d'explorer cette frontière (Fig. 4.9a).

Le dépôt présentant la pente décroissante et la vitesse les plus importantes est obtenu pour  $-1.5V$ . Par ailleurs, l'intensité mesurée au bout de quatre heures est la plus faible pour  $-1.5V$  signe d'une surface plus fortement bloquée. Remarquons que le potentiel appliqué de  $-1.4V$  atteint un maximum le plus tard et présente une forme sensiblement proche de  $-1.5V$ . Il est possible de repérer une différence de variation des oscillations dans le temps (Fig. 4.9b) entre  $-1.4V$ ,  $-1.5V$  et  $-1.3V$ ,  $-1.6V$ , ainsi que les périodes res-



**Fig. 4.9:** Courbes chronoampérométriques pour quatre potentiels différents répartis autour de la zone charnière entre les domaines de réduction de l' $H_2O$  et de l' $O_2$  (a), leurs transformées de Fourier respectives visualisées en période en fonction du temps (b) et en fréquence (c).

pectives correspondantes (Fig. 4.9c). La période commune à tous les potentiels appliqués est d'environ  $20min$  hormis  $-1.6V$  pour lequel aucune périodicité nette est relevée. Il est toutefois possible de relever, pour les potentiels  $-1.3V$  et  $-1.5V$ , une période d'oscillation d'environ  $12min$ . L'intensité et ses oscillations mesurées semblent donc se différencier du potentiel  $-1.4V$ , et indiquent donc une différence du mode de croissance des cristaux à la surface de l'électrode.



**Fig. 4.10:** Images MEB de la surface de dépôt pour quatre potentiels appliqués différents:  $-1.3V$  (a),  $-1.4V$  (b),  $-1.5V$  (c) et  $-1.6V$  (d).

Les dépôts présentent tous, au minimum, une légère porosité (Fig. 4.10), mais le potentiel de  $-1.4V$  permet d'obtenir la plus faible. En effet, on remarque des trous importants présents dans toutes les autres couches déposées, en particulier pour des potentiels de  $-1.3V$  et  $-1.5V$ . Un potentiel appliqué de  $-1.6V$  fait croître des choux-fleurs entre lesquels des trous apparaissent (en moins grand nombre).

potentiel	épaisseur (Å)
-1.3V	949(1)
-1.4V	12601(8)
-1.6V	7779(1)

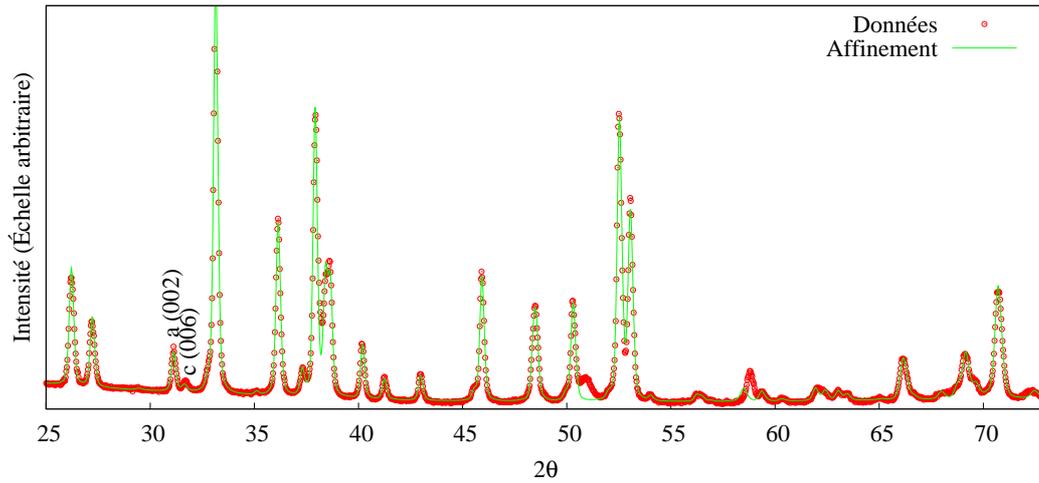
**Tab. 4.3:** Épaisseurs obtenues par affinement Rietveld pour trois potentiels différents. Ces valeurs sont une moyenne de la surface sondée.

D'un point de vue de la porosité (Tab. 4.3), le potentiel  $-1.4V$  semble donc être celui qui forme une couche plus homogène, bien qu'il présente quelques craquelures pouvant être dûes à un léger dégagement d'hydrogène. Par ailleurs, les cristaux ayant crû à la surface semblent également être orientés.

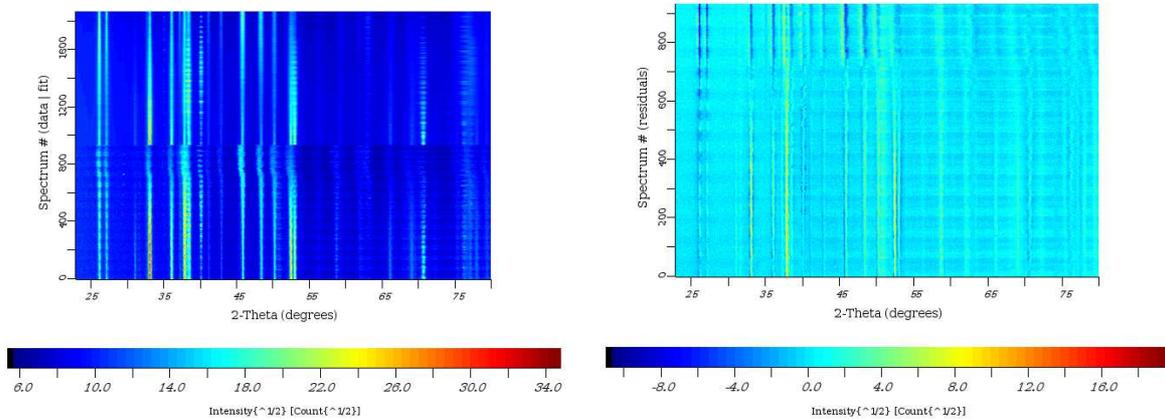
Pour valider le potentiel de  $-1.4V$  il faut aussi que le dépôt soit aragonitique.

L'affinement Rietveld du diagramme de diffraction X obtenu sur un film déposé à ce potentiel (Fig. 4.11) est de qualité raisonnable eût égard aux facteurs de fiabilité obtenus:  $R_B$  (%) = 16.4 et  $R_{wp}$  (%) = 21.8 pour un  $\chi^2 = 2.21$  (film présentant une orientation préférentielle). À la vue de ce diagramme, nous pouvons supposer que le dépôt est principalement aragonitique puisque l'affinement sur les 936 diagrammes nous donne une fraction calcitique d'environ 0.4(2)%.

L'orientation des cristaux d'aragonite dans les dépôts évolue (Fig. 4.12) en fonction du potentiel, ce qui corrobore les hypothèses tirées à partir des images MEB. Le potentiel de  $-1.4V$  induit une texture plus forte des axes  $\vec{c}$  de l'aragonite perpendiculairement au plan de la surface de l'électrode avec un maximum de densité d'orientation de 3.93mrd pour 60% du volume diffractant. Par ailleurs les axes  $\vec{a}$  semblent être répartis aléatoirement dans le plan de l'électrode. Avec un potentiel de  $-1.3V$ , on remarque la répartition plus aléatoire des plans  $\langle 002 \rangle$  des cristaux d'aragonite et un renforcement des plans  $\langle 200 \rangle$  et  $\langle 020 \rangle$  perpendiculairement à la surface. Le renfort en périphérie de la figure de pôles  $\{002\}$  pour ce potentiel indique que les axes  $\vec{c}$  de l'aragonite ont une légère tendance à s'orienter dans le plan du substrat, avec un maximum de densité d'orientation modéré de 1.44mrd (70% de cristallites en volume). La densité d'orientation des axes  $\vec{b}$  est accrûe perpendiculairement au substrat pour ce potentiel (1.88mrd). Celle des axes  $\vec{a}$  étant plus faible, nous pouvons supposer qu'une légère relation d'orientation existe entre les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  de l'aragonite pour un potentiel de  $-1.3V$ . Cette texture peut être interprétée comme une tendance à la croissance dans le plan des bâtonnets de section pseudo-hexagonale contrairement au cas du potentiel de  $-1.4V$  pour lequel ces formes



(a)



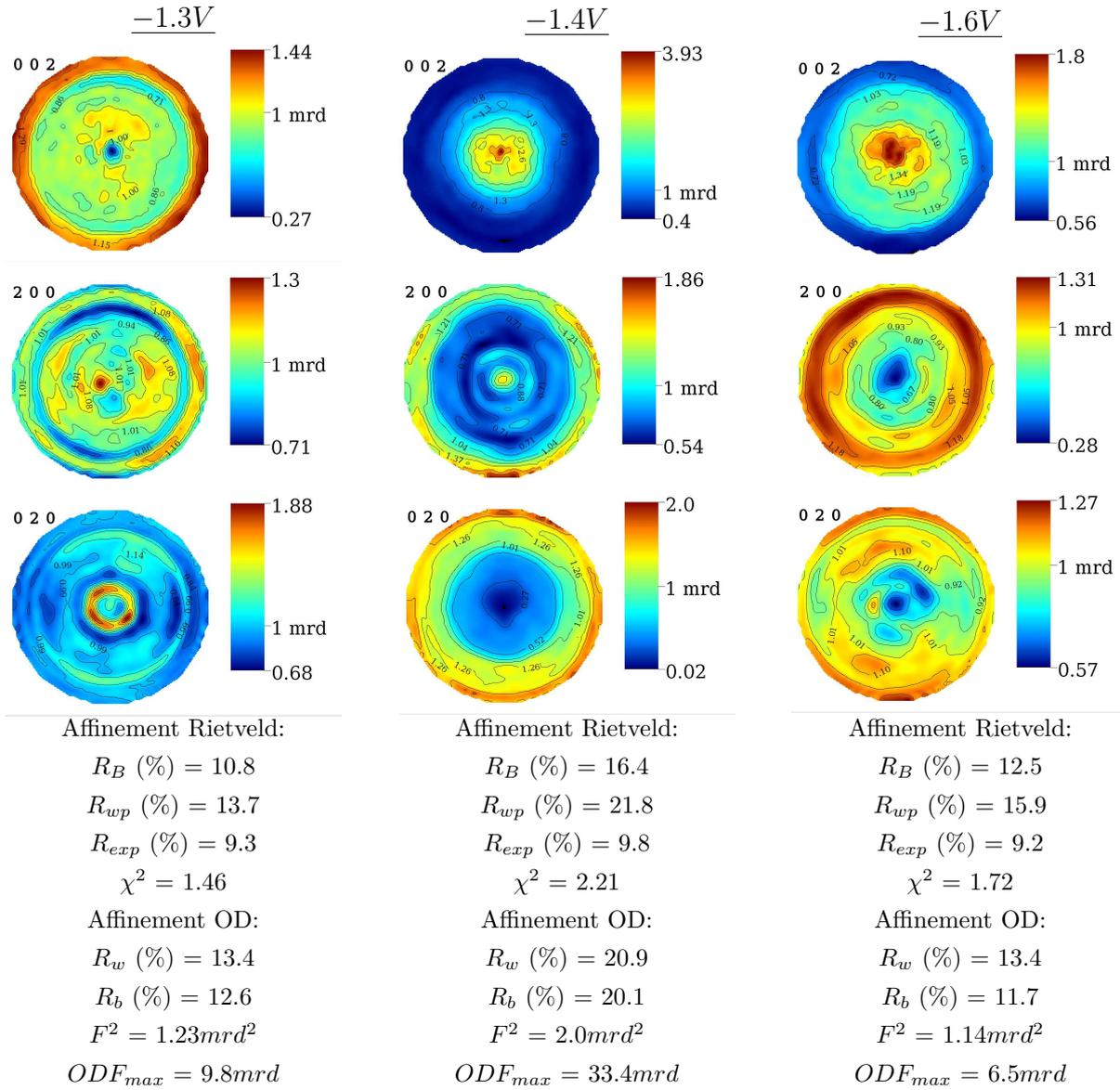
(b)

(c)

**Fig. 4.11:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'une surface réalisée avec un potentiel de  $-1.4V$ . b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) montrent la validité du modèle. c) Diagramme de différences.

crystallines croient perpendiculairement à la surface. En revanche, pour un potentiel appartenant au domaine de réduction de l'oxygène,  $-1.6V$ , le dégagement d'hydrogène à la surface provoque une croissance plus désordonnée. Les axes  $\vec{c}$  de l'aragonite restent perpendiculaires au substrat avec une densité d'orientation, ici aussi, modérée de 1.8mrd pour 40% du volume sondé. En revanche les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont sensiblement répartis de manière équivalente (1.31mrd et 1.27mrd) sans orientation préférentielle notable. Ceci peut être relié à la structure en choux-fleurs visualisée en MEB.

Compte tenu de ces résultats, le potentiel appliqué de  $-1.4V$  semble être le plus adapté pour atteindre le but que nous nous sommes fixés.



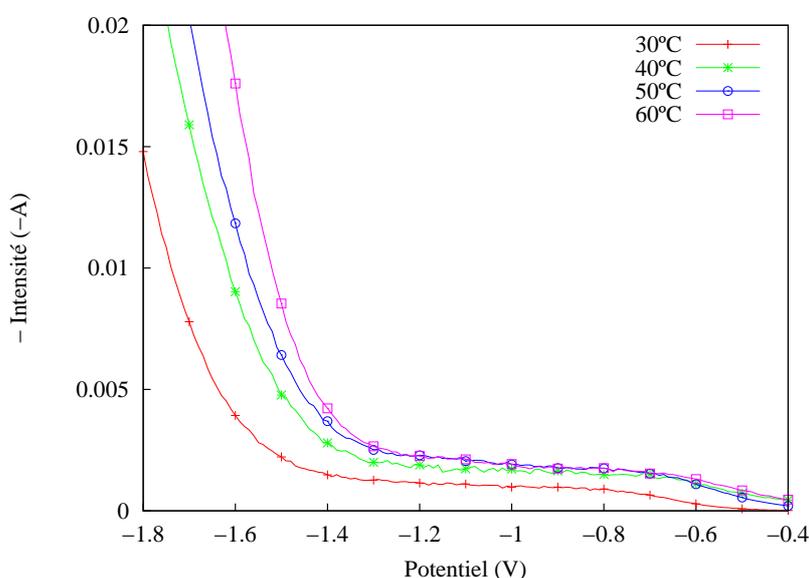
**Fig. 4.12:** Figures de pôles {002}, {200} et {020} de l'aragonite correspondant à une surface réalisée avec différents potentiels appliqués.

---

## 4.4 Influence de la température

La température de l'électrolyte est un des paramètres aisément modifiable du montage électrochimique utilisé. En solution aqueuse, l'augmentation de la température entraîne une forte hausse du coefficient de diffusion du dioxygène (Kunjapur et al. 1987). Par contre, la température influence l'activation de la réaction de réduction de l'eau et induit une production d'ions  $OH^-$  plus importante. Une augmentation de la température entraîne alors une hausse du potentiel de réduction de l'eau.

Les courbes intensité-potential mesurées pour différentes températures permettent d'observer ces effets (Fig. 4.13).

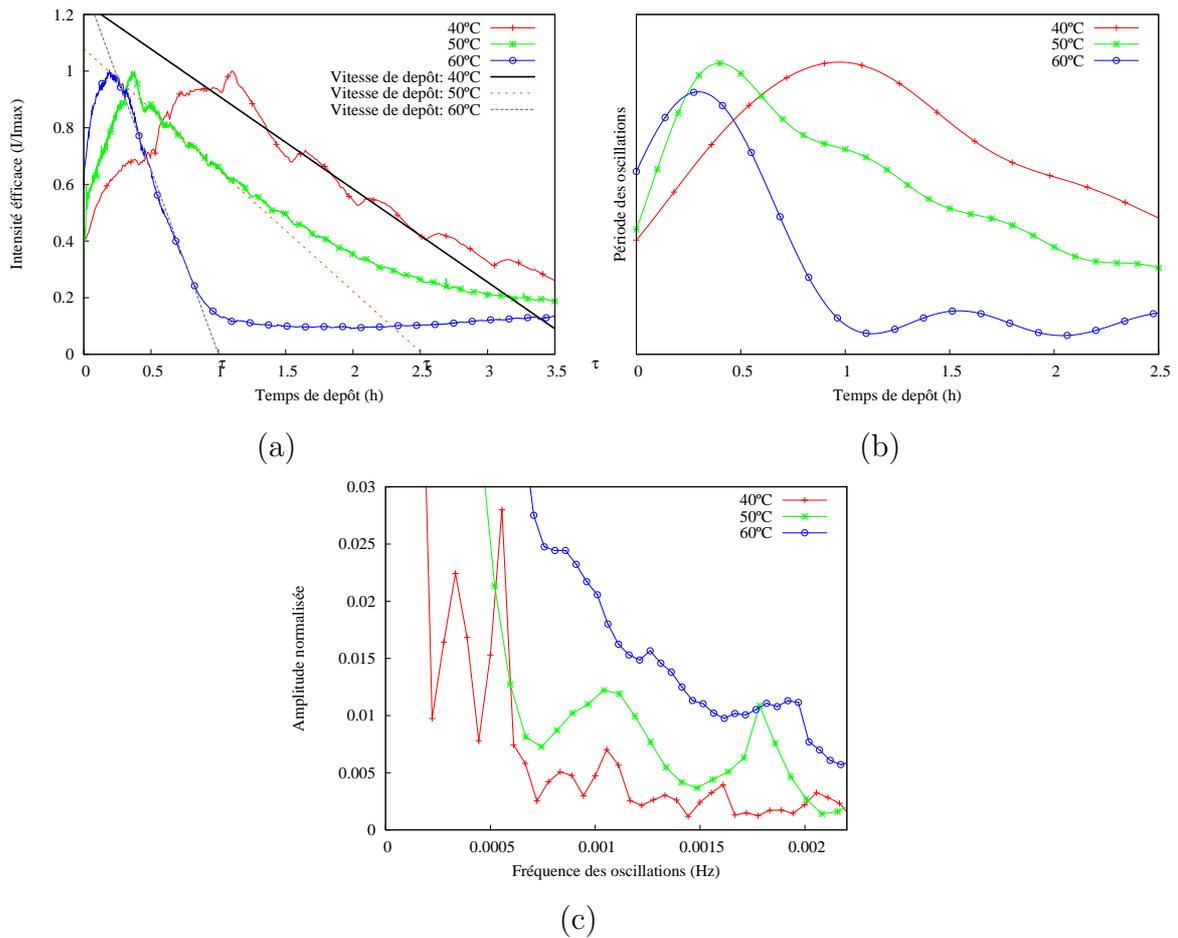


**Fig. 4.13:** Courbes intensité-potential pour différentes températures réalisées avec une faible agitation et  $[Mg]_{ASTM}$ : 30°C, 40°C, 50°C et 60°C.

Le palier typiquement entre  $-1.4V$  et  $-0.8V$ , correspondant à la zone de réduction de l'oxygène, présente une intensité croissante avec la température, quel que soit le potentiel. Une modélisation de cet effet est proposée par l'équation de Nernst (Nernst 1889). Une augmentation de la température va donc avoir pour effet un accroissement de la concentration des ions  $OH^-$  en solution, une augmentation des courants de convection et donc aussi du courant mesuré pour un potentiel donné, ce qui est vérifié par nos mesures.

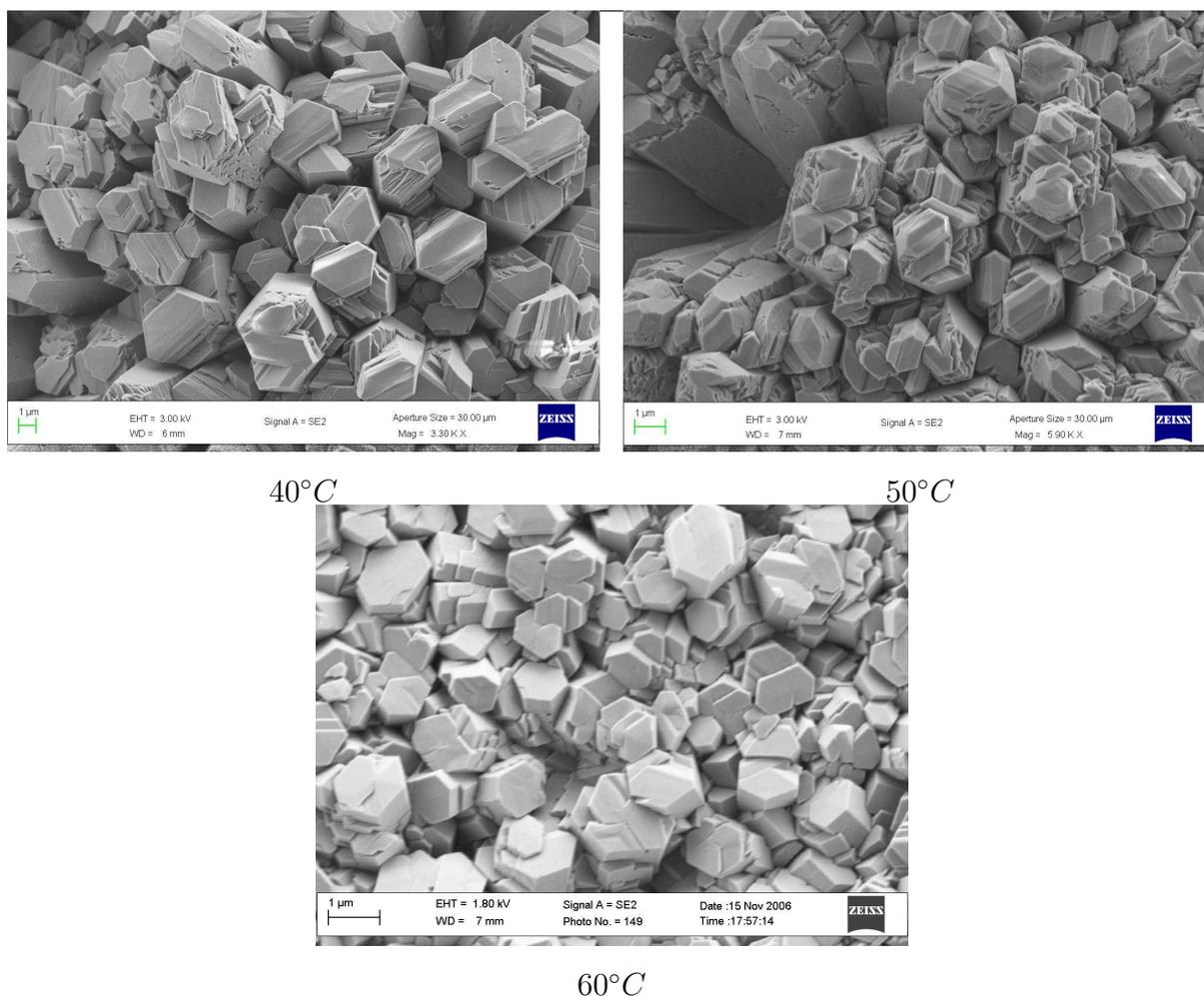
Les courbes chronoampérométriques (Fig. 4.14a) semblent présenter des pentes plus importantes à mesure que la température appliquée augmente.

Les temps caractéristiques ( $\tau$ ) des dépôts diminuent avec la température. A 60°C, il est d'environ 1h, et il augmente jusqu'à 4h pour une température de 40°C. La période



**Fig. 4.14:** Courbes chronoampérométriques pour quatre températures différentes (a), leurs transformées de Fourier respectives visualisées en période en fonction du temps (b) et en fréquence (c).

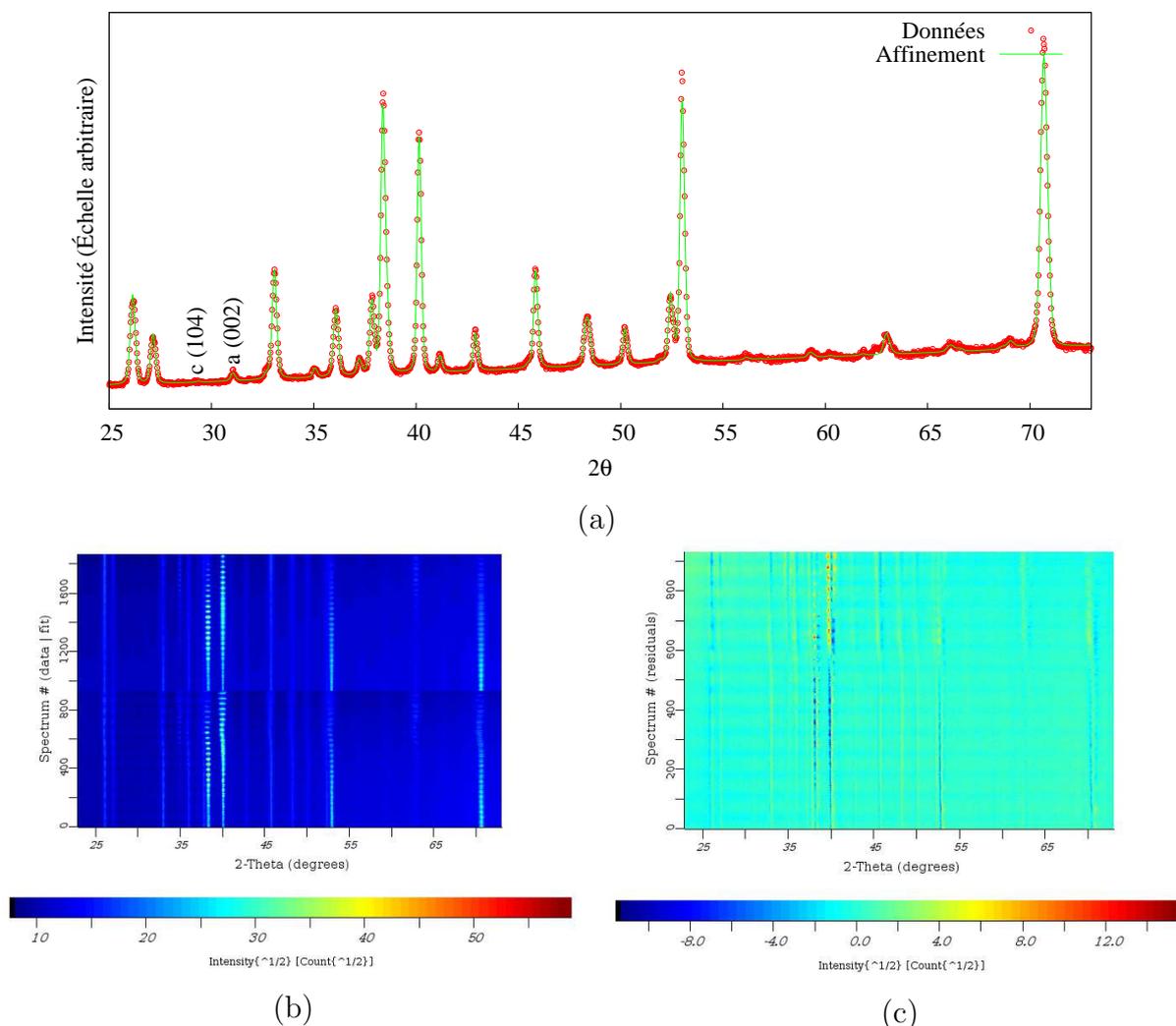
des oscillations (Fig. 4.14b) observées sur les courbes chronoampérométriques apporte une information sur la qualité du dépôt. En effet, les périodes présentent une variation plus importante après le temps caractéristique à mesure que la température augmente. Cette variation en période semble être synonyme de la porosité du dépôt. En effet, l'augmentation de la température va induire un dégagement d' $H_2$  à la surface, ce qui aura pour effet de provoquer des craquelures et un décollement périodique du dépôt lors de la croissance. Par ailleurs, cette périodicité présente une différence importante entre  $40^\circ C$  et les températures plus élevées (Fig. 4.14c) en plus de celle qui leur est commune (environ  $15min$ ). En effet à  $40^\circ C$  la période des oscillations repérée est d'environ  $30min$  alors qu'elle n'est que de  $9min$  pour des températures plus élevées. Ceci vérifie l'augmentation du dégagement d' $H_2$  avec la température.



**Fig. 4.15:** Images MEB correspondant à la surface de l'électrode après dépôt à différentes températures.

On peut remarquer que les cristaux présentent tous une forme pseudo-hexagonale de 40°C à 60°C (Fig. 4.15) qui rappelle la cristallisation de l'aragonite maclée. Les faces pseudo-hexagonales sont plus larges en moyenne à 40° qu'à plus haute température. En revanche, elles apparaissent plus lisses à 60°. Il est difficile d'intuiter les différences d'orientation des prismes hexagonaux à partir de ces images, si elles existent. Il semble néanmoins que l'augmentation de température, ayant opéré un dégagement gazeux d' $H_2$  plus important à la surface de l'électrode de titane, a aussi participé à la réduction de la taille latérale moyenne des prismes. Mais chaque prisme, à une température de 60°, a mieux cristallisé. Il y a donc compétition entre la qualité de la croissance des cristaux d'aragonite et leur taille, cette dernière pouvant être favorisée à plus basse température au détriment de leur qualité.

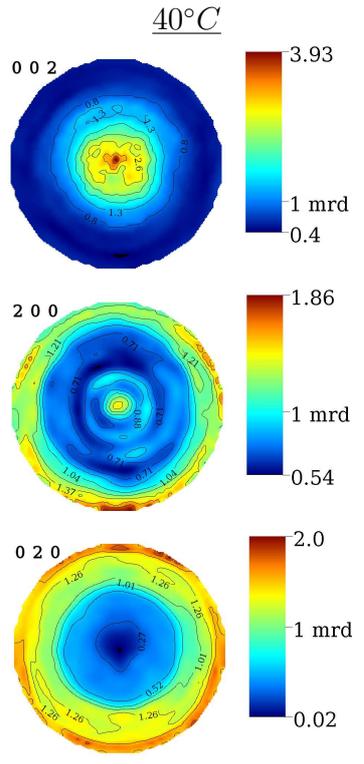
Les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant (Fig. 4.16), nous permettent de conclure à un dépôt purement aragonitique, quelle que soit la température.



**Fig. 4.16:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'une surface réalisée à  $60^\circ\text{C}$ . b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) montrent la validité du modèle. c) Diagramme de différences. Il est possible de repérer le pic correspondant au plan (104) de la calcite. L'affinement Rietveld révèle que la fraction calcitique est de 0.8%.

Les figures de pôles (Fig. 4.17)  $\{002\}$  de l'aragonite pour les dépôts à  $40^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  montrent une décroissance de texture à plus haute température, passant de 3.93mrd à 1.7mrd.

Les figures de pôles  $\{020\}$  sont sensiblement les mêmes quelle que soit la température. Les directions cristallines  $\langle 020 \rangle^*$  semblent réparties aléatoirement dans le plan du



Affinement Rietveld:

$$R_B (\%) = 16.4$$

$$R_{wp} (\%) = 21.8$$

$$R_{exp} (\%) = 9.8$$

$$\chi^2 = 2.21$$

Affinement OD:

$$R_w (\%) = 20.9$$

$$R_b (\%) = 20.1$$

$$F^2 = 2.0mrd^2$$

$$ODF_{max} = 33.4mrd$$

60°C

Affinement Rietveld:

$$R_B (\%) = 10.6$$

$$R_{wp} (\%) = 14.3$$

$$R_{exp} (\%) = 8.1$$

$$\chi^2 = 1.75$$

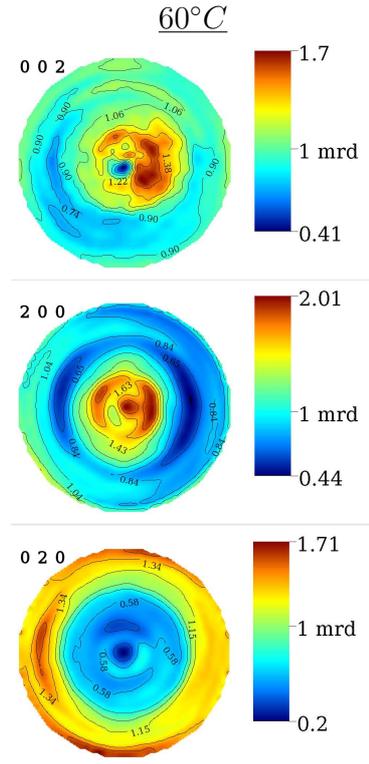
Affinement OD:

$$R_w (\%) = 17.4$$

$$R_b (\%) = 16.3$$

$$F^2 = 1.34mrd^2$$

$$ODF_{max} = 7.8mrd$$



**Fig. 4.17:** Figures de pôles  $\{002\}$ ,  $\{200\}$  et  $\{020\}$  correspondants à deux températures distinctes: 40°C et 60°C.

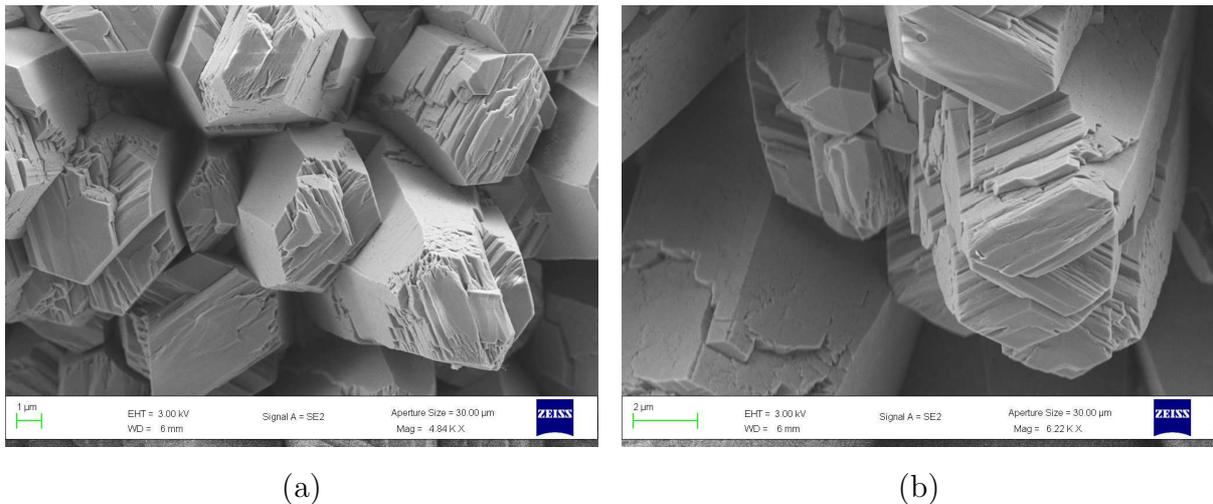
substrat. En revanche, la texture des directions  $\langle 200 \rangle^*$  évoluent différemment en fonction de la température. En effet à 40°C, les directions  $\langle 200 \rangle^*$  sont orientées (45% des cristallites en volume) dans le plan de la surface de dépôt, alors qu'à 60°C elles semblent plus orientées (56% des cristallites en volume) perpendiculairement à la surface, présentant respectivement un maximum d'orientation de 3.93mrd ( $F^2 = 2.0mrd^2, ODF_{max} = 33.4$ ) et de 1.7mrd ( $F^2 = 1.34mrd^2, ODF_{max} = 7.8$ ). L'analyse combinée opérée sur ces diagrammes nous permet d'approcher une valeur moyenne de taille de cristaux et d'épaisseur de dépôt (Tab. 4.4) avec une relative précision donnée par les facteurs de fiabilité (Fig. 4.17) pouvant être considérés comme bons.

Le dépôt semble devenir plus poreux, puisque moins épais en moyenne, avec l'augmentation de la température, et les domaines diffractant diminuent aussi en taille. Les cristallites se désorientent dans le plan du substrat à mesure de la montée en température pendant l'application du potentiel électrochimique. Ainsi, l'information qui peut être tirée des affinements Rietveld corrobore les observations faites en MEB. Dans le cas d'une

	40°C	60°C
Épaisseur	7779(10)	1171(1)
Cristallite	886.1(1)	701(2)

**Tab. 4.4:** Épaisseur et dimension isotrope du domaine cohérent diffractant obtenues par affinement Rietveld (valeurs calculées moyennes données en Å).

température de 40°C, il est possible de dire que l'on retrouve ici aussi une texture dite de fibre.



**Fig. 4.18:** Images MEB de la section pseudo-hexagonale des bâtonnets formant les choux-fleurs d'aragonite. Échantillon déposé à 40°C

À plus fort grossissement (Fig. 4.18), on peut remarquer que les faces des bâtonnets sont presque parfaitement lisses et présentent une rugosité qui augmente à mesure que l'on se rapproche de leur sommet. Dans la région du sommet, on observe que chaque bâtonnet est constitué de couches superposées qui donnent lieu à une rugosité de surface plus importante similaire à des marches de croissance. Les couches diminuent en section à mesure que l'on se rapproche du sommet. Il semble donc que la croissance se fasse par couches qui s'adaptent à celles qui précèdent, car leur taille ne dépasse jamais celle du dessous. De plus, on remarque que l'orientation des "marches" des couches successives alterne d'une couche à l'autre, à raison d'environ 60° de couche en couche. Cette relation angulaire fait penser à la relation de macle (110) de l'aragonite. Aussi, la forme pseudo-hexagonale des bâtonnets pourrait provenir de la croissance alternée des couches liées par maclage.

---

Ce type de croissance ressemble fortement à celui observé dans la croissance naturelle de la nacre. Le diagramme de croissance de Voronoï pourrait s'appliquer aussi dans ce cas car au lieu de placer les zones de croissance sur un plan, elles sont placées sur un axe (l'axe du bâtonnet, l'axe  $\vec{c}$  de l'aragonite). Ce mode de croissance pourrait être utilisé dans la nacre colonnaire que l'on retrouve par exemple dans la couche nacrée de *Haliotis tuberculata tuberculata*, même si dans ce cas les molécules organiques modifient les schémas de croissance.

Les zones cristallines homogènes observables aux sommets des bâtonnets semblent différentes. Dans un cas purement inorganique, il semblerait donc que ces zones ne respectent pas un arrangement général commun. Harry Mutvei (Mutvei 1978) avait repéré différentes organisations cristallines dans les plaquettes pseudo-hexagonales naturelles. La relation qui peut exister entre les axes  $\vec{a}$  de l'aragonite dans le cas d'une nacre en briques n'est ici pas observable. Il est alors tentant d'imaginer que les macromolécules intercrystallines dans les nacres s'intercalent entre les couches des bâtonnets, d'autant plus que l'épaisseur des couches est voisine de celle observée dans les nacres naturelles, créant ainsi les relations d'orientation observables dans la nature.

La température optimale semble donc être  $40^{\circ}C$  pour laquelle les cristaux d'aragonite sont les plus texturés.

---

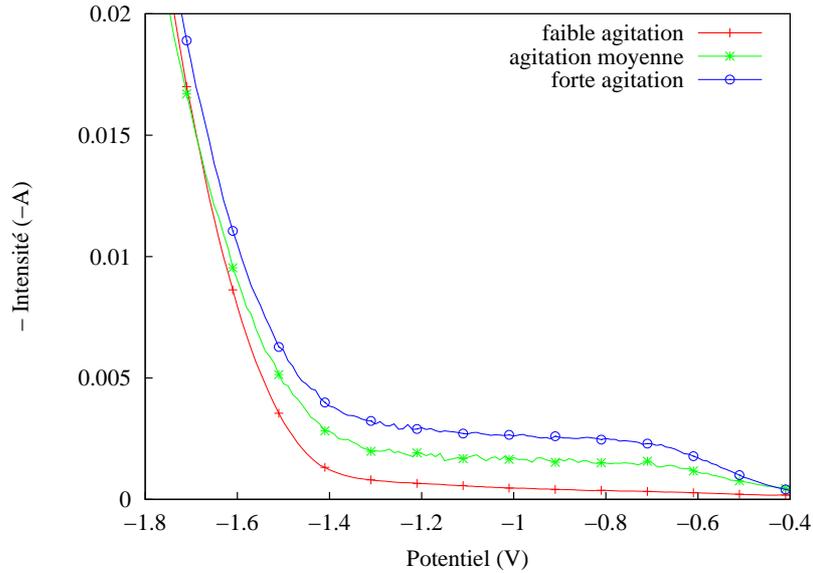
## 4.5 Influence de l'agitation

La principale influence de l'agitation de l'électrolyte, ou de la vitesse d'écoulement, est l'augmentation de l'apport de dioxygène à la surface de l'électrode de travail. Afin de contrôler l'écoulement, nous utilisons un agitateur magnétique qui, bien qu'il soit pas aussi précis qu'une électrode à disque tournant, permet une approche relativement bonne de la vitesse d'écoulement. Dans le cas de notre configuration expérimentale, l'augmentation de l'agitation entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion, ce qui augmente la quantité de dioxygène arrivant à la surface de réaction, générant ainsi plus d'ions  $OH^-$ . Par ailleurs, la réaction de réduction de l'eau produisant aussi des ions  $OH^-$  ne dépend pas du régime hydrodynamique mais uniquement du pH interfacial. Dans les deux cas, une partie de la production d'ions  $OH^-$  est éjectée de l'interface ce qui réduit sensiblement le pH interfacial (Deslouis et al. 1998). Le dépôt de carbonate de calcium étant majoritairement contrôlé par le transport de matière, la cinétique de formation du dépôt est alors très légèrement accélérée par une augmentation de l'agitation pour de faibles régimes (Barchiche 2004). En revanche, à de forts régimes hydrodynamiques, le taux de croissance n'est plus que contrôlé par la cinétique de cristallisation, en raison d'une absence de variation du  $pH$  interfacial à proximité de l'électrode de travail (Deslouis et al. 1997).

Étudions les conséquences d'une variation de l'agitation sur la croissance cristalline du carbonate de calcium dans le cas de notre montage électrochimique. Pour bien faire la différence entre les modes d'agitation, trois ont été choisis: faible agitation (proche d'une absence totale), une agitation moyenne (pour laquelle il n'apparaît pas de défauts de planarité de la surface de l'électrolyte: vaguelettes) et une forte agitation (pour laquelle les électrodes ne bougent pas: surface de travail constante).

Les dépôts seront donc, comme vu précédemment, optimisés pour un potentiel appliqué proche du potentiel limite entre la zone réduction de l'oxygène et celle de l'eau, de  $-1.4V$ . Afin de connaître cette zone limite dans le cas d'agitations différentes, on s'intéresse aux courbes intensité-potentiel correspondantes (Fig. 4.19).

Les trois courbes Intensité-Potentiel présentent la même forme générale. En effet, le palier compris entre environ  $-1.4V$  et  $-0.7V$ , correspondant à la zone de réduction de l'oxygène, semble être le même pour chaque agitation appliquée. Pour des potentiels inférieurs, la réduction de l'eau a lieu et provoque un dégagement d'hydrogène, rendant le dépôt poreux. Ces trois courbes diffèrent essentiellement par la différence d'intensité du courant cathodique dans la zone du palier. Cette différence s'explique par la varia-

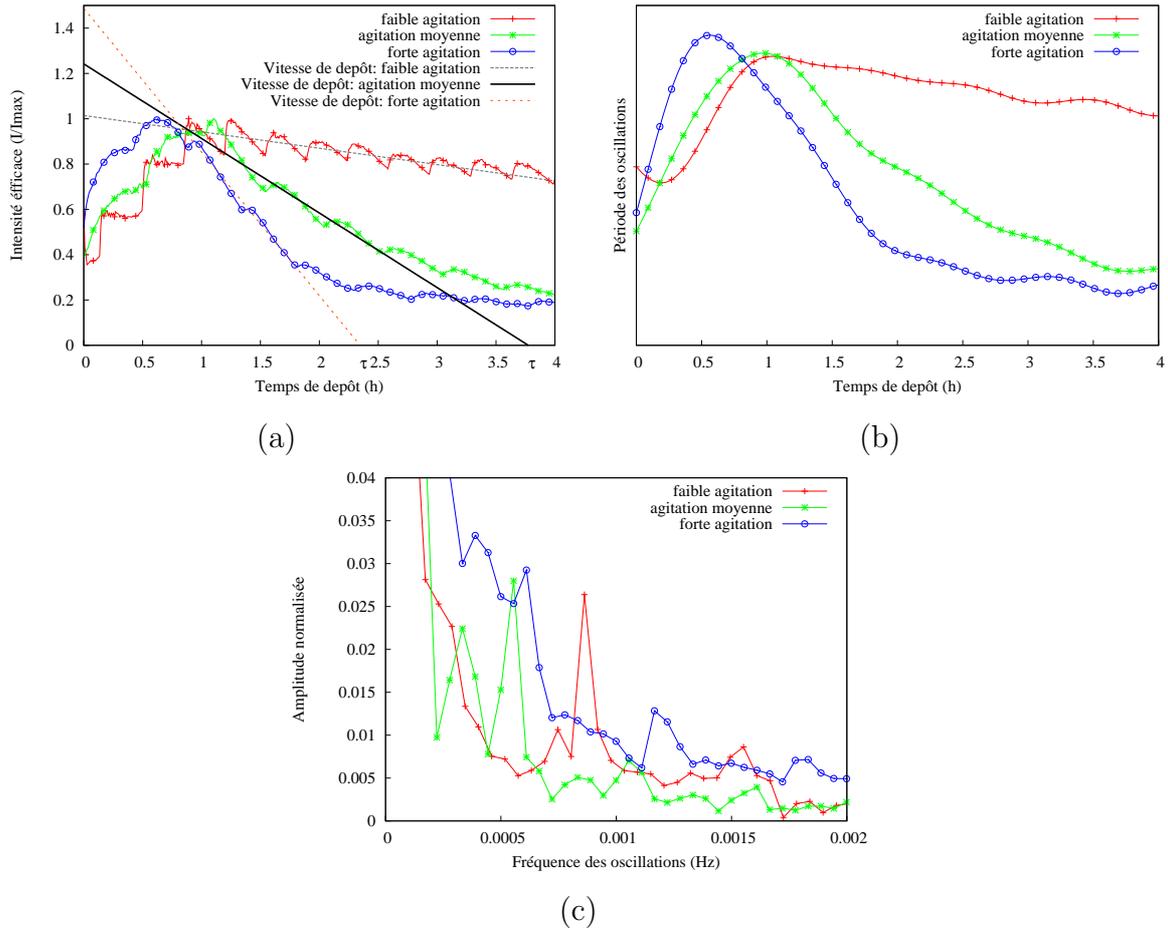


**Fig. 4.19:** Courbes Intensité-Potentiel pour les trois types d'agitation. On remarque la même forme générale des courbes avec une différence d'intensité au niveau du palier de réduction de l'oxygène.

tion de l'apport de dioxygène à la surface de travail. Leur mobilité étant accrue avec l'augmentation de l'agitation, le courant du palier s'en retrouve augmenté.

Cet apport en dioxygène va modifier le dépôt. En effet, les réactions chimiques contrôlant le dépôt vont se trouver limitées uniquement par leur cinétique et non pas par la présence des espèces chimiques à l'interface substrat-électrolyte.

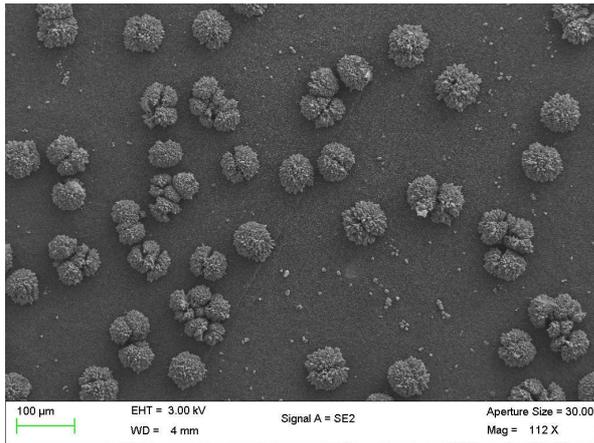
L'observation des trois courbes chronoampérométriques correspondantes (Fig. 4.20) révèle tout d'abord une forme générale commune: en début de dépôt l'intensité mesurée augmente jusqu'à environ 2.5 fois l'intensité initiale, puis décroît. Dans la seconde partie, la décroissance de l'intensité est révélatrice d'un dépôt couvrant puisque l'intensité tend à diminuer jusqu'à atteindre une valeur faible. Les temps de dépôt, ou de blocage de la surface, diminuent avec l'augmentation de l'agitation (près de  $4h$  pour une agitation moyenne et  $2.5h$  pour une forte agitation). On remarque que dans le cas d'une faible agitation le temps de formation du dépôt est très important (la formation du dépôt est très ralentie), d'autant plus que l'intensité finale reste élevée ce qui est révélateur d'une absence de blocage de la surface ou d'une forte porosité du dépôt réalisé. Les périodes des oscillations sont ici encore bien spécifiques à chaque agitation. En effet, les périodes varient dans le temps de manière identique, sauf pour une faible agitation. Dans le cas d'une absence presque totale d'agitation, on remarque que les périodes augmentent mais ne diminuent presque pas au fur et à mesure du dépôt (Fig. 4.20b) en présentant une



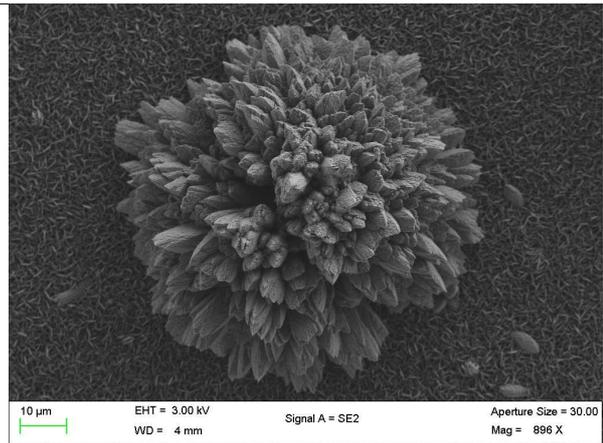
**Fig. 4.20:** Suivi chronoampérométrique des dépôts pour différentes agitations pour un potentiel appliqué de  $-1.4V$  (a), leurs transformées de Fourier respectives visualisées en période en fonction du temps (b) et en fréquence (c).

valeur de  $20min$  environ (Fig. 4.20c). Ces différences notables peuvent s'expliquer par une absence de dépôt car les variations cycliques d'intensité ne varient pas dans le temps, ce qui est révélateur d'un non-recouvrement de la surface. La faible différence des variations en période entre une moyenne et une forte agitation peut s'expliquer par le fait qu'à partir d'une certaine agitation, les réactions de réduction ne sont plus contrôlées par l'apport d'espèces chimiques mais par les réactions elles-mêmes. C'est pourquoi on retrouve une forme générale différente par rapport à l'absence presque totale d'agitation, révélatrice d'un blocage plus rapide. Par ailleurs, les courbes en fréquence (Fig. 4.20c) nous indiquent des périodes d'oscillations quasiment identiques d'environ  $15min$  et  $30min$ .

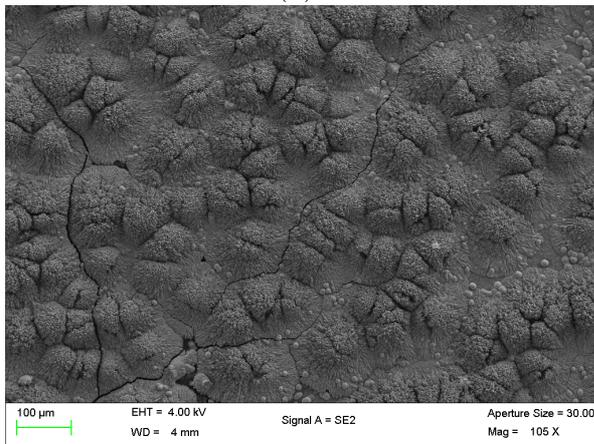
On peut observer l'augmentation de la densité cristalline (Fig. 4.21) à mesure que l'agitation forçit.



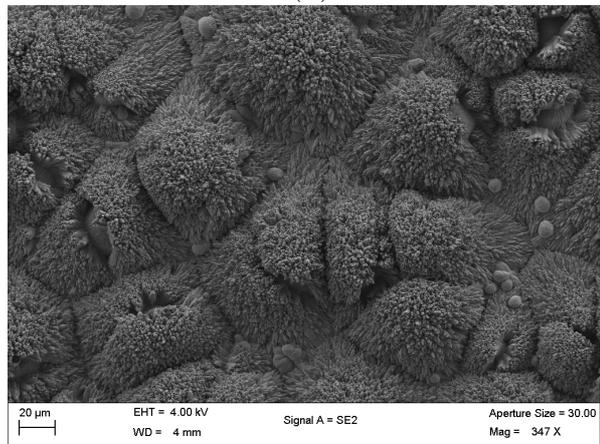
(a)



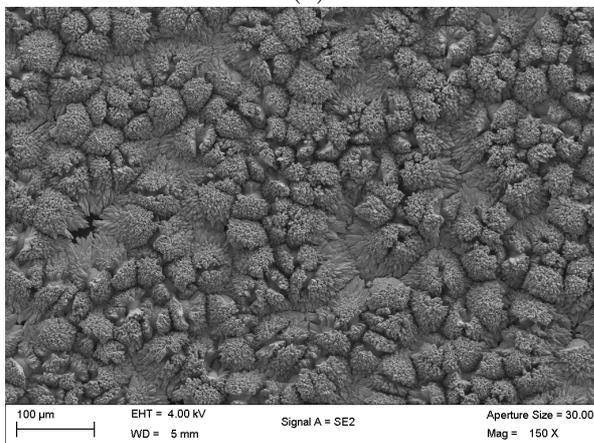
(b)



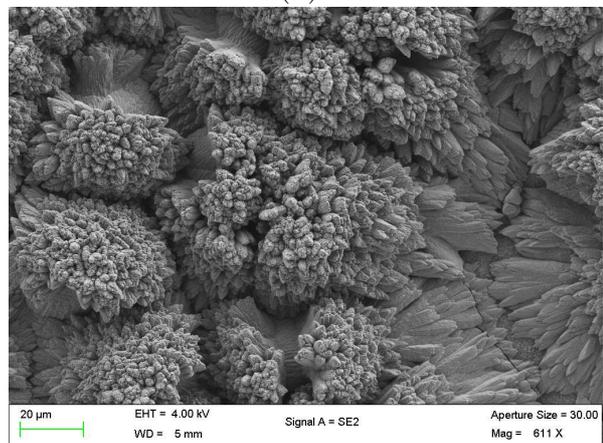
(c)



(d)



(e)

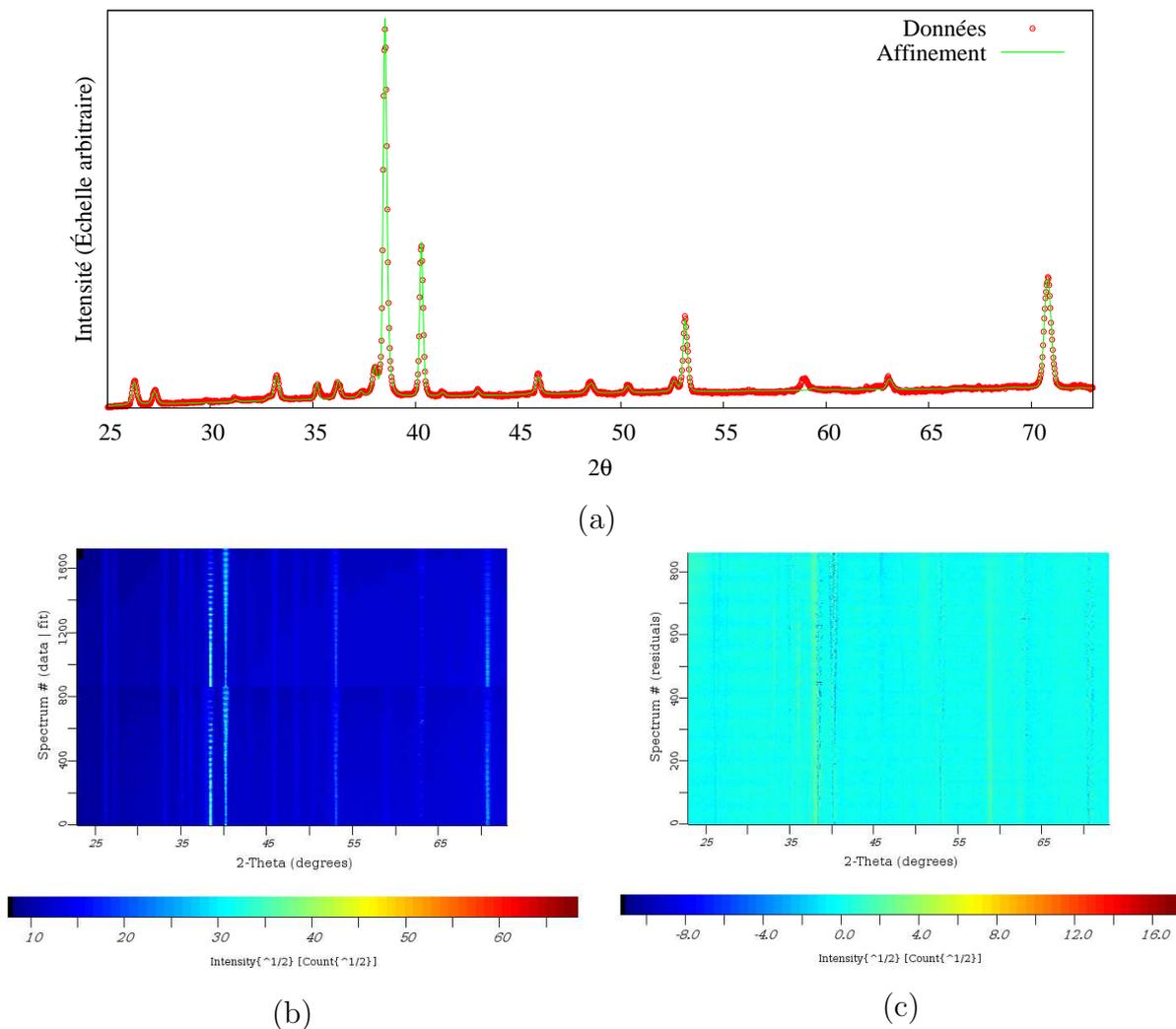


(f)

**Fig. 4.21:** Images MEB de la surface de l'électrode de travail obtenues pour une faible (a,b), une moyenne (c,d) et une forte (e,f) agitation.

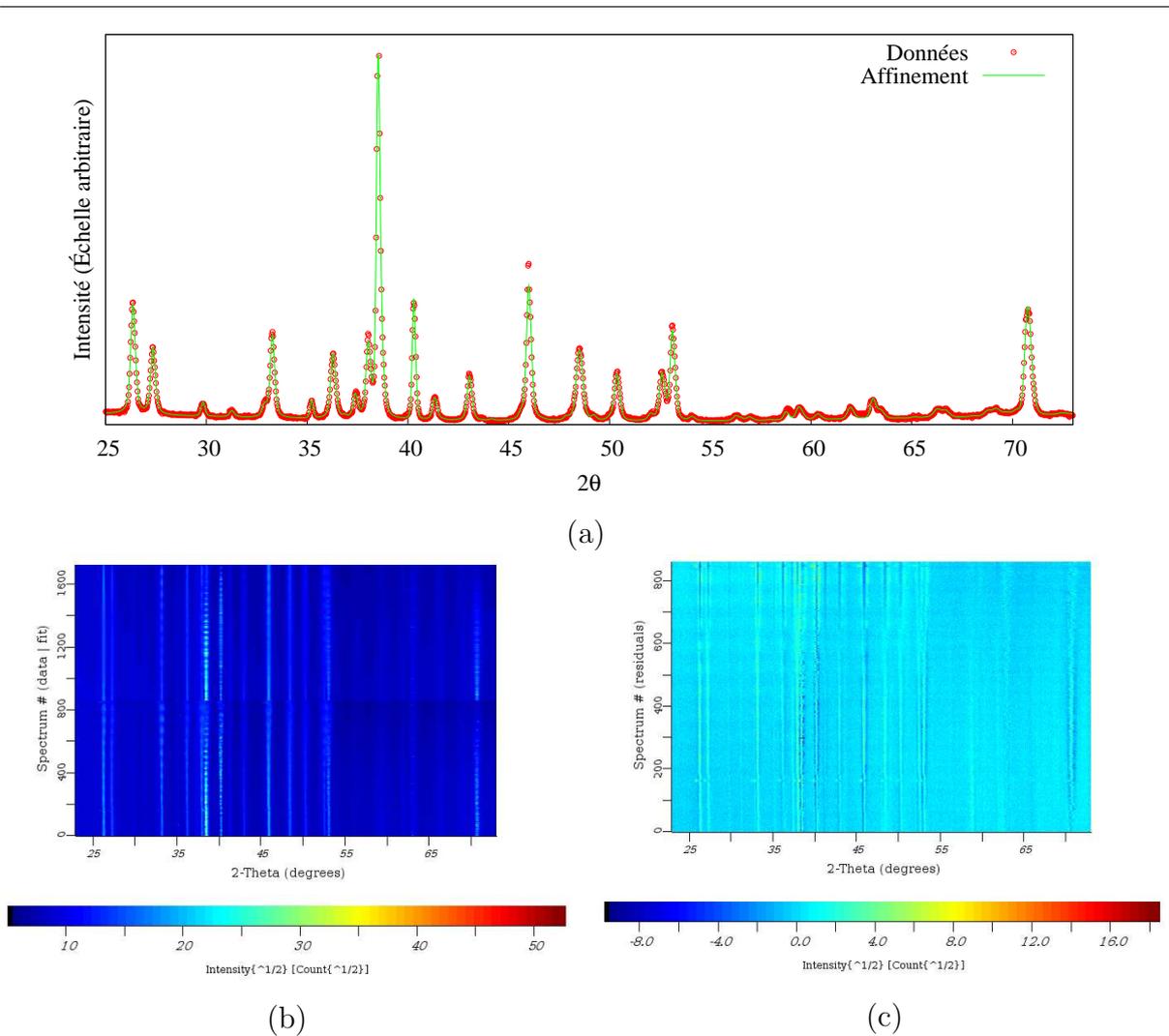
L'observation des images obtenues en MEB nous fait penser que l'agitation permet d'obtenir une couche déposée plus épaisse ainsi qu'un blocage de la surface plus rapide. Les cristaux que l'on observe semblent présenter principalement une forme de choux-fleurs d'environ  $50\mu m$ , et plus secondairement une forme de boule d'environ  $10\mu m$ .

Les diagrammes de diffraction des rayons X (Fig. 4.22, 4.23, 4.24) correspondant à ces trois types d'agitation ne permettent pas d'indexer un des plans de la calcite.



**Fig. 4.22:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'une surface réalisée à une faible agitation. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) permettent de vérifier la validité du modèle. c) Diagramme de différences.

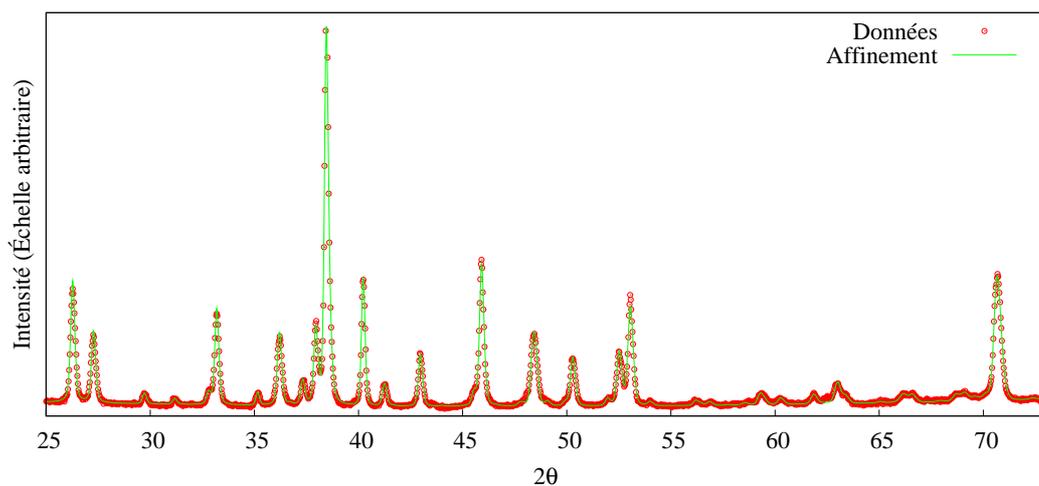
À la vue des diagrammes obtenus par différence entre les données mesurées et calculées (images de droite de Fig. 4.22, 4.23, 4.24), on peut estimer que l'affinement est de bonne



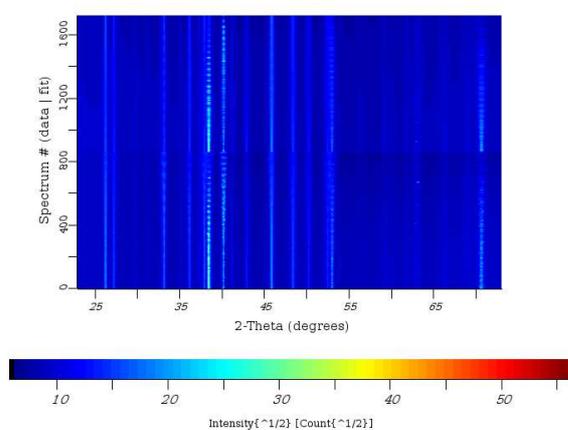
**Fig. 4.23:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'une surface réalisée à une moyenne agitation. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) montrent la validité du modèle. c) Diagramme de différences.

qualité. Ainsi, l'analyse combinée réalisée dans chacun des cas nous donne une fraction aragonitique de plus de 99%, et nous permet d'accéder aux valeurs des cristallites et de l'épaisseur du dépôt dans les trois cas (Tab. 4.5).

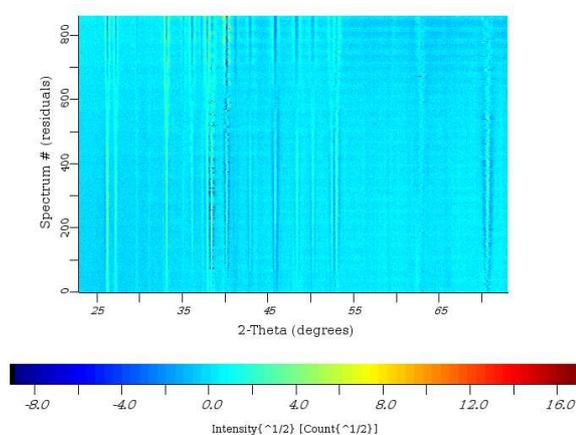
On remarque un épaississement du dépôt à mesure de l'augmentation de l'agitation. Ceci corrobore les observations faites en MEB. Par ailleurs, les cristallites semblent augmenter en taille (cristallite simulée isotrope) avec la diminution de l'agitation. Si on postule que les bâtonnets sont les domaines cohérents pris en compte par l'analyse combinée, il est possible d'expliquer cette variation en taille par le fait que les cristallites aient tendance à être plus perturbés pour les fortes agitations sauf au début de la croissance



(a)



(b)



(c)

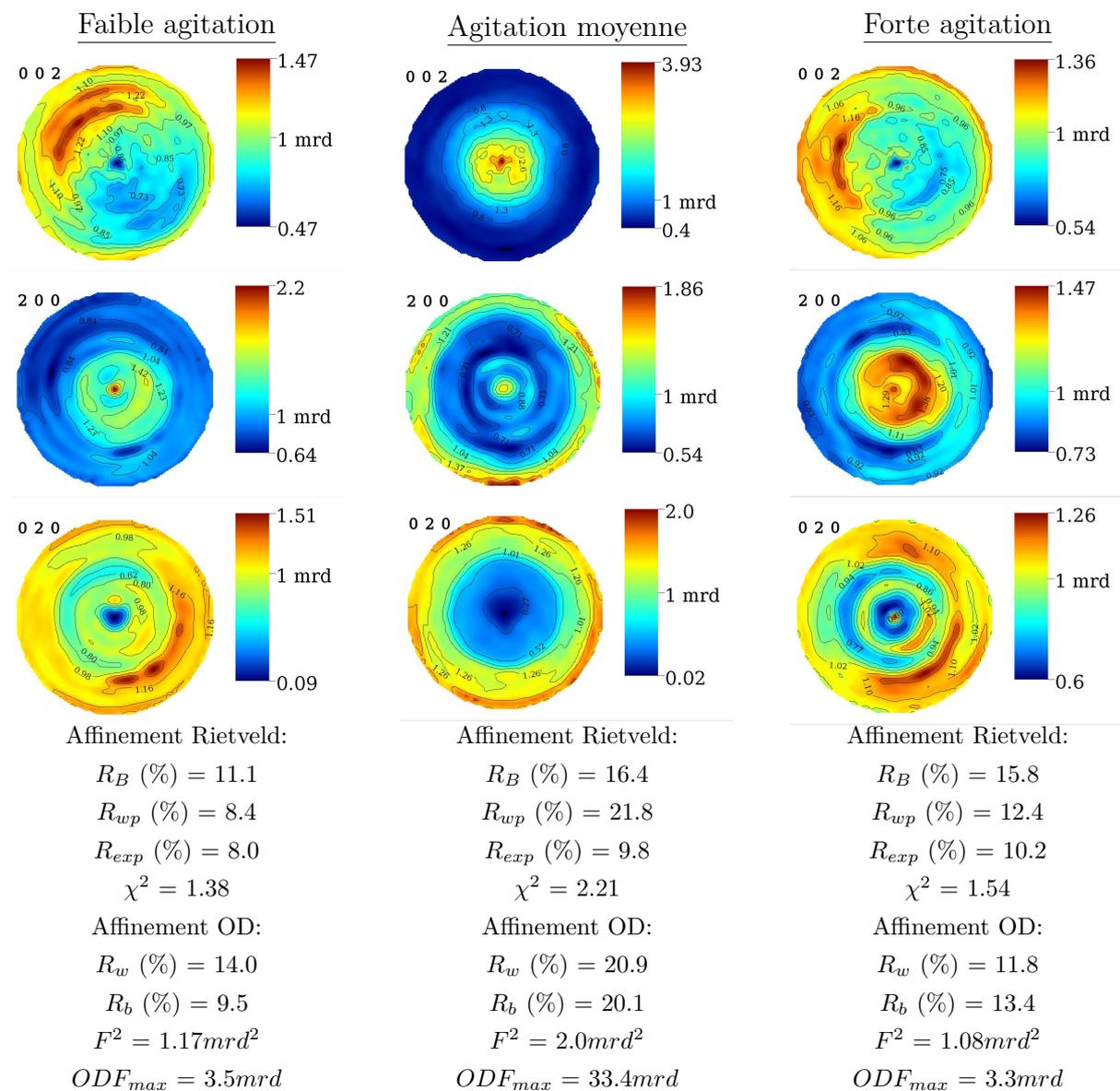
**Fig. 4.24:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'une surface réalisée à une forte agitation. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) valident le modèle. c) Diagramme de différences.

agitation	forte	moyenne	faible
Épaisseur	25102(24)	13438(12)	406(0.6)
Cristallite	703(1)	590(1)	1422(11)

**Tab. 4.5:** Épaisseur et dimension des cristallites obtenus par analyse combinée (valeurs calculées moyennes données en Å).

(Fig. 4.25b) où les bâtonnets sont apparemment bien définis et présentent une taille plus importante.

Les figures de pôles calculées (Fig. 4.25) permettent de mieux se rendre compte de la variation de la texture de l'aragonite en fonction de l'agitation de l'électrolyte durant la phase de dépôt.



**Fig. 4.25:** Figures de pôles {002}, {200} et {020} de l'aragonite correspondant à une surface obtenue pour trois agitations différentes.

On peut voir qu'à moyenne agitation, la figure de pôles {002} montre une forte texture (3.93mrd au maximum pour  $F^2 = 2.0mrd^2$ ) contrairement à une faible et une forte agitation, pour lesquelles les directions  $\langle 002 \rangle^*$  semblent orientées dans le plan avec une faible densité de texture (1.47mrd et 1.36mrd pour respectivement  $F^2 = 1.17mrd^2$  et  $F^2 = 1.08mrd^2$ ). Une autre différence notable est relevable pour les directions  $\langle 200 \rangle^*$  et

---

$\langle 020 \rangle^*$ . En effet, pour les agitations extrêmes, les directions  $\langle 200 \rangle$  présentent une forte orientation perpendiculaire à la surface de dépôt, plus forte que dans le cas d'une faible agitation. Par ailleurs, les directions  $\langle 020 \rangle$  présentent dans ces deux cas une orientation dans le plan du substrat tout en restant plus texturée pour une faible agitation pour laquelle l'orientation est effective pour 90% du volume. À première vue, nous pouvons supposer que le mode de croissance des cristaux en forme de choux-fleurs est déterminant quant à la texture mesurée sur ces dépôts.

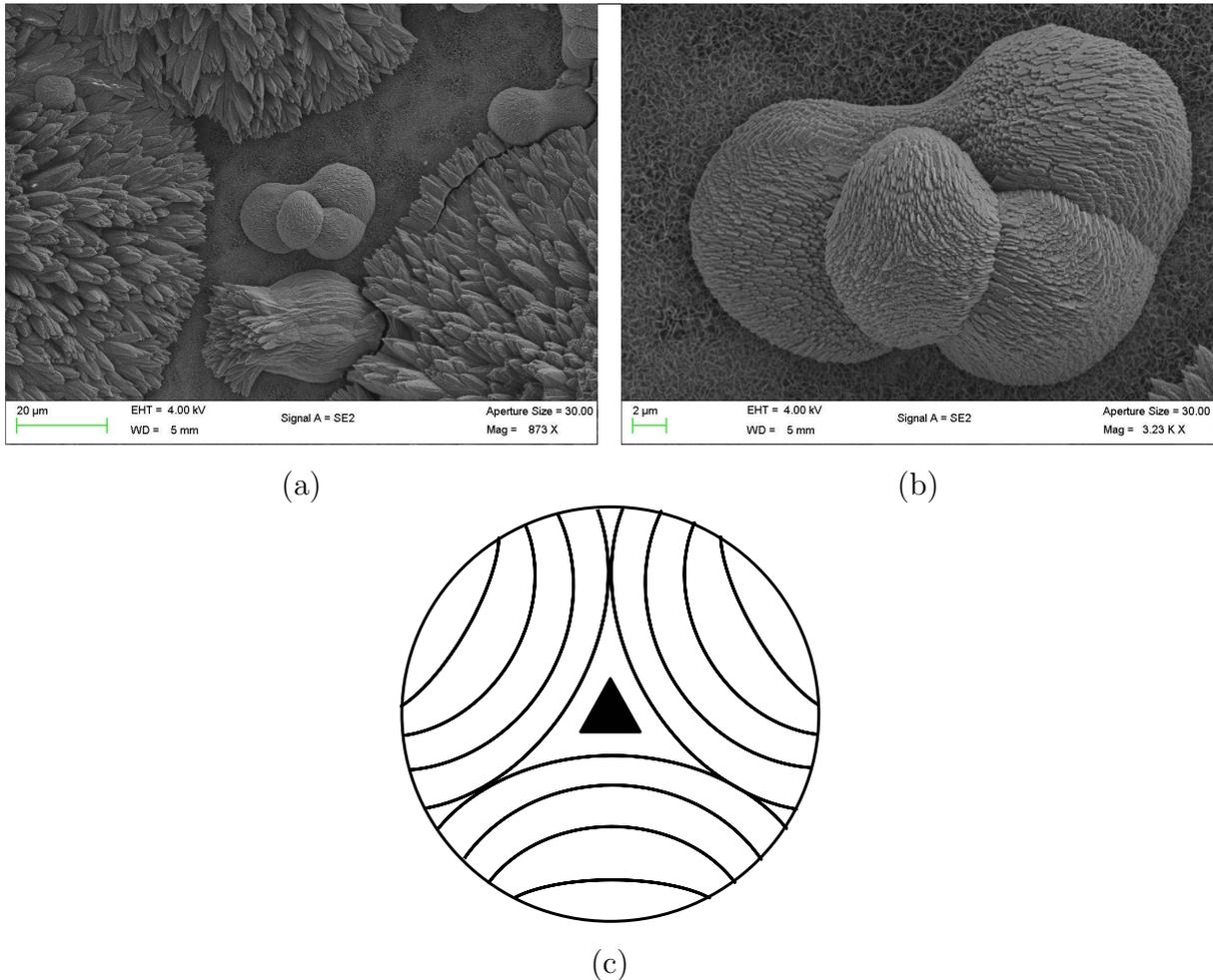
### 4.5.1 Croissance et nucléation

Afin de vérifier l'hypothèse précédente, une étude plus en détail de la surface a été menée. Les vitesses de dépôt élevées obtenues pour des fortes agitations permettent d'observer par MEB tous les stades de croissance du dépôt (Fig. 4.26).

Les formes cristallines observées sont d'une part des choux-fleurs (aragonitiques) dont les bâtonnets présentent à nouveau une section pseudo-hexagonale, et d'autre part les boules localisées entre les choux-fleurs, formes inhabituelles de l'aragonite. En effet (Fig. 4.26b), chaque boule semble présenter un axe de symétrie d'ordre 3. Or un axe d'ordre 3 (Fig. 4.26c) n'est présent que dans un seul polymorphe du  $CaCO_3$ ; la calcite.

Les spectres micro-Raman locaux (Fig. 4.27a,b,c) sont parlant du point de vue des phases présentes.

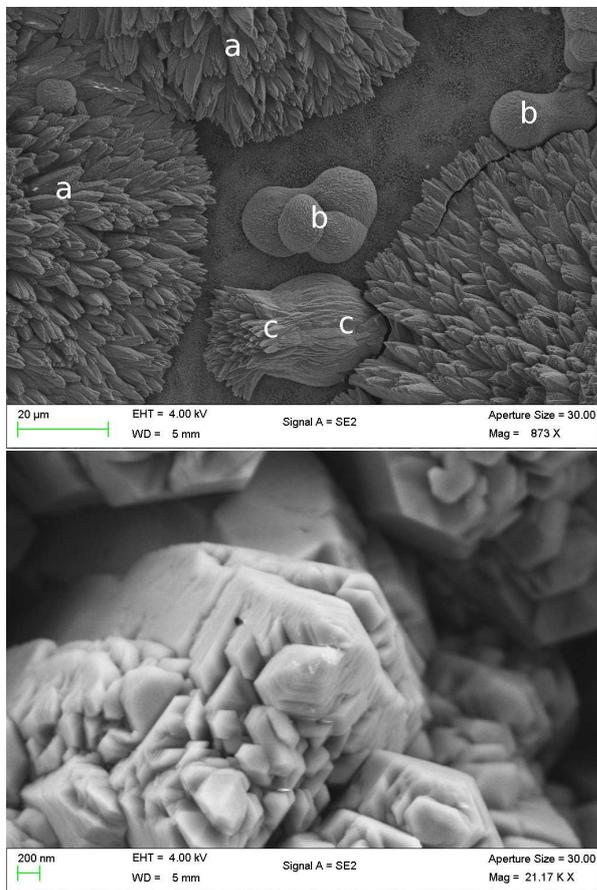
En effet, les choux-fleurs sont composés d'aragonite comme prévu. Les bâtonnets sont de section pseudo-hexagonale et portent donc l'axe  $\vec{c}$  de l'aragonite sur leur axe de croissance (Fig. 4.27d). En revanche, les boules sont uniquement composées de calcite, en cohérence avec la symétrie des cristaux observés par MEB. Les choux-fleurs en début de croissance (Fig. 4.27c), qui présentent une partie en forme de boule (base) et une autre en forme de chou-fleur (bâtonnets), sont composés principalement d'aragonite. Mais des traces de calcite subsistent dans les spectres Raman, en même temps que l'axe 3 des cristaux disparaît de leur surface. Nous pouvons aussi supposer que, dans les conditions de croissance appliquées, la calcite reste stable jusqu'à une certaine taille ( $10\mu m$ ) puis devient instable. Les boules calcitiques vont donc avoir tendance à se transformer en un allotrope plus stable dans ces conditions: l'aragonite. Pour cette raison, nous pouvons observer les bâtonnets de section pseudo-hexagonale croissant sur une sorte de boule déformée. On peut aussi ajouter que dans tous les cas mesurés, dès le moment où une boule présente des bâtonnets, celle-ci est déjà transformée en aragonite, les modes Raman correspondant à la calcite disparaissent quasi-totalement.



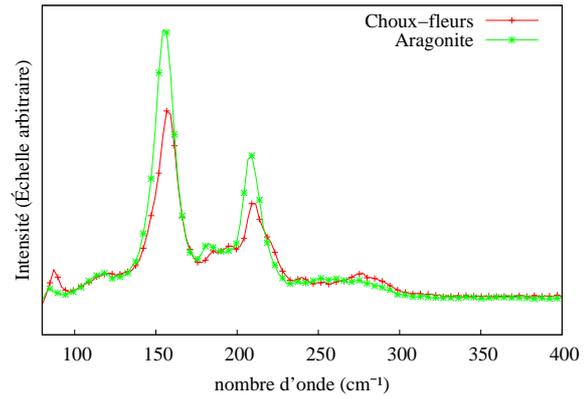
**Fig. 4.26:** Images MEB de la surface du dépôt à deux grossissements différents pour une faible agitation:  $20\mu m$  (a) et  $2\mu m$  (b). On remarque trois formes cristallines: des boules (b), des choux-fleurs et une boule se transformant en choux-fleur (a). Un schéma (c) permet de repérer la symétrie d'axe 3 des boules.

Ces observations permettent de valider les conclusions tirées à partir de l'analyse combinée en texture opérée précédemment. La calcite ne peut être observée aux rayons X car elle n'est présente qu'en trop petite quantité. La figure de pôles  $\{200\}$  à faible agitation peut donc s'expliquer par le début de croissance des choux-fleurs, en forte quantité par rapport aux choux-fleurs développés, juste après la transformation en aragonite des boules de calcite. En effet, les bâtonnets sont dans le plan du substrat, ce qui implique une orientation des directions  $\langle 200 \rangle$  perpendiculaires à la surface. Puis à forte agitation, les bâtonnets tendent, en moyenne, à croître à nouveau dans le plan, d'où la texture mesurée.

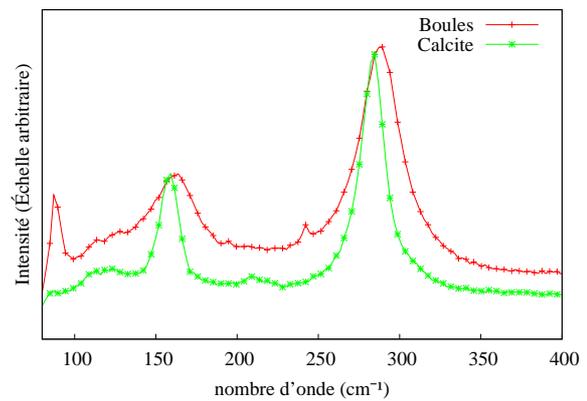
En conclusion, la variation de l'agitation permet un suivi de la croissance cristalline à la surface de l'électrode de travail. Ceci grâce à l'augmentation de la cinétique de dépôt



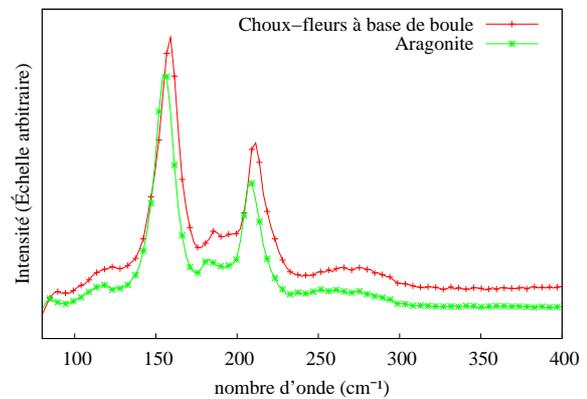
sommet de bâtonnet d'un chou-fleur (d))



(a)



(b)



(c)

**Fig. 4.27:** Spectres Raman ( $\lambda = 514, 5nm$ ) provenant d'analyses locales sous microscope confocal. Images MEB permettant de localiser les points utilisés en Raman et de visualiser un bâtonnet.

avec l'augmentation de l'apport des espèces chimiques à la surface. Ceci nous permet de

---

voir l'évolution des cristaux à mesure que la couche de carbonate de calcium se dépose sur le substrat en titane.

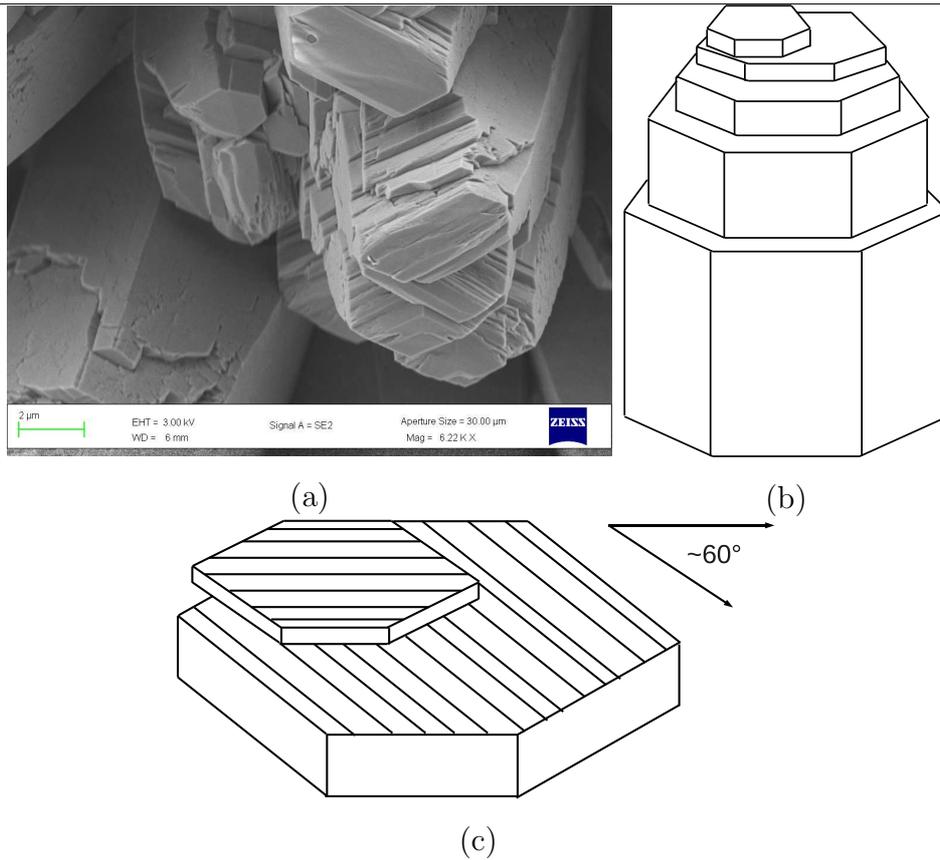
---

## 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu comment le dépôt pouvait évoluer avec les différents paramètres expérimentaux. La concentration des espèces chimiques en solution peut modifier la fraction des phases présentes dans le dépôt. Le magnésium semble donc inhiber l'apparition de la calcite et réduire la cinétique de dépôt. Le potentiel agit sur la porosité et la texture des cristaux, ainsi que sur la taille des cristallites. Il faut en effet appliquer une tension à la limite entre la zone de réduction de l'eau et celle de l'oxygène pour que la croissance se fasse de manière orientée perpendiculaire à la surface de dépôt, ainsi que pour obtenir le plus grand domaine cohérent possible. La température entraîne les mêmes effets, à part pour les tailles des cristallites pour lesquels elle influe que très peu. L'agitation permet le suivi cristallin du dépôt, en raison d'un apport plus important d'espèces chimiques à mesure que l'agitation augmente, et l'observation révèle un processus de croissance spécifique: d'abord se créent des boules de calcite qui se transforment en aragonite dendritique à partir d'un diamètre de  $10\mu m$ .

Par ailleurs, le processus de croissance de l'aragonite dans un cas purement minéral semble être cohérent avec les observations faites dans la nature. En effet, il est possible de repérer un modèle de croissance similaire à celui proposé pour *Pinctada margaritifera* par l'équipe d'Evelyne Lopez (Rousseau et al. 2005). Le modèle de Voronoï est respecté dans notre cas purement minéral. Les observations MEB (Fig 4.28a) permettent de modéliser (Fig 4.28b) la croissance observée.

Les bâtonnets présentent une section pseudo-hexagonale ainsi que les cristaux croissant en leurs sommets. On remarque que la croissance est réalisée couche par couche par accroissement de la dernière couche, arrêtée, en taille, à un maximum correspondant au diamètre de la section du bâtonnet. Les bâtonnets présentent des parois lisses et séparées à leur base, ainsi qu'une homogénéité d'orientation cristalline pour chaque couche (Fig 4.28a,b). Par ailleurs, il est possible de repérer l'angle de  $60^\circ$  environ entre les domaines cristallins appartenant à chaque plaquette (Fig 4.28c), ce qui laisse penser à la relation de macle de l'aragonite d'environ du même angle. Harry Mutvei, a pu repérer lors d'observations de nacres en briques et colonnaires un arrangement cristallin similaire au nôtre (Mutvei 2009). L'angle d'orientation de  $60^\circ$  entre les plaquettes superposées semble en effet exister dans la nature. Nous pouvons supposer que nous nous trouvons en présence d'une croissance cristalline proche de celle opérée dans les nacres naturelles et qui respectent le même modèle. La texture d'un dépôt optimisé présente par ailleurs les mêmes caractéristiques qu'une texture de fibre retrouvée par exemple dans *Haliotis tuber-*



**Fig. 4.28:** Image MEB d'un bâtonnet dans le cas d'un dépôt optimisé (a) et un schéma explicatif du modèle de croissance (b), avec les domaines d'orientation cristalline (c).

*culata* (Krauss et al. 2008), mis à part le maximum d'orientation mesurable. Il est donc possible de penser que la relation de macle, donnant lieu à la forme pseudo-hexagonale des plaquettes, est aussi d'influence minérale et non uniquement induite par un processus lié aux molécules organiques existantes dans la nature.



---

# 5

## Dépôts minéraux-organiques

### 5.1 Introduction

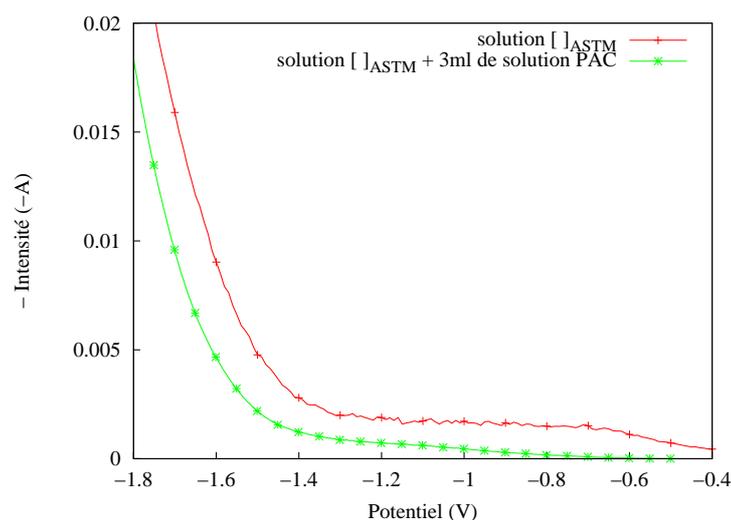
Les molécules organiques naturelles modifient la croissance et l'arrangement cristallin du carbonate de calcium (Meldrum et Cölfen 2008). Sous l'effet de molécules intra- et inter-cristallines, solubles ou insolubles, l'organo-aragonite peut former des microstructures très variées, souvent appelées ultrastructures du fait de l'enchevêtrement complexe entre les parties minérales et organiques (Weiner et al. 1984; Checa et al. 2006). Par exemple, les microstructures à lamelles croisées de beaucoup de gastéropodes. Les ultrastructures les plus étudiées sont très probablement les nacres "maclées" ou non. Étant donné qu'il existe dans la nature un très grand nombre de molécules organiques incluses dans les ultrastructures de nombreux exo- et endosquelettes, nous nous focaliserons sur un dérivé en partie désacétylé de l'une d'entre elles (la chitine): le chitosan. Ici, nous verrons l'influence du chitosan sur la croissance de l'aragonite avec notre montage expérimental. Puis, grâce aux travaux d'extraction des phases organiques de la nacre naturelle de l'équipe d'Evelyne Lopez, nous explorerons la croissance de l'aragonite dans des conditions organiques plus proches de la nature toujours dans nos conditions expérimentales. Enfin, nous étudierons précisément les modifications opérées sur la cristallinité de l'aragonite sous l'influence de ces molécules organiques.

---

## 5.2 Influence du chitosan

Le chitosan est un dérivé de la chitine présente dans les matériaux constitutifs de nombreux êtres vivants (ex: carapace de crabes). En fonction du degré d'acétylation (pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre d'unités totales) de la molécule, sa dénomination change: si ce rapport est  $\geq 50\%$  on l'appelle chitine, sinon il prend la dénomination de chitosan. Dans cette étude nous utiliserons une solution à 1% de Chitosan et 1% d'Acide Polyacrylique (CAP). Deux modes d'ajout de cette solution dans l'électrolyte vont être expérimentés. Soit la solution sera incorporée avant la procédure de dépôt, soit pendant en goutte à goutte.

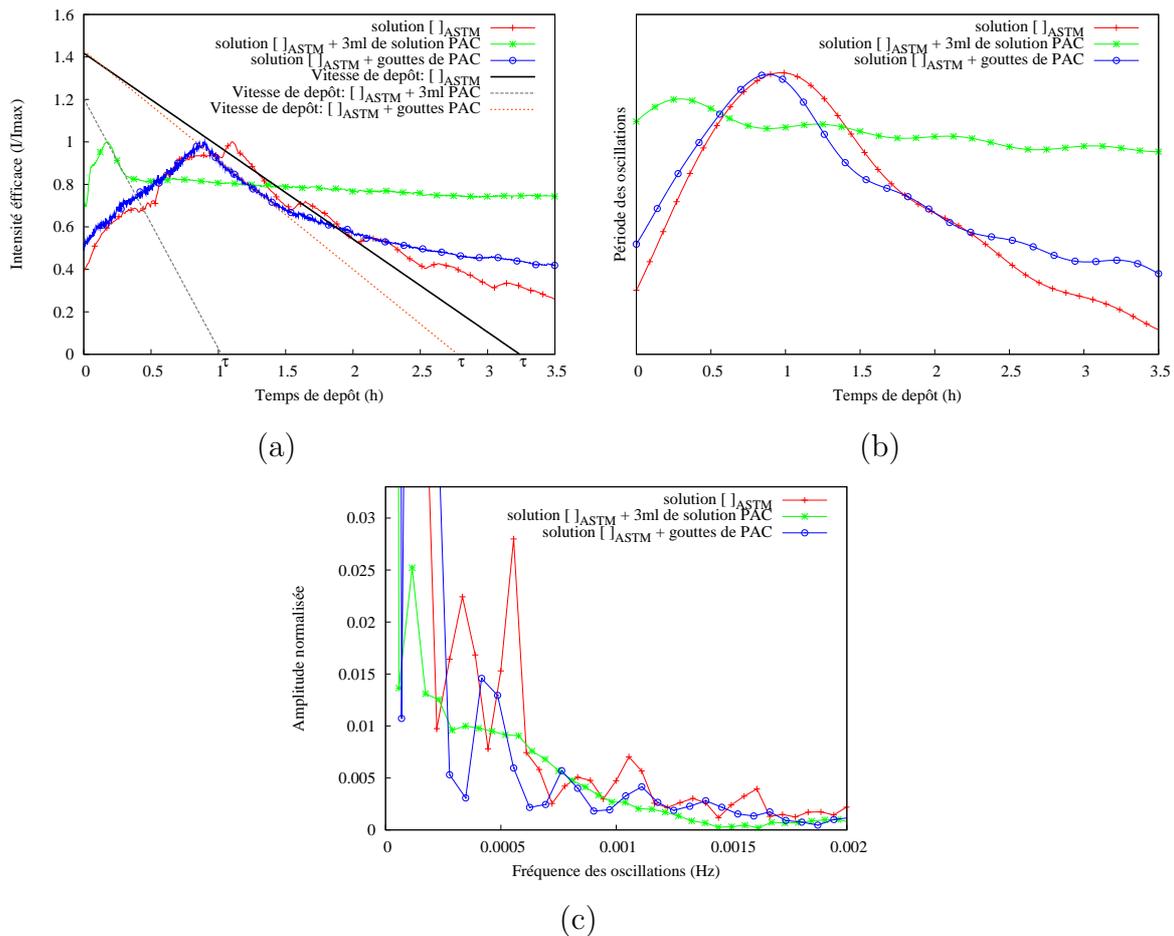
Afin de déterminer les zones de réduction de l'eau et de l'oxygène correspondant au nouvel électrolyte, une courbe intensité-potential (Fig. 5.1) est réalisée pour une température de  $40^\circ C$ , une agitation moyenne et un électrolyte normé [ASTM] contenant 1.47% de solution CAP (3ml ajouté à 200ml d'électrolyte d'eau de mer normé).



**Fig. 5.1:** Courbes intensité-potential d'une solution normée et d'une solution à laquelle a été ajouté du chitosan et de l'acide polyacrylique. On remarque l'absence d'un palier significatif (zone de réduction de l'eau) dans le cas non-minéral.

Pour un ajout de chitosan dans l'électrolyte avant d'effectuer la courbe intensité-potential, l'enregistrement, du fait d'absence de palier franc, ne nous permet pas de définir correctement la zone de réduction de l'oxygène ni la zone limite avec le domaine de réduction de l'eau.

Le chitosan, sous une forme dissoute, peut aussi être ajouté au fur et à mesure de la procédure de dépôt. Le mode d'ajout retenu est de deux gouttes de solution de chitosan



**Fig. 5.2:** Courbes chronoampérométriques dans le cas minéral et pour les deux modes d'ajout d'une solution de CAP (a), leurs transformées de Fourier respectives visualisées en période en fonction du temps (b) et en fréquence (c). Un dépôt semble se former uniquement dans le cas où l'électrolyte ne contient pas de chitosan au début de l'expérience.

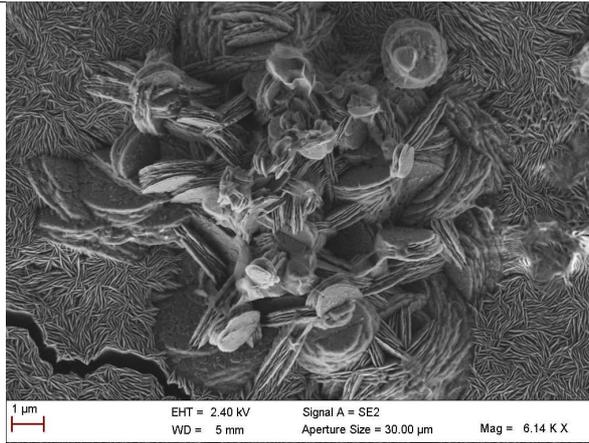
toutes les 30 minutes dans l'électrolyte. Les courbes de dépôt (Fig. 5.2a) sont alors visiblement très différentes selon le mode d'ajout. En effet, dans le cas d'ajout de solution de chitosan dans l'électrolyte, avant de débiter l'application d'une tension de  $-1.4V$ , il semble ne pas y avoir de blocage de la surface, correspondant probablement à un dépôt faiblement dense. On remarque que l'intensité mesurée au bout de quatre heures est sensiblement la même qu'au début de la procédure, signe au contraire d'une absence de dépôt. En revanche, dans le cas d'un ajout goutte à goutte, la courbe d'intensité mesurée présente une forme plus connue. On retrouve les phases ascendantes et décroissantes de l'intensité mesurée, typiques d'un dépôt électrochimique. Pour ce type d'ajout l'intensité atteinte au bout de quatre heures est trop élevée pour conclure à un blocage de la surface.

---

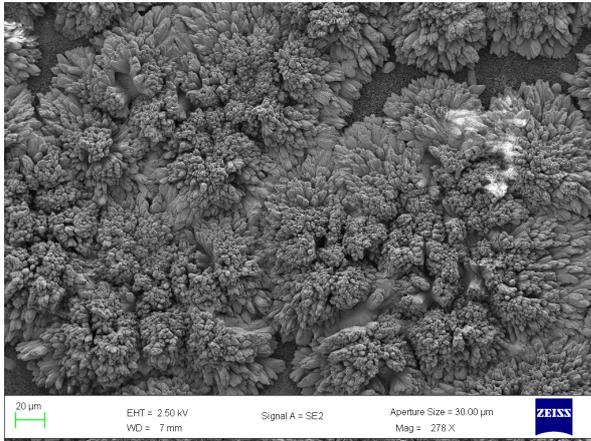
Donc a priori, nous pouvons supposer que le dépôt cristallin réalisé, dans ce cas précis, est peu dense. Par ailleurs, on peut remarquer une différence entre les périodes des oscillations observées sur les courbes chronoampérométriques (Fig. 5.2b). Dans le cas d'un ajout avant dépôt, la variation des périodes est moins importante que dans le cas d'ajout par goutte à goutte. Comme vu précédemment cette variation est synonyme d'apparition de porosité durant la croissance cristalline. On peut donc supposer que l'ajout goutte à goutte induit une porosité plus importante que lors d'ajout de CAP avant dépôt. Mais cela pourrait aussi impliquer, lorsque le CAP est ajouté avant le dépôt, un blocage très rapide et important de la surface, empêchant ainsi tout dépôt minéral. Il reste que l'aspect général des courbes chronoampérométriques du dépôt avec ajout de CAP en goutte à goutte, et de sa transformée de Fourier, est très proche de celui de l'échantillon de référence. Le courant résiduel après 3 ou 4h pour ces deux échantillons est similaire, et la période des oscillations des courbes  $I(t)$  est peu modifiée par l'introduction de chitosan en goutte à goutte. Les courbes données en fréquence (Fig. 5.2c) révèlent tout de même une légère augmentation des périodes des oscillations lors d'un ajout de CAP en goutte à goutte par rapport à la référence. En effet, les périodes sont augmentées d'environ  $5min$  ( $22min$ ,  $37min$  au lieu de  $15min$ ,  $33min$  pour l'échantillon obtenu dans un cas purement minéral), ce qui dénote une très faible influence de la solution de chitosan sur le mode de croissance. Le goutte à goutte est donc suffisamment "doux" pour garantir des conditions électriques pouvant satisfaire un dépôt.

L'image MEB de la surface (Fig. 5.3a) dans le cas d'ajout de chitosan avant le dépôt dans l'électrolyte, montre des cristaux visibles en surface qui ne font penser ni à de la calcite ni à de l'aragonite sous leurs formes conventionnelles. En revanche, il est possible d'observer des plaquettes ovoïdes de tailles différentes ne présentant aucune orientation préférentielle ni morphologie macroscopique particulière entre elles. Ces plaquettes font  $2\mu m$  de diamètre pour les cristaux visibles sous forme d'amas (au centre de l'image) et plutôt  $0.5\mu m$  directement sur la surface de l'électrode (matrice). Afin de connaître la composition chimique de la matrice et des amas, une analyse EDS (Fig. 5.4) montre alors uniquement la présence de magnésium dans les deux cas, combiné ou non à du titane.

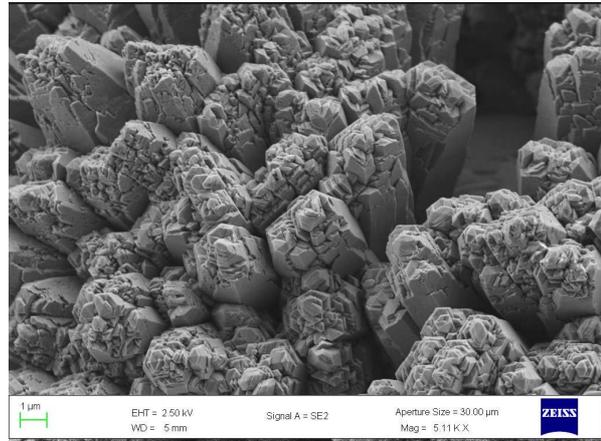
À la vue de ces résultats (Tab. 5.1) nous pouvons conclure que du magnésium se retrouve déposé à la surface, ou du moins un composé chimique à base de magnésium et de titane éventuellement. Sachant que la détection des atomes plus légers que le sodium est limitée avec cette technique (EDS), et donc leur analyse quantitative aussi, nous pouvons supposer que la surface peut aussi contenir du carbone et de l'oxygène. L'indexation des



(a)



(b)

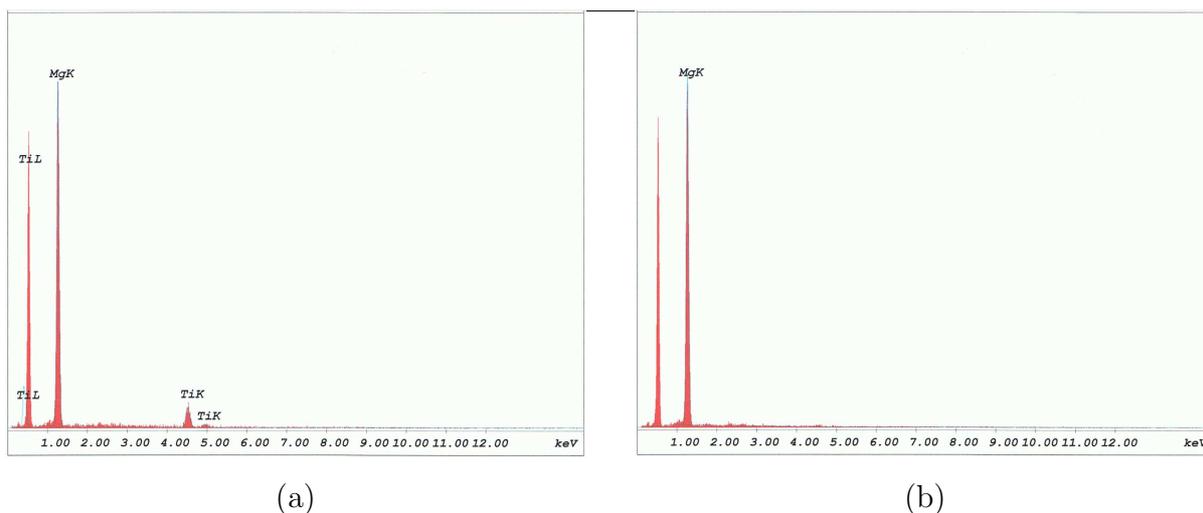


(c)

**Fig. 5.3:** Images MEB de la surface de l'électrode de travail après procédure de dépôt réalisée avec un électrolyte normé auquel a été ajouté une solution de chitosan avant dépôt (a) et pour un électrolyte normé auquel a été ajouté une solution de chitosan en goutte à goutte pendant l'application d'une tension de  $-1.4V$  (b,c), pour lesquels on repère aisément la symétrie la plus usuelle de cristaux d'aragonite.

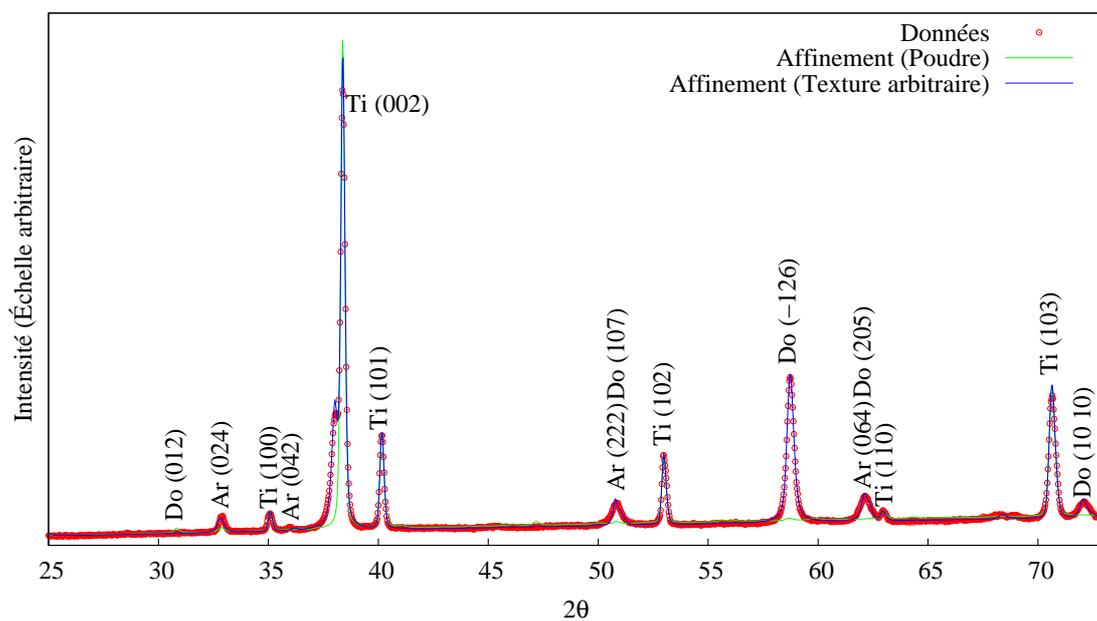
	Matrice			Amas		
	masse (%)	atome (%)	Intensité	masse (%)	atome (%)	Intensité
$Mg(K_{\alpha})$	84	91	355	100	100	430
$Ti(K_{\alpha})$	16	9	34	0	0	0

**Tab. 5.1:** Analyse EDS (EDAX-ZAF) d'une surface réalisée lors d'un ajout de CAP avant dépôt.



**Fig. 5.4:** Éléments détectés par EDS sur une surface réalisée lors d'un ajout de chitosan avant dépôt, pour la matrice (a) et les amas (b).

pics repérés sur le diagramme de diffraction de rayons X (Fig. 5.5) révèle une présence probable de deux types de cristaux, hormis le substrat de titane.



**Fig. 5.5:** Diagramme de diffraction ( $\chi = 0$  et sommé en  $\varphi$ ) d'un dépôt réalisé avec un ajout de solution de chitosan avant dépôt.

Comme le montre l'image MEB (Fig. 5.3a) de la surface du dépôt, les cristaux composants la matrice semblent ne présenter aucune texture. Les phases probables indexées sont

la dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ ) et l'armalcolite ( $MgTi_2O_5$ ). Mais de nombreux pics ne sont pas indexés, malgré l'application d'un modèle de texture arbitraire dans l'affinement. Il est impossible pour l'instant de statuer sur les phases présentes dans le dépôt dans le cas d'un ajout de solution de CAP avant application du potentiel électrochimique. La composition observée n'entrant pas dans le but recherché pour ce travail, nous ne mènerons pas plus d'investigation sur ce dépôt.

La surface du dépôt dans le cas d'un ajout goutte à goutte, observée en imagerie MEB (Fig. 5.3b et 5.3c) présente des cristaux de forme choux-fleurs composés de prismes à base pseudo-hexagonale d'environ  $5\mu m$  à la base, rappelant l'aragonite maclée. Au sommet des prismes pseudo-hexagonaux, on peut remarquer une subdivision en tailles bien inférieures des cristaux, toujours pseudo-hexagonaux, d'environ  $0.5\mu m$ . L'image à grande échelle (Fig. 5.3b) montre une croissance en choux-fleurs aplatis entre lesquels il est possible de deviner la surface de l'électrode. La porosité et la taille des cristaux observées (Fig. 5.3c) et la phase cristalline aragonitique (Fig. 5.6) supposée sont validés par l'analyse combinée en texture réalisée sur les diagrammes de diffraction X (Tab. 5.2).

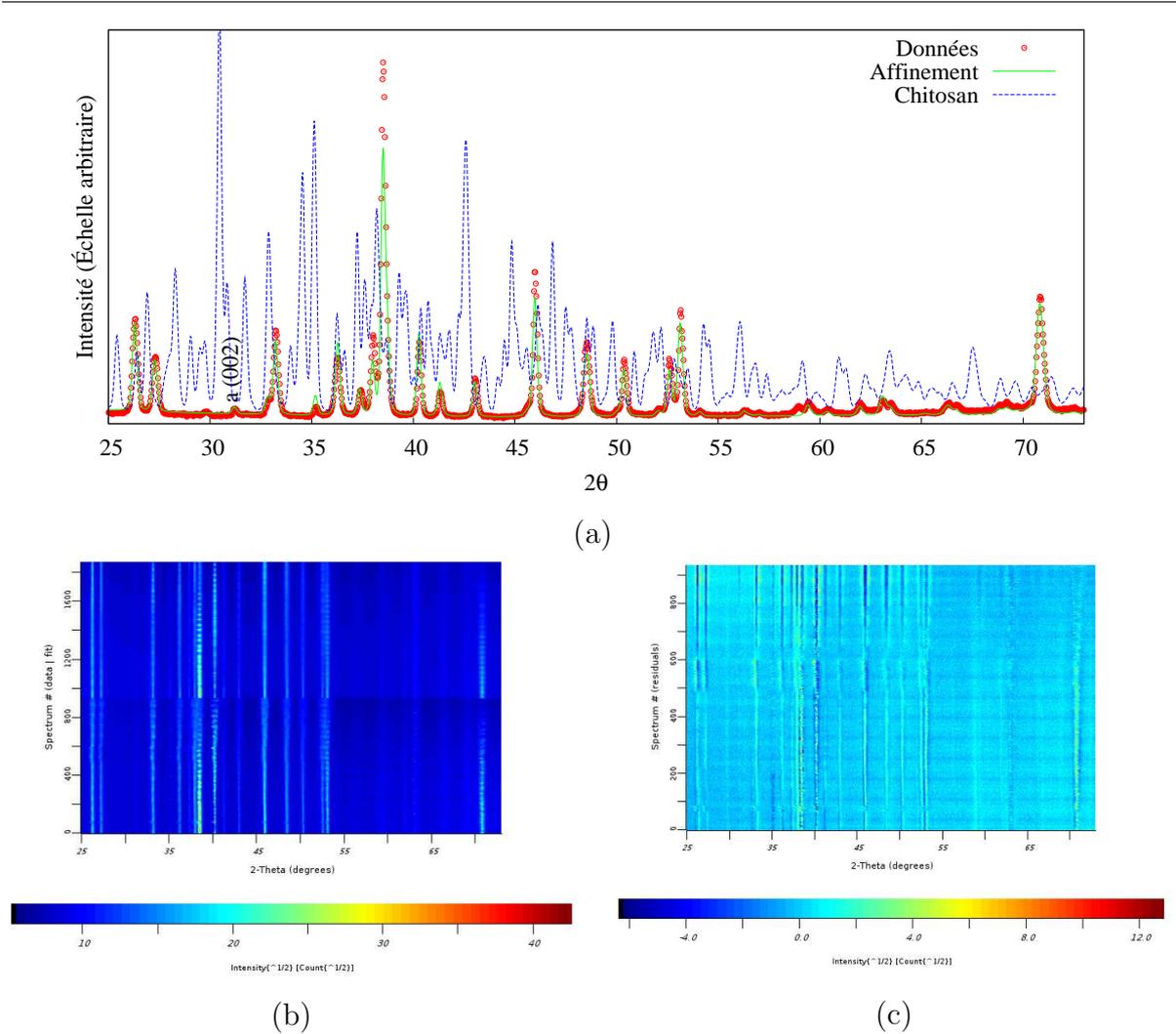
cristallites	épaisseur
1272.1(1)	8806(8)

**Tab. 5.2:** Épaisseur et dimension des cristallites obtenus par affinement Rietveld (valeurs calculées moyennes données en Å).

Le diagramme montre que tous les pics de diffraction sont indexés par les différents plans cristallins du titane (substrat) et de l'aragonite (dépôt), ce qui corrobore l'observation en MEB.

Par ailleurs l'observation des prismes, dont l'axe de croissance est l'axe  $\vec{c}$  de l'aragonite, révèle qu'elles ne sont pas orientées majoritairement perpendiculaires à la surface de l'électrode mais tendent à être disposées dans le plan de la surface. Les figures de pôles  $\{002\}$  et  $\{040\}$  ne présentent pas de maxima vraiment prononcés. En raison des faibles facteurs de fiabilité ( $\chi^2 = 1.61$ ), l'analyse en texture (Fig. 5.7) nous permet donc d'affirmer que les axes  $\vec{a}$  de l'aragonite (68% en volume) sont orientés, avec un maximum de densité d'orientation de 3.78mrd ( $F^2 = 2.03mrd^2$ ), perpendiculairement à la surface.

Il a été montré, qu'en présence de fibres organiques, le carbonate de calcium avait tendance à s'aligner et à s'aggréger le long de l'axe longitudinal fibreux (Cheng et al. 2008). Plus particulièrement dans le cas de la chitine qui tend à sélectionner l'aragonite comme polymorphe lors de la croissance, à aligner les axes  $\vec{a}$  avec les molécules de chitine

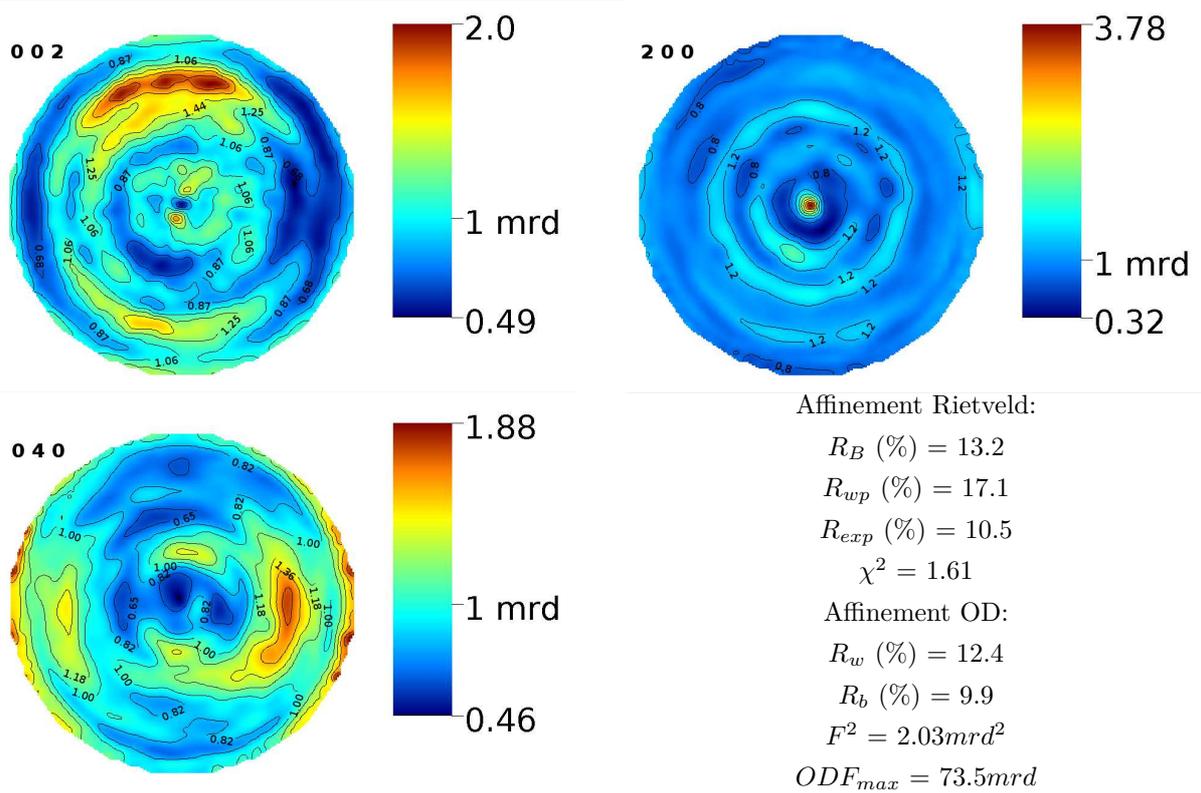


**Fig. 5.6:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'une surface réalisée avec un ajout de solution CAP par goutte à goutte. Le diagramme de diffraction du chitosan cristallin (poudre) a été superposé aux données et on peut remarquer aucune correspondance avec les données recoltées et l'affinement. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) montrent la validité du modèle. c) Diagramme de différences.

(Weiner et al. 1984; Weiner et Traub 1980). Les paramètres de maille affinés pour l'ajout de chitosan et du chitosan anhydre cristallin (Okuyama et al. 1997) permettent de repérer des relations de distances cristallines (Fig. 5.3).

Il est possible de repérer dans ce tableau:

- $a_{aragonite} \simeq c_{chitosan} \setminus 2$
- $b_{aragonite} \simeq b_{chitosan} \setminus 2$



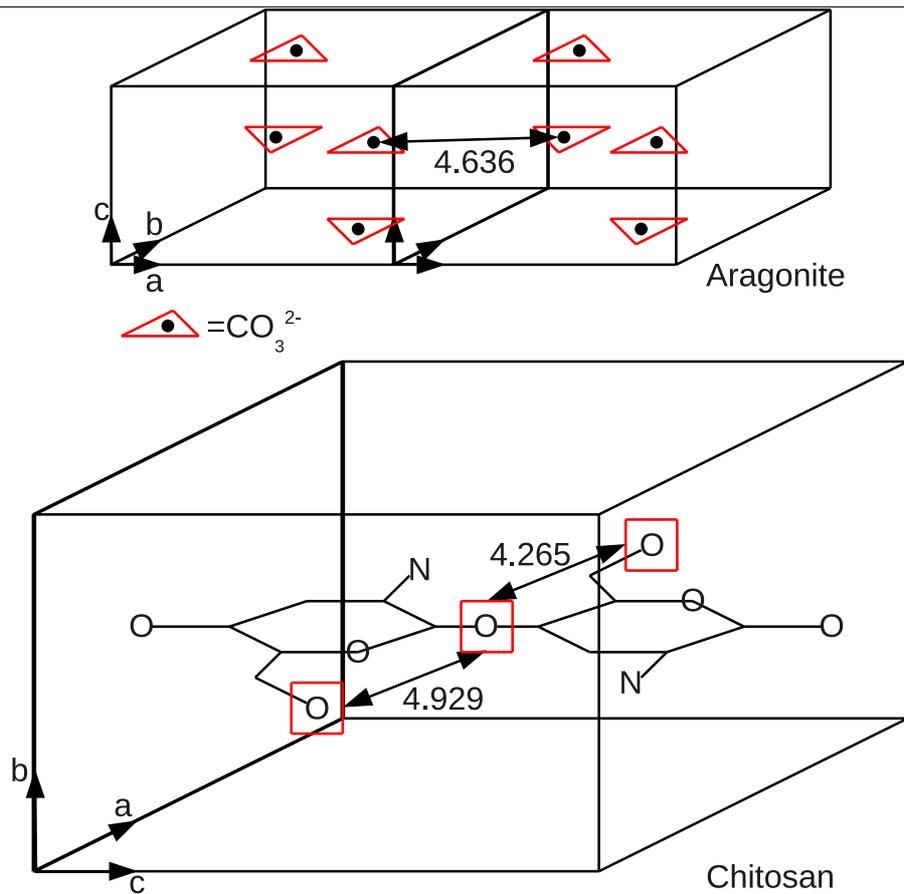
**Fig. 5.7:** Figures de pôles {002}, {200} et {040} de l'aragonite correspondant à une surface réalisée pour un dépôt avec ajout par goutte à goutte d'une solution de CAP.

paramètres de maille	dépôt avec CAP	Chitosan anhydre
a	4.9598(8)	8.95(4)
b	7.9695(0)	16.97(6)
c	5.7427(4)	10.34(4) (fibre)

**Tab. 5.3:** Comparaison des paramètres de maille obtenus pour notre dépôt en goutte à goutte de solution de chitosan et de chitosan anhydre (valeurs données en Å).

$$- c_{aragonite} \lesssim a_{chitosan} \setminus 2$$

Par ailleurs, en mesurant les distances entre d'éventuels sites de nucléation sur les deux mailles considérées, il est possible de repérer des coïncidences. Estimant que les atomes de carbone de l'aragonite peuvent se lier aux atomes d'oxygène du chitosan à condition que les distortions des positions atomiques ainsi engendrées ne soient pas trop importantes, nous pouvons proposer un schéma de correspondances (Fig. 5.8) permettant un ajustement d'une distance moyenne d'environ  $4.61\text{Å}$ .



**Fig. 5.8:** Schéma des mailles de l'aragonite et du chitosan permettant de repérer une correspondance entre les distances atomiques des différents sites de nucléation (distances données en Å).

Ces résultats laissent penser que l'axe  $\vec{a}$ , ayant un paramètre proche (\*2) de celui du chitosan dans la direction de la fibre, s'aligne lors de la croissance en présence de ce dernier. D'autant plus que les distances atomiques repérées semblent vérifier cet alignement. Précisons que dans notre cas, le chitosan est certainement hydraté, ce qui tendrait à réduire le paramètre  $c$  de la maille du chitosan, adaptant encore plus l'axe  $\vec{a}$  de l'aragonite à l'axe  $\vec{c}$ . À la vue de nos résultats, nous pouvons supposer que les molécules de chitosan ont tendance à se lier perpendiculairement à la surface du titane. En raison de l'ajout goutte à goutte de CAP, la croissance commence de manière purement minérale puis l'équilibre électrochimique se voit modifié. Si bien que la présence de chitosan va avoir tendance à faire croître les cristaux d'aragonite dans le plan du substrat.

À partir des images MEB (Fig 5.9a), il est possible de définir un modèle de croissance (Fig. 5.9b) dans le cas d'ajout de chitosan en goutte à goutte.



**Fig. 5.9:** Image MEB d'un bâtonnet dans le cas d'un ajout de CAP en goutte à goutte (a) et un schéma probable du modèle de croissance (b).

On remarque aisément que les cristaux tendent à croître sous forme de bâtonnets de section pseudo-hexagonale, de longueur variable et qui semblent être imbriqués les uns dans les autres. Chaque bâtonnet présente une paroi rugueuse et non-régulière. En revanche, une similarité avec nos dépôts minéraux optimisés et la nacre naturelle est à relever. En effet, ici aussi le modèle de croissance de Voronoï reste valable car chaque couche cristalline ne dépasse pas en taille celle du dessous.

Il faut donc tenir compte du mode d'ajout et de la concentration de chitosan dans l'électrolyte, car cela semble modifier fortement la croissance associée du carbonate de calcium et de molécules organiques.

---

## 5.3 Influence des phases organiques extraites de la nacre naturelle

Les phases organiques contenues dans la nacre naturelle de *Pinctada maxima* ont été extraites par un procédé mis au point par l'équipe du Professeur Lopez au Muséum National d'Histoire Naturelle. Le but de cette extraction est d'isoler les substances biologiques actives de la nacre naturelle sans les dénaturer. A partir d'une nacre réduite en poudre (environ 50 à 150 $\mu m$ ), en présence d'un solvant aqueux à température ambiante, la phase soluble est séparée afin d'obtenir un concentré contenant les phases organiques. En fonction du solvant les phases extraites n'auront pas la même nature: elles pourront être polaires, si le solvant est de l'eau (WSM: water soluble matrix), ou apolaires, si le solvant est de l'éthanol (ES: ethanol soluble). Nous allons détailler ici leur influence sur la croissance de l'aragonite dans nos conditions expérimentales.

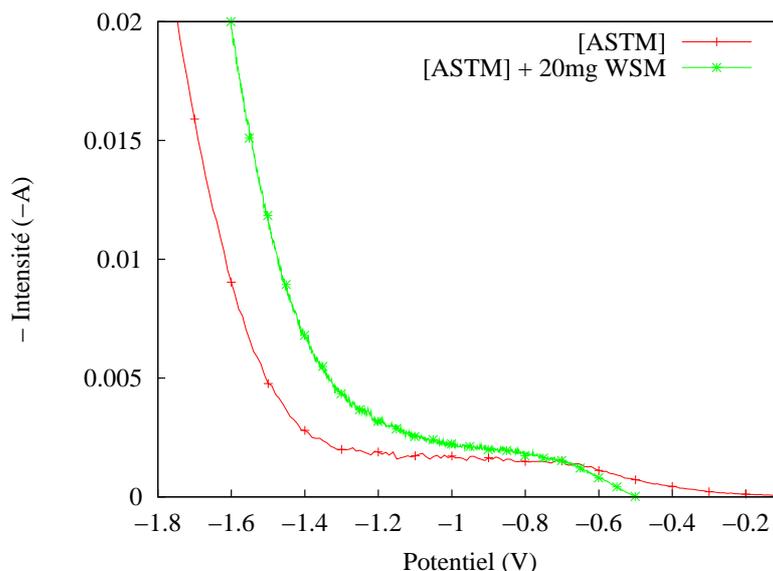
### 5.3.1 Phase polaire

La phase polaire (WSM) est ajoutée en différentes concentrations (10mg et 20mg à une solution de 200ml d'eau de mer artificielle) à l'électrolyte avant le dépôt. Afin de connaître la modification sur les zones de réduction de l'eau et de l'oxygène, une courbe intensité-potentiel (Fig. 5.10) nous indique l'absence de palier franc correspondant à la zone de réduction de l'oxygène lorsqu'un ajout de phases organiques est effectué.

Nous utiliserons pour nos dépôts, un électrolyte normé *ASTM* avec un potentiel appliqué de  $-1.3V$ , une agitation moyenne et une température de 40°C.

Les courbes de dépôt (Fig. 5.11a) correspondant à deux concentrations différentes de phases polaires dans l'électrolyte présentent une forme générale connue: partie ascendante et décroissante.

Un dépôt est donc bien réalisé mais l'intensité augmentant légèrement en fin de processus est révélatrice d'un dépôt poreux, contrairement au cas minéral optimisé pour lequel l'intensité ne fait que diminuer. Néanmoins, on peut remarquer que l'ajout de 20mg de phase polaire produit une croissance plus rapide des cristaux à la surface que pour 10mg. La variation en période (Fig. 5.11b) est elle aussi très différente par rapport au cas minéral. En début de dépôt, la période des oscillations varie plus rapidement dans le cas d'un ajout de 20mg de WSM. Puis, une fois la valeur seuil atteinte, les variations deviennent identiques quelle que soit la concentration. Il est toutefois possible d'observer de légères différences de périodicité entre les deux concentrations (Fig. 5.11c). Les périodes plus éle-



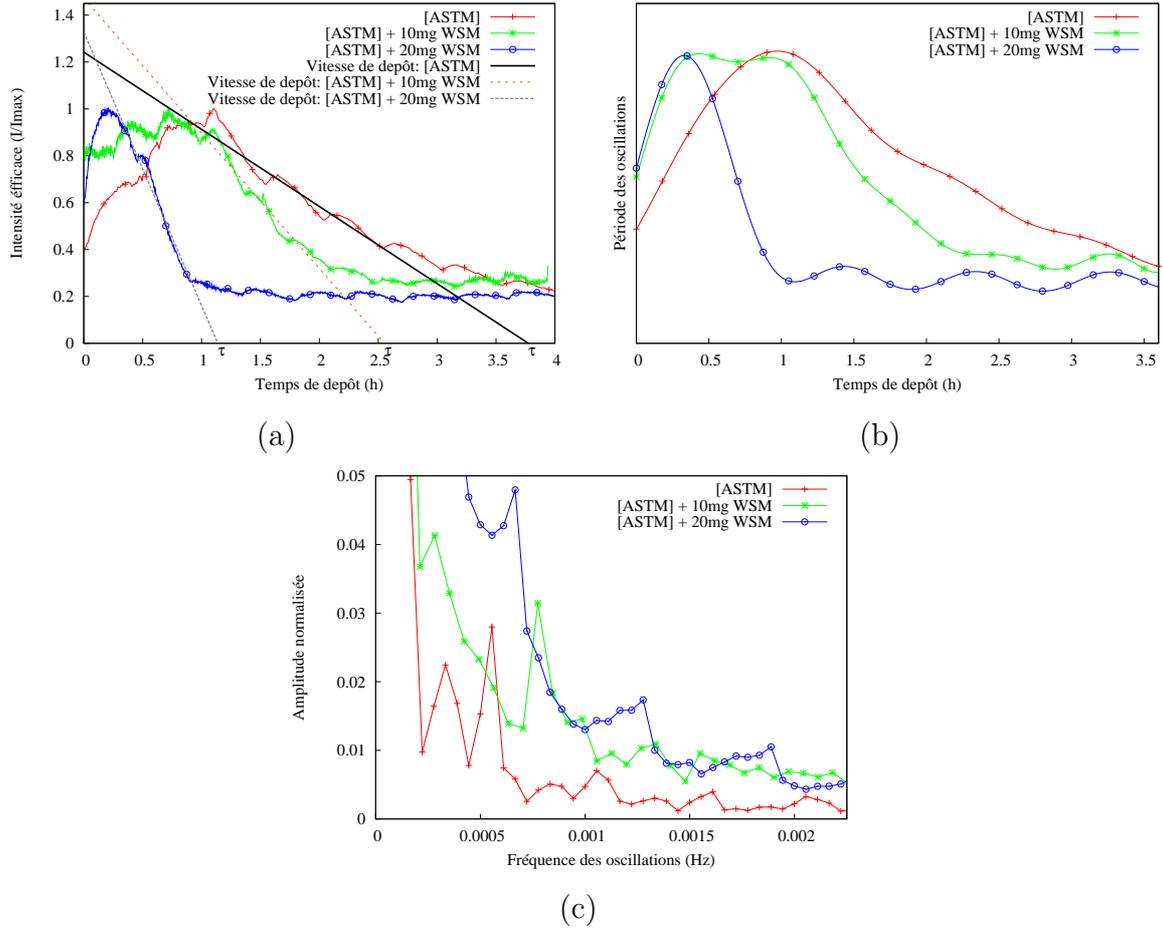
**Fig. 5.10:** Courbe intensité-potentiel réalisée pour un ajout de 20mg de phases polaires extraites de la nacre naturelle de *Pinctada maxima*.

vées repérées sont augmentées d'environ 2min lors d'une augmentation de concentration de phase polaire (20min, 12min pour 10mg et 23min, 13min pour 20mg). On peut donc supposer que l'ajout de 20mg entraîne une croissance cristalline plus rapide sur la surface que pour l'ajout de 10mg mais certainement qu'une différence de taille de cristallites ou de densité cristalline du dépôt existe.

Il est possible d'observer un dépôt légèrement poreux et différent par sa densité sur les images MEB (Fig. 5.12) correspondant aux deux concentrations de phases polaires extraites de la nacre.

La porosité notée n'est en revanche pas flagrante. Il est pourtant possible d'observer dans les deux cas des cristaux en forme de choux-fleurs de tailles différentes suivant la quantité de phases organiques ajoutées. Pour un ajout de 10mg de WSM, les aiguilles, peu denses, sont de forme éfilée, presque pyramidale, d'environ 4 à 5 $\mu$ m. Avec 20mg d'ajout, les aiguilles présentent une forme moins éfilée et semblent beaucoup plus denses, présentant une taille plus petite d'environ 2 $\mu$ m. Soulignons que dans un cas minéral, les aiguilles présentent une taille d'environ 5 $\mu$ m, soit environ la même que pour un ajout faible de phases polaires.

Les diagrammes de diffraction (à  $\chi = 0$  et sommé en  $\varphi$ ) (Fig. 5.13a, Fig. 5.14a) montrent la présence uniquement de l'aragonite dans les dépôts quel que soit l'ajout de phase polaire. Il est donc possible d'affirmer que les choux-fleurs vus précédemment sur les images MEB sont composés exclusivement d'aragonite. Par ailleurs, on peut remarquer



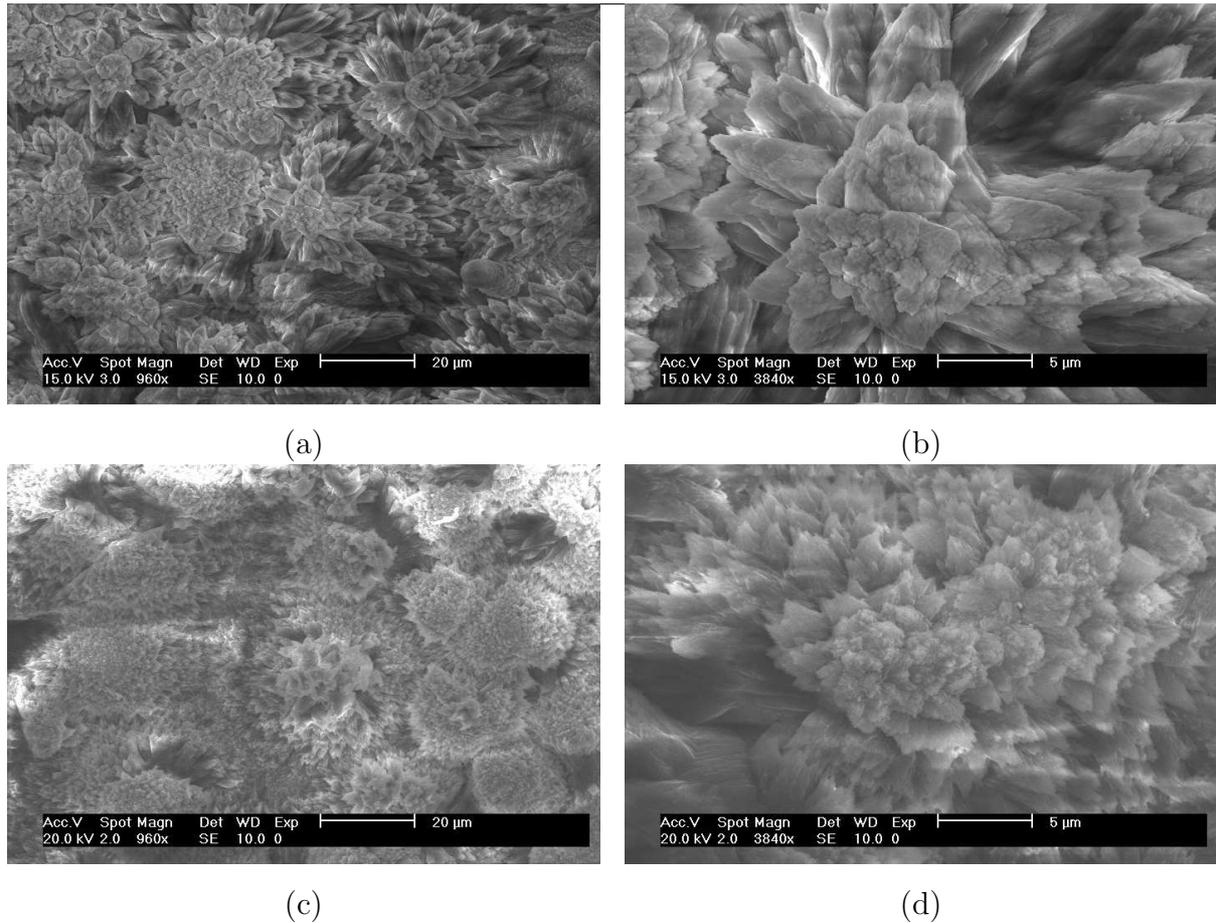
**Fig. 5.11:** Courbes chronoampérométriques dans le cas minéral et pour les deux concentrations de phases polaires extraites de la nacre naturelle de *Pinctada maxima* (a), leurs transformées de Fourier respectives visualisées en période en fonction du temps (b) et en fréquence (c).

une différence d'intensité du pic correspondant au plan (002) de l'aragonite, entre les deux différents ajouts.

ajout de WSM	épaisseur (Å)	taille (Å)
10mg	6194(5)	1284(0.7)
20mg	6368(4)	1150(1)

**Tab. 5.4:** Épaisseurs et tailles de cristallites obtenues par affinement Rietveld pour deux concentrations différentes de phases polaires.

L'analyse combinée sur ces diagrammes nous permet d'accéder aux valeurs physiques du dépôt comme son épaisseur et la dimension moyenne des domaines diffractant

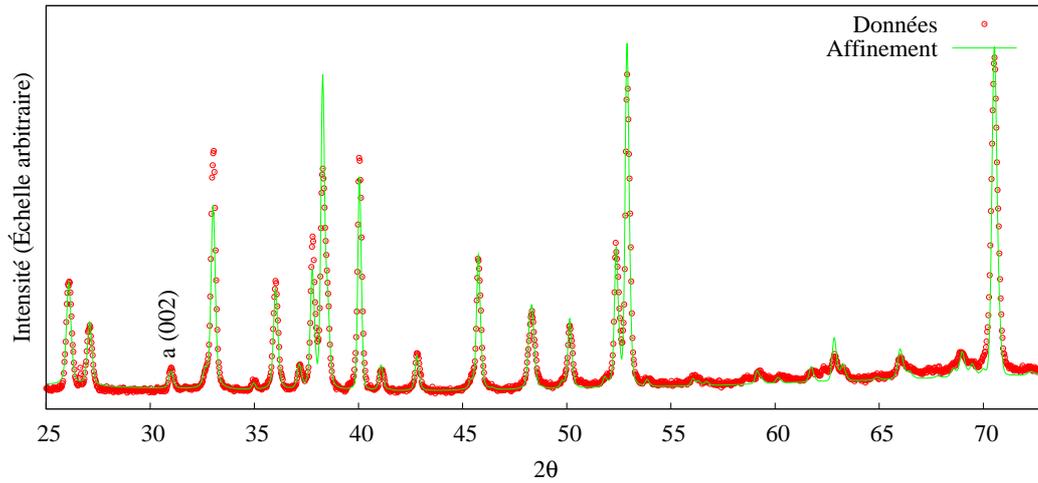


**Fig. 5.12:** Images MEB obtenues pour une concentration en phases polaires de 10mg (a,b) et 20mg (c,d) dans l'électrolyte à deux grossissement différents.

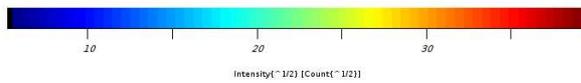
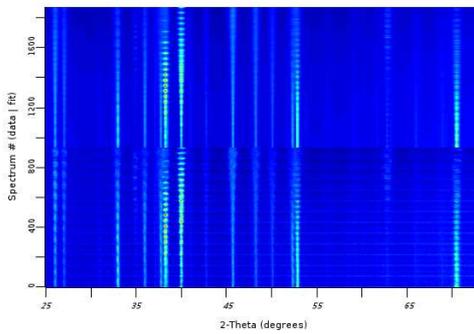
(Tab. 5.4). Les affinements ne nous renseignent pas sur une différence éventuelle entre ces deux dépôts. L'épaisseur et la taille des cristallites est sensiblement la même. Ceci indique que même si les grains observés au MEB présentent des tailles différentes pour 10 et 20mg d'ajout de WSM, les domaines cohérents restent de taille similaire. Ceci est une bonne indication de l'effet induit de WSM sur la cristallisation de l'aragonite, cette dernière pouvant développer un aspect macroscopique variable en fonction du pourcentage de WSM, tout en étant intrinsèquement contrôlée par cet extrait.

Comme à l'habitude, les aiguilles composants les choux-fleurs semblent donc porter l'axe  $\vec{c}$  de l'aragonite sur leur axe de croissance. Leur orientation ne semble a priori pas être particulièrement perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail et est différente suivant la quantité d'ajout.

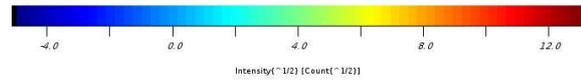
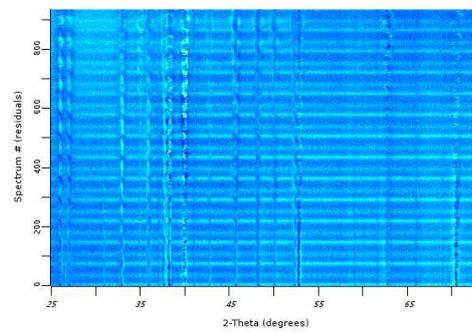
L'analyse de texture de ces dépôts (Fig. 5.15) montre, avec une bonne fiabilité, une faible orientation des axes  $\vec{c}$  de l'aragonite, en cohérence avec les images MEB. Pour les



(a)



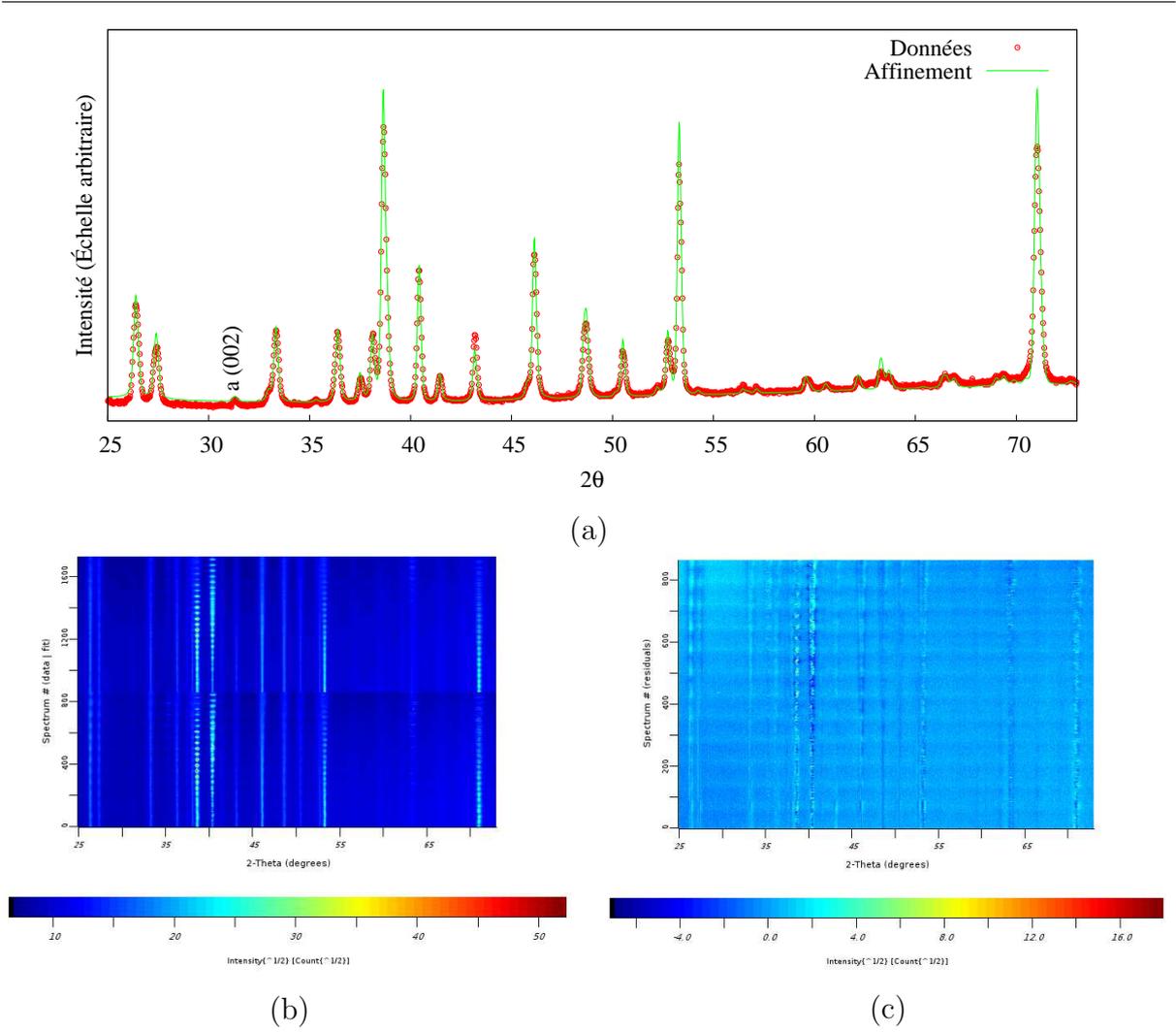
(b)



(c)

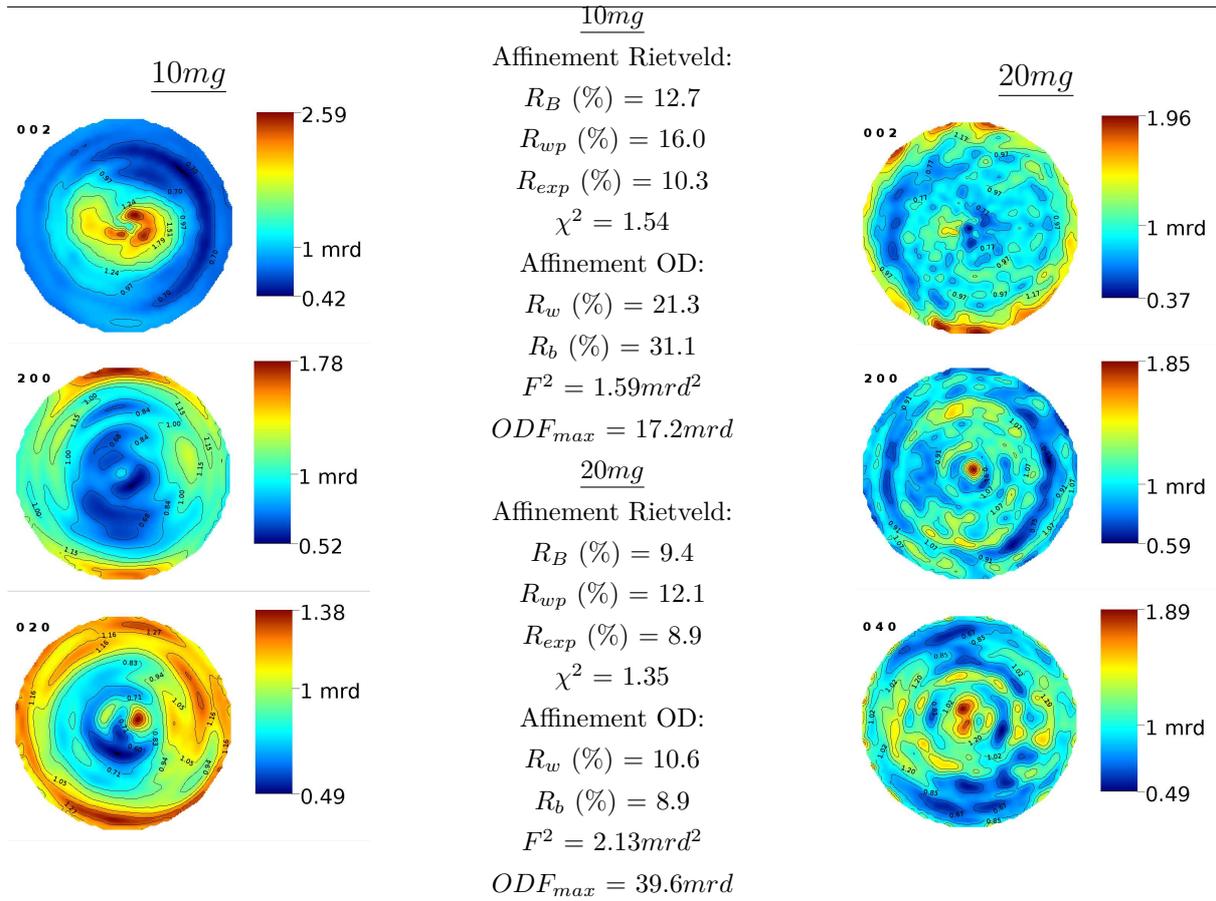
**Fig. 5.13:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'un dépôt réalisé avec un ajout de 10mg de phase polaire. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) validant le modèle. c) Diagramme de différences. Seul l'aragonite, en plus du titane, est ici détecté.

deux concentrations en phase polaire, le maximum de distribution des figures de pôles  $\{002\}$  est de  $2.59mrd$  et  $1.96mrd$  pour respectivement 10mg et 20mg d'ajout polaire. Cette différence de texture peut, par ailleurs, être notée en observant la différence d'intensité des pics  $\{002\}$  sur les diagrammes de diffraction X (Fig. 5.13a, 5.14a). Il existe donc, pour les plus forts ajouts, une tendance à diminuer l'orientation des axes  $\vec{c}$  de l'aragonite tout en tendant à les placer parallèlement au plan de l'échantillon (renfort sur la périphérie de la figure de pôles  $\{002\}$ ). Ce renfort est inexistant pour des ajouts moins élevés, pour lesquels les axes  $\vec{c}$  ont tendance à s'orienter perpendiculairement à la



**Fig. 5.14:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'un dépôt réalisé avec un ajout de  $20mg$  de phase polaire. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) validant le modèle. c) Diagramme de différences.

surface. Une autre différence de texture est à noter en observant les autres directions cristallines. En effet, pour  $10mg$  d'ajout, les directions  $\langle 200 \rangle$  et  $\langle 020 \rangle$  s'orientent dans le plan avec toujours un maximum d'orientation faible (respectivement  $1.78mrd$  et  $1.38mrd$ ) correspondant à leur distribution autour de  $\vec{c}$ . En revanche, dans le cas d'ajout de  $20mg$  les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  s'orientent perpendiculairement au plan de dépôt et présentent une texture plus importante ( $1.85mrd$  et  $1.89mrd$ ) au maximum d'orientation. Il semble donc que plus la quantité d'ajout de phases polaires est importante, plus la croissance des aiguilles, axes  $\vec{c}$  de l'aragonite, se fait dans le plan du substrat.



**Fig. 5.15:** Figures de pôles {002}, {200} et {020/040} de l'aragonite correspondant à deux concentrations différentes de phases polaires.

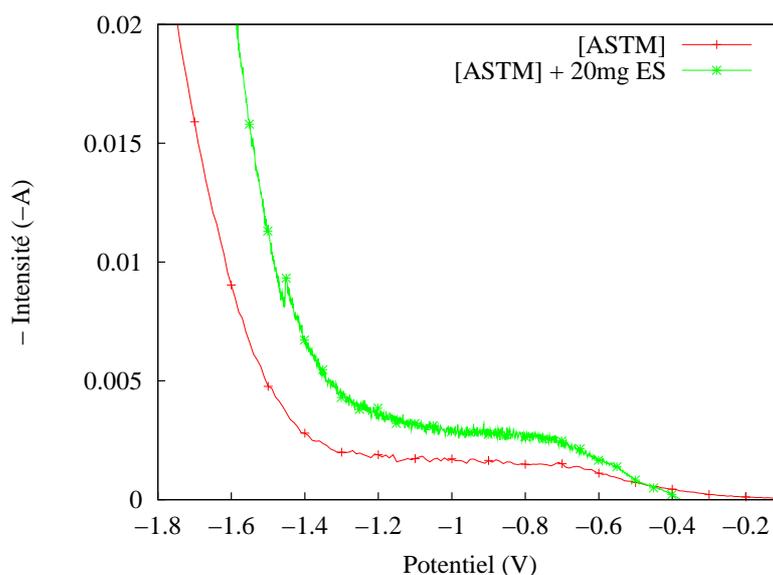
Il aurait été difficile de prédire une telle différence d'orientation à partir des images MEB (Fig. 5.12). En effet, sur ces images il n'est pas aisé d'imaginer la répartition des aiguilles d'aragonite à un niveau macroscopique, même en prenant comme hypothèse que les axes  $\vec{c}$  de l'aragonite suivent l'axe long des aiguilles. Comparé aux figures de pôles obtenues sur les échantillons sans ajout, déposés dans les mêmes conditions optimisées pour la croissance des axes  $\vec{c}$  perpendiculaires aux plans des couches, on constate que l'effet de l'ajout de WSM est destructeur de l'orientation recherchée. Cet ajout transforme la texture perpendiculaire  $\vec{c}_\perp$  en texture planaire  $\vec{c}_\parallel$ .

À la vue de ces résultats, il est donc possible d'affirmer que les phases polaires modifient le mode de croissance. Plus l'ajout de phases organiques est important, plus les aiguilles sont petites (passent de  $5\mu m$  à  $2\mu m$ ) (Fig. 5.12) et plus leur direction de croissance à lieu dans le plan de la surface, sous forme de texture planaire (Fig. 5.15).

---

### 5.3.2 Phase apolaire

Nous supposons aussi que la phase apolaire extraite de la nacre naturelle (ES) va modifier la croissance de l'aragonite à la surface de l'électrode. Nous avons utilisé le même protocole d'ajout dans l'électrolyte. Afin de pouvoir comparer son influence par rapport à la phase polaire, une courbe intensité-potentiel est réalisée afin d'observer une éventuelle variation de la frontière entre les domaines de réduction de l'eau et de l'oxygène et ainsi pouvoir connaître le potentiel à appliquer (Fig. 5.16).

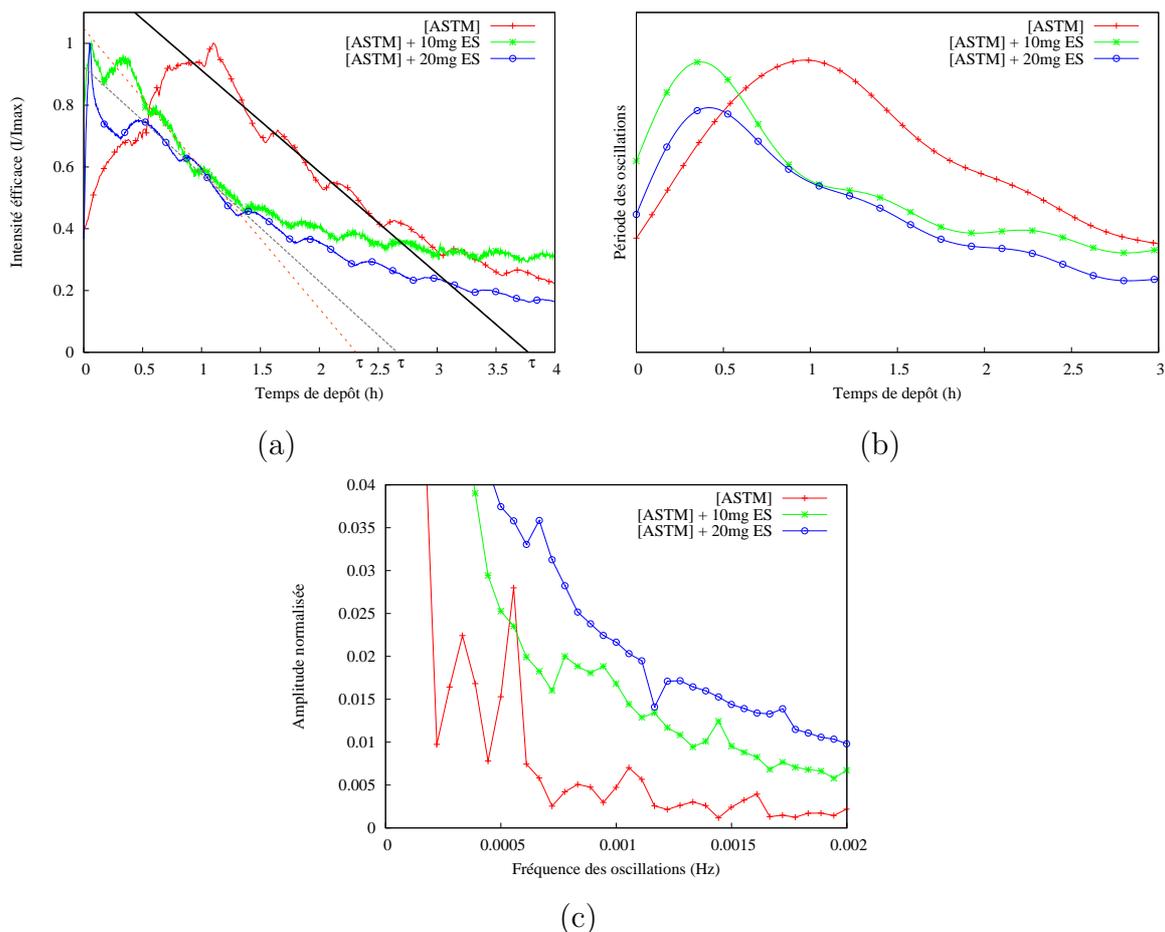


**Fig. 5.16:** Courbe intensité-potentiel réalisée pour un ajout de 20mg de phases apolaires extraites de la nacre naturelle de *Pinctada maxima*.

Les courbes  $I(V)$  nous indiquent également l'absence de palier franc ne permettant ainsi pas de statuer sur le potentiel de dépôt à appliquer lors d'un ajout de phases organiques apolaires apportées à l'électrolyte. Nous utiliserons un électrolyte normé *ASTM* avec un potentiel appliqué de  $-1.3V$ , une agitation moyenne et une température de  $40^{\circ}C$ , soit des conditions optimisées d'orientation à partir de la zone de réduction de l'eau afin de limiter le dégagement d'hydrogène à la surface.

Les courbes chronoampérométriques, correspondant aux deux concentrations différentes de phases apolaires, présentent une tendance classique (Fig. 5.17a) pour nos types de dépôts.

La différence la plus notable observable sur ces courbes est la pente de la phase ascendante en début d'application du potentiel pour un ajout de 20mg de phase apolaire. En effet, l'intensité augmente très rapidement, contrairement à un dépôt purement mi-

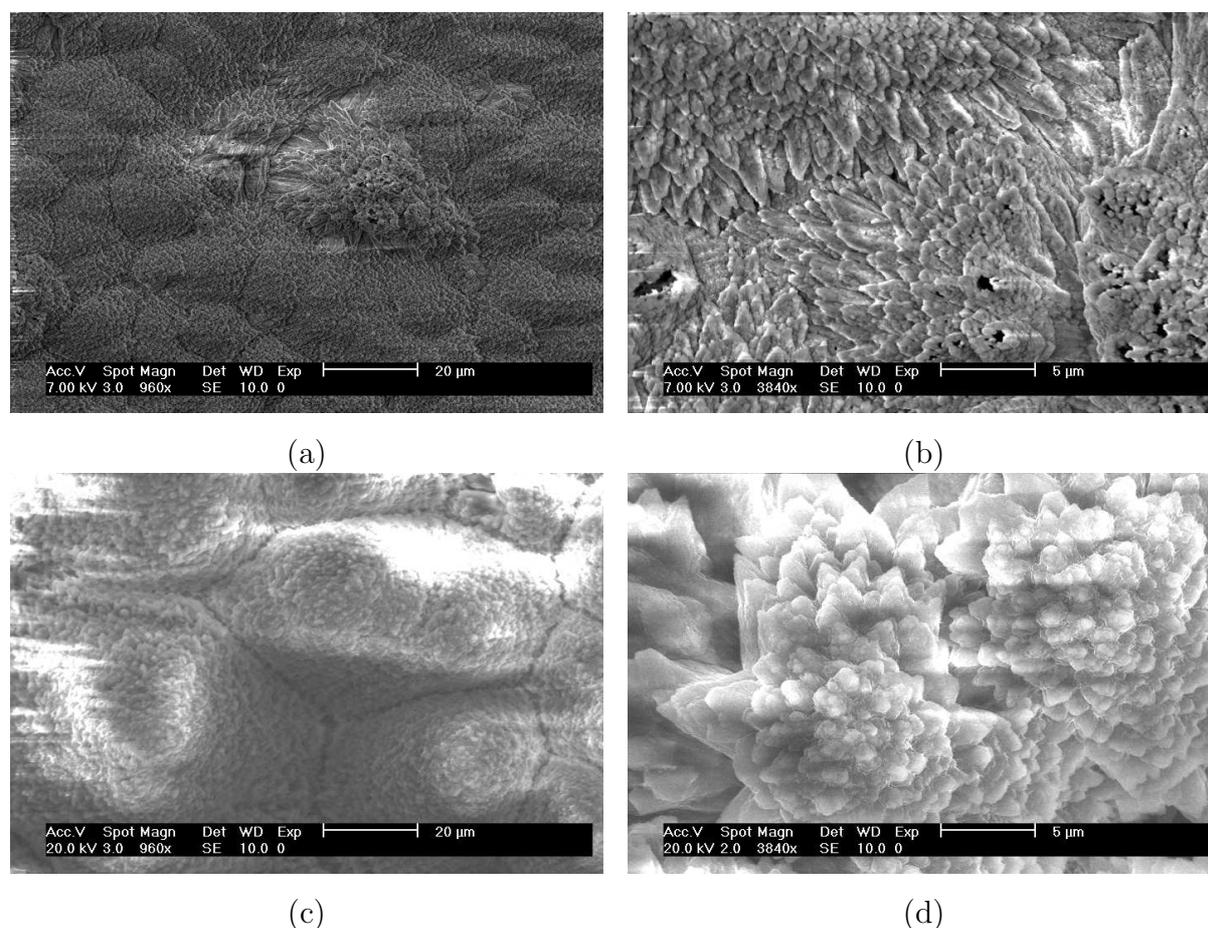


**Fig. 5.17:** Courbes chronoampérométriques dans le cas minéral et pour les deux concentrations de phases apolaires extraites de la nacre naturelle de *Pinctada maxima* (a), leurs transformées de Fourier respectives visualisées en période en fonction du temps (b) et en fréquence (c).

néral. En revanche, les pentes des phases décroissantes, correspondant au processus de blocage de la surface, semblent être identiques pour 10mg et 20mg d'ES et comparés à la courbe d'un électrolyte minéral. Il est toutefois possible de noter une différence avec l'ajout de WSM, l'accroissement de l'intensité en début de dépôt est beaucoup plus abrupte. Par ailleurs, il est possible de remarquer que la variation des périodes dans le temps (Fig. 5.17b) est sensiblement la même quelle que soit la quantité de phase apolaire ajoutée à l'électrolyte. L'intensité mesurée en fin de dépôt nous permet aussi de supposer qu'il peut être poreux. Par ailleurs, les périodes des oscillations de l'intensité pour ces deux ajouts de phases apolaires (Fig. 5.17c) semblent être peu différentes, d'environ 11min et 20min. Les deux concentrations d'ES ne semblent pas avoir d'effets différents sur les courbes chronoampérométriques ni les périodes des oscillations.

---

Comparés aux dépôts réalisés avec ajout de phase polaire, les nouveaux dépôts obtenus présentent une porosité bien plus faible à l'échelle de  $10 - 20\mu m$  (Fig. 5.18).

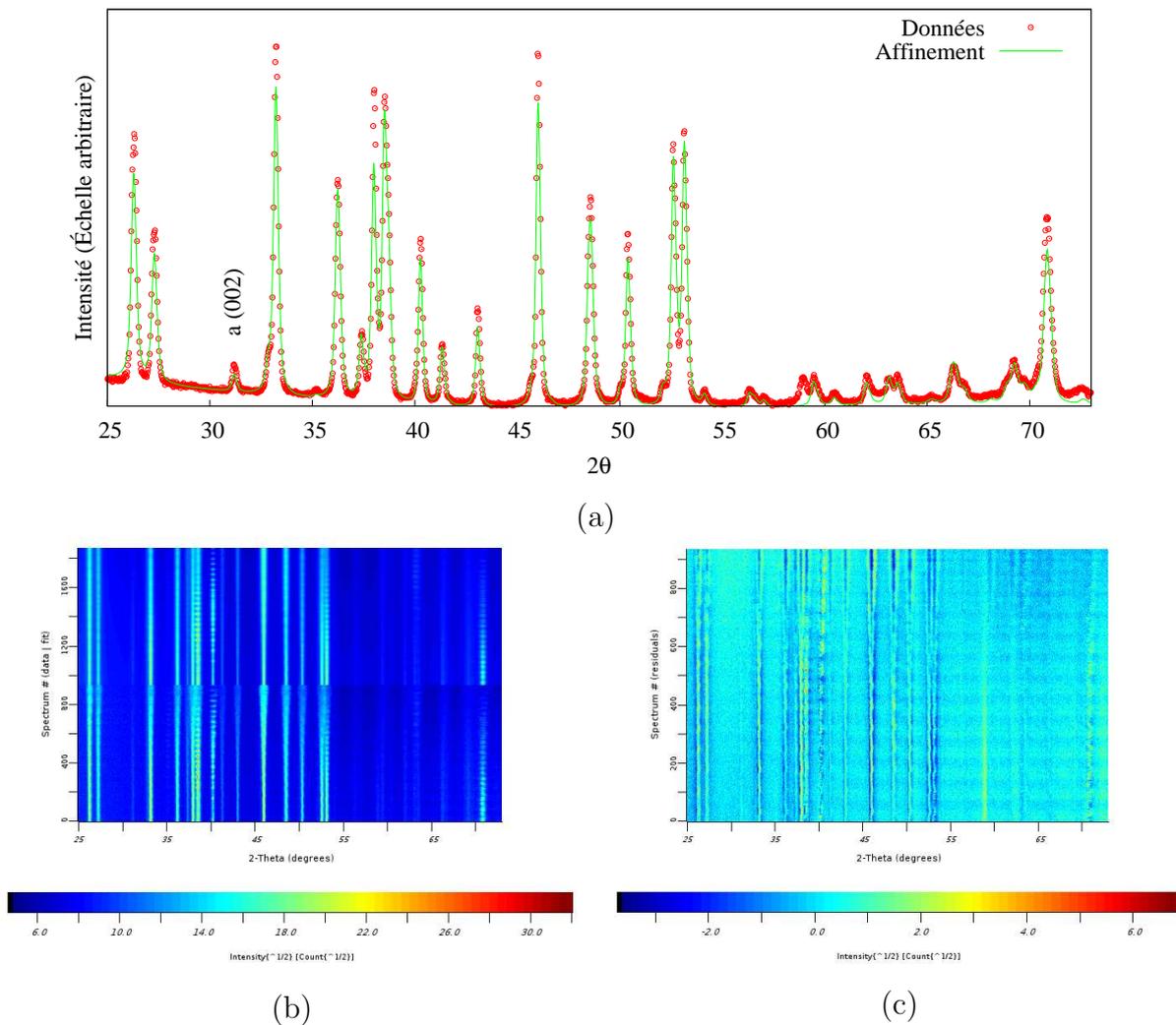


**Fig. 5.18:** Images MEB obtenus pour une concentration en phases apolaires de  $10mg$  (a,b) et  $20mg$  (c,d) dans l'électrolyte à deux grossissements différents.

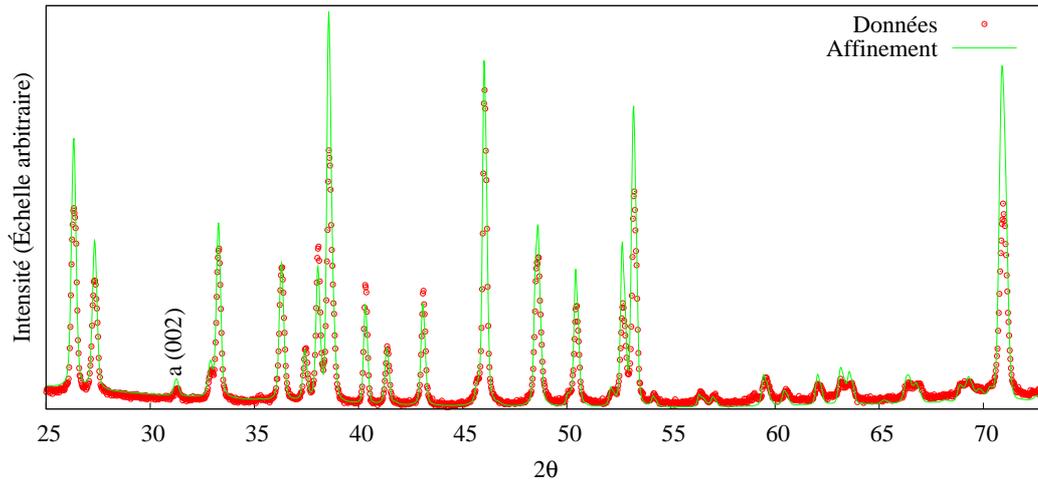
Il est possible de repérer des zones homogènes d'environ  $15$  à  $20\mu m$  pour  $10mg$  d'ajout et de  $80$  à  $100\mu m$  pour  $20mg$  d'ajout) (Fig. 5.18a,c). L'observation détaillée à faible grossissement, révèle que ces zones homogènes présentent des formes hexagonales non-régulières, mieux dessinées pour  $20mg$  que pour  $10mg$ . Ces formes, bien que macroscopiques, font penser à la symétrie pseudo-hexagonale des cristaux d'aragonite observés précédemment. À grossissement plus élevé (Fig. 5.18b,d), il est possible d'observer les formes microscopiques des cristaux d'aragonite. Leurs formes, dans les deux cas d'ajout de phases organiques apolaires, rappellent celles des choux-fleurs vus précédemment mais déformés et très aplatis. Une différence importante est à noter: pour  $10mg$  d'ES les choux fleurs font environ  $20\mu m$  de diamètre et sont composés de bâtonnets d'environ  $0.5\mu m$  de section. Ici encore, la section est de forme pseudo-hexagonale rappelant l'aragonite. En

revanche dans le cas d'ajout de 20mg d'ES, la taille des choux-fleurs se trouve augmentée à environ  $40\mu\text{m}$  et les bâtonnets sont maintenant en forme d'aiguilles effilées. La texture et la taille des cristallites semblent être différemment modifiées par l'ajout de phases apolaires en concentrations différentes.

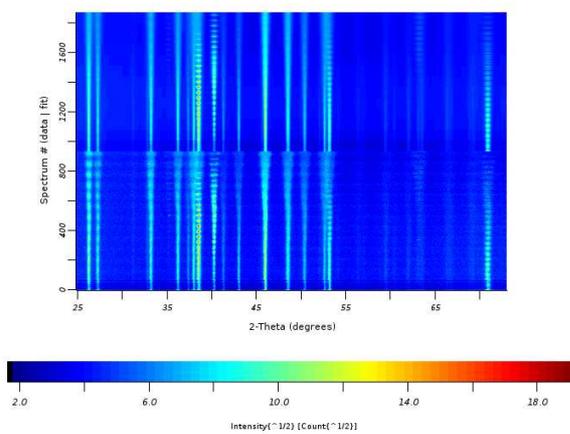
Les diagrammes de diffraction de rayons X (Fig. 5.19a, 5.20a), correspondant aux deux concentrations de phases apolaires, nous permettent de voir que seul l'aragonite permet d'indexer le diagramme.



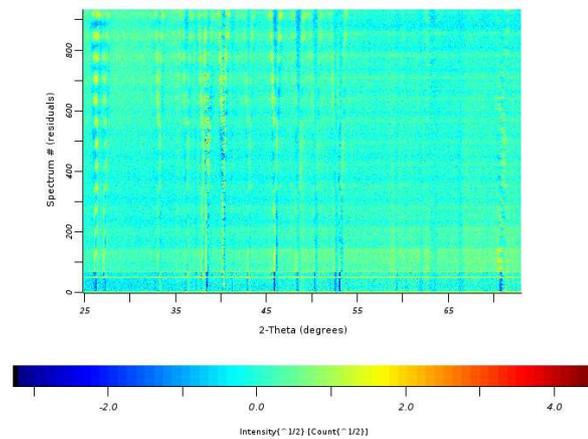
**Fig. 5.19:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'un dépôt réalisé avec un ajout de 10mg de phase apolaire. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) montrent la validité du modèle. c) Diagramme de différences.



(a)



(b)



(c)

**Fig. 5.20:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'un dépôt réalisé avec un ajout de 20mg de phase apolaire. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) validant le modèle. c) Diagramme de différences.

Il est donc possible d'affirmer que les choux-fleurs vus précédemment sur les images MEB sont composés exclusivement d'aragonite. Par ailleurs on peut remarquer une différence d'intensité du pic correspondant au plan (002) de l'aragonite, entre les deux différents ajouts. Il semble en effet que l'intensité du plan (002) est plus importante pour 10mg d'ajout que pour 20mg.

L'analyse combinée effectuée sur ces diagrammes (Tab. 5.5) nous permet d'accéder à des paramètres du dépôt comme son épaisseur et la dimension isotrope des cristallites. Les affinements ne nous renseignent pas sur une différence précise entre les dépôts. Il est

ajout de ES	épaisseur (Å)	taille (Å)
10mg	13357(12)	1211.13(8)
20mg	10984(11)	1126.5(5)

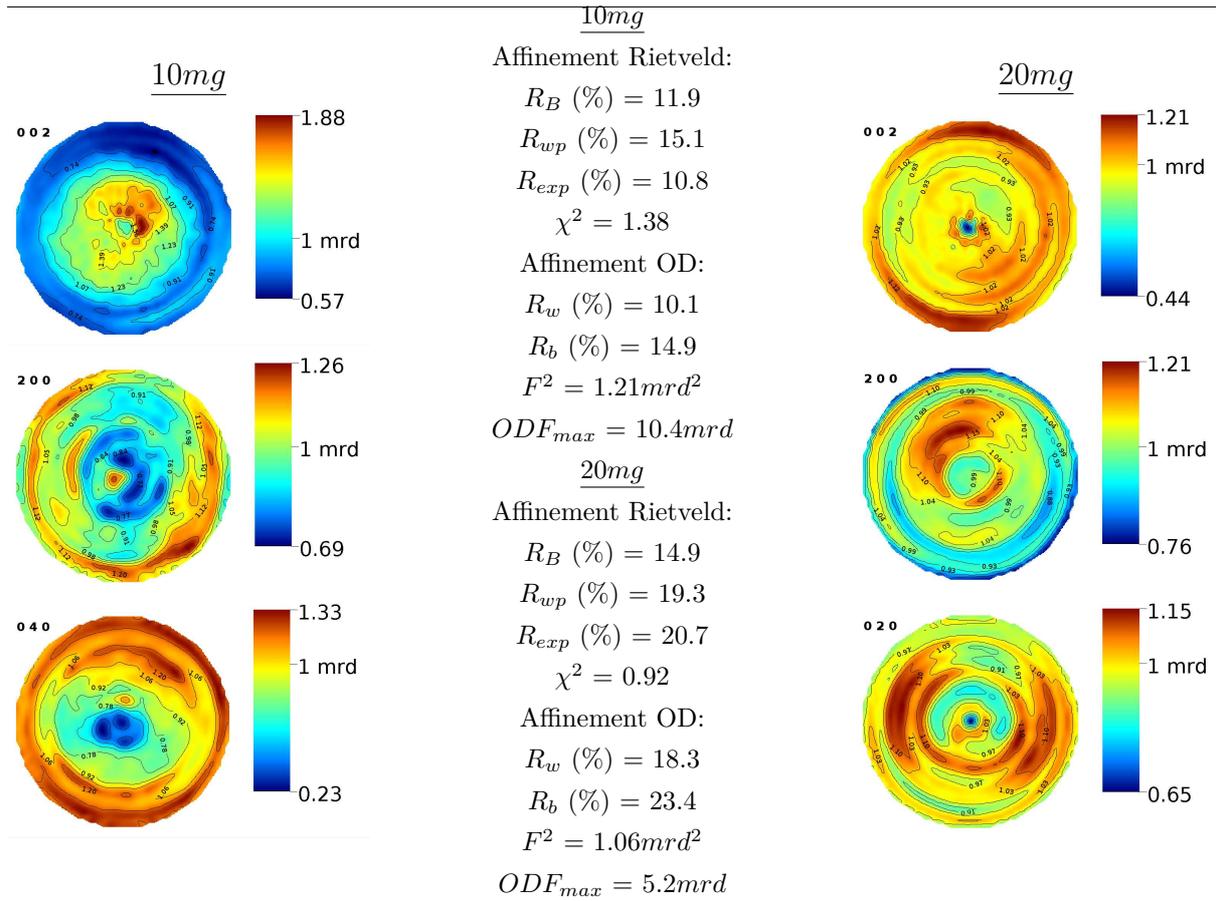
**Tab. 5.5:** Épaisseurs et taille de cristallites obtenues par affinement Rietveld pour deux concentrations différentes de phases apolaires.

pourtant possible de dire que pour un ajout de 20mg d'ES dans l'électrolyte, l'épaisseur et la taille des cristallites diminuent, par rapport à un ajout de 10mg.

Les aiguilles, ou les feuillets, composant les choux-fleurs, semblent donc porter l'axe  $\vec{c}$  de l'aragonite sur leur axe de croissance. Leur orientation semble être différente suivant la quantité d'ajout. En effet, la texture relevée sur les images MEB semble plus forte dans le cas d'un ajout de 10mg de phases apolaires. L'analyse en texture de ces dépôts (Fig. 5.21) révèle une forte différence d'orientation des cristaux d'aragonite à la surface de l'électrode de travail.

Les facteurs de fiabilité étant faibles, il est possible de conclure que les axes  $\vec{c}$  de l'aragonite sont orientés perpendiculairement à la surface pour l'ajout de 10mg et préférentiellement dans le plan du substrat pour 20mg. Par ailleurs, les figures de pôles {002} présentent un maximum de distribution faible, plus faible pour 20mg (1.21mrd) que pour 10mg (1.88mrd). Cette différence a été décelée sur les diagrammes de diffraction X (Fig. 5.19, 5.20). Nous pouvons simplement conclure que, pour 20mg d'ajout, les axes  $\vec{c}$  de l'aragonite semblent être orientés dans toutes les directions sauf perpendiculairement au plan de l'électrode, résultant encore une fois en une texture planaire  $\vec{c}_{//}$ . En revanche, il ne semble pas exister de différence notable pour les autres directions cristallines. Les maximums d'orientation sont en effet plus faibles pour 20mg (1.21 et 1.15mrd) que pour 10mg (1.26mrd et 1.33mrd), sur les figures de pôles {200} et {020} respectivement. En revanche, la répartition d'orientation des directions {200} et {020} n'est pas fondamentalement différente entre 10mg et 20mg. Les directions citées semblent en effet être réparties presque aléatoirement dans le plan. Ici, nous retrouvons une destruction de la texture recherchée lors d'ajout de phases organiques, apolaires, extraites par rapport au cas d'un dépôt minéral.

Ces résultats nous montrent que les phases apolaires modifient le mode de croissance cristalline de l'aragonite dans nos conditions de dépôt. L'ajout de phases organiques apolaires semble impliquer une désorientation des axes  $\vec{c}$  de l'aragonite (Fig. 5.21). Les bâtonnets se transforment en aiguilles à mesure de l'augmentation d'ES dans l'électrolyte



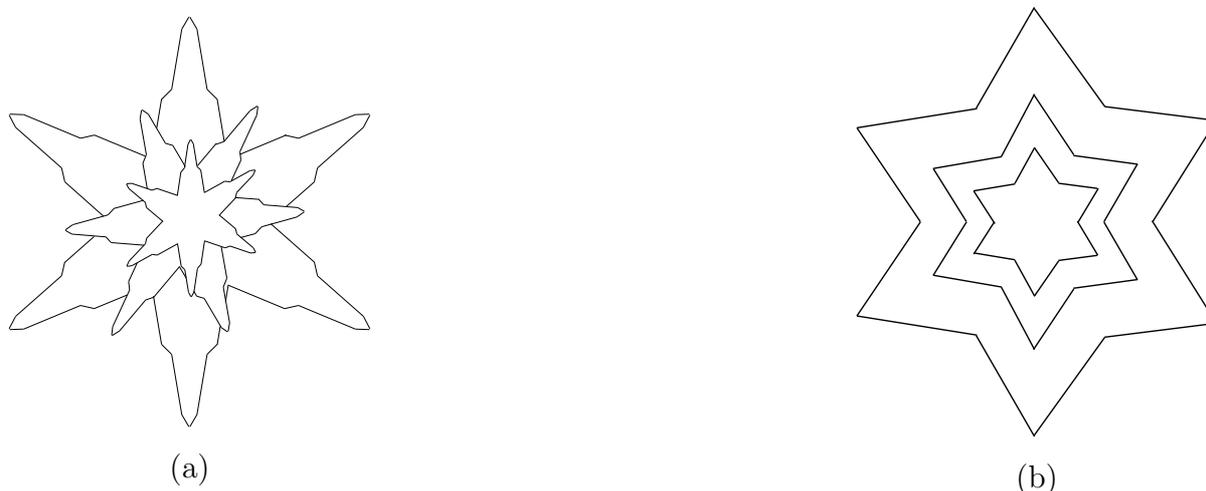
**Fig. 5.21:** Figures de pôles {002}, {200} et {020/040} de l'aragonite correspondant à deux concentrations différentes de phases apolaires.

et semblent aussi augmenter en taille bien que les domaines diffractant ne semblent pas ou peu être modifiés.

Compte tenu des figures de pôles calculées, nous pouvons estimer que les phases apolaires ne renforcent pas la texture des cristaux d'aragonite pendant la croissance. En revanche l'ajout de WSM semble, en raison de maximum d'orientation plus important, nous laisser penser que les molécules polaires modifient la force de texture ( $F^2 = 1.59mrd^2$ ,  $F^2 = 2.13mrd^2$  pour WSM et  $F^2 = 1.21mrd^2$ ,  $F^2 = 1.06mrd^2$  pour ES par rapport au cas minéral pour lequel on obtient  $F^2 = 2.0mrd^2$ ) en orientant précisément les axes  $\vec{a}$  de l'aragonite perpendiculairement au plan du substrat. À la vue de ces résultats, il est possible de supposer que la polarité des molécules présentes dans les phases organiques de nacres naturelles de *Pinctada maxima*, permettent à ces dernières de s'aligner sur le champ électrique créé par le montage électrochimique. Il est aussi possible de repérer une

---

différence sur les cristaux contenus dans les choux-fleurs. En effet, nous avons reperé que la croissance était réalisée sous la forme d'aiguilles de taille différente. Leur orientation par rapport au plan du substrat différait en moyenne comme le montre les figures de pôles, mais semblent aussi présenter des formes d'aiguilles distinctes. À partir des images MEB, nous avons essayé de modéliser ces cristaux (Fig. 5.22).



**Fig. 5.22:** Modèles probables pour un ajout de phases polaires (a) et apolaires (b).

On remarque une forme effilée très différente lors d'ajout de phases polaires (Fig. 5.12b,d) et apolaires (Fig. 5.18b,d). Dans le cas d'ajout de WSM, les aiguilles présentent une cassure le long de leur axe de croissance (Fig. 5.22a). Alors que dans le cas d'ajout d'ES, les aiguilles sont de formes presque triangulaires (Fig. 5.22b). Elles apparaissent différentes en forme par rapport au cas purement minéral mais aussi aux cristaux ayant cru en présence de chitosan, pour lesquels la croissance est réalisée sous forme de bâtonnets plus ou moins organisés. En revanche, une constante cristalline est reperée dans tous les cas. La symétrie pseudo-hexagonale est respectée dans les bâtonnets précédemment vus et dans les aiguilles, le long de l'axe de croissance et la répartition spatiale de ces dernières (symétrie d'ordre 6).

### 5.3.3 Discussion

Existe-il des différences, ou des similarités, entre les dépôts réalisés avec ajout de chitosan, de WSM et d'ES? Premièrement, la taille affinée des cristallites (Tab. 5.2, 5.4, 5.5) dans ces trois types de dépôts semble presque identique pour un ajout de 10mg de WSM, d'ES et de chitosan (environ 1250Å), et légèrement plus faible pour 20mg (environ 1140Å). Dans le cas purement minéral, la taille moyenne des cristallites est plutôt aux alentours

---

de 800Åselon les conditions d'élaboration (Tab. 4.4, 4.5). Ce résultat nous permet donc de supposer que les différentes molécules en présence lors de la croissance semblent se comporter comme des molécules intracristallines qui auraient tendance à faire augmenter les dimensions (isotropes) des domaines cohérents. En effet, nous verrons plus tard que dans des coquilles naturelles, la taille des cristallites est proche des dimensions visibles compte tenu de notre résolution instrumentale (typiquement dans *Pinctada maxima*, les tailles sont de 1 à 2 $\mu m$ ). Corrélativement, on observe une sectorisation en prismes hexagonaux plus petits des cristallites lors de l'ajout de chitosan (Fig. 4.28a  $\rightarrow$  5.3c, 5.9a). Deuxièmement, la texture mesurée sur ces 3 types de dépôts (Fig. 5.7, 5.15, 5.21) semble ne présenter qu'une seule similarité importante: une orientation plus importante des plans {200} des cristallites d'aragonite perpendiculaires à la surface du substrat que pour les dépôts minéraux (pour la forte concentration de WSM et ES seulement). À la vue de ces résultats, il semble que le chitosan et les phases organiques (en forte concentration) extraites des nacres naturelles ont un effet similaire sur la croissance de l'aragonite biomimétique dans nos conditions de dépôt, d'un point de vue textural. Cette fois il est donc tentant de supposer que le chitosan et les phases naturelles (WSM et ES) opèrent (en grande partie pour les phases extraites) comme des molécules intercristallines qui ont tendance à imposer une croissance orientée de l'aragonite avec les axes  $\vec{c}$  dans le plan du substrat. Ce schéma dans le cas du chitosan est en accord avec les déductions de Evans (2008). Toutefois, nous restons sur une ambiguïté apparente, avec des molécules organiques soit intra- soit inter-cristallines. Cette ambiguïté est levée si les molécules peuvent jouer les 2 rôles. Ceci semblerait possible puisque pour les faibles concentrations de WSM et ES, la texture n'est que très peu modifiée par rapport au cas purement minéral. Le chitosan quant à lui module fortement la texture tout en conservant des cristallites de formes grossièrement similaires au cas minéral. Pour WSM et ES, la texture se modifie lors de l'accroissement de concentration, tout en diminuant la taille moyenne des cristallites. Dans ce cas, il semble donc qu'une compétition s'opère entre texture (effet intercristallin) et tailles des cristallites (effet intracristallin).

---

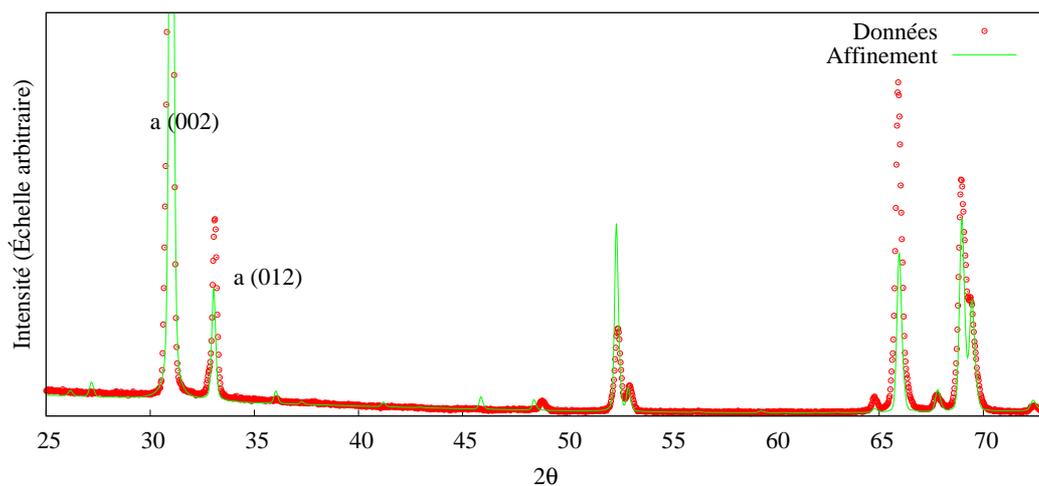
## 5.4 Influence des molécules organiques sur la structure

Nous allons essayer de détailler l'influence que peuvent avoir les molécules organiques, intra- et intercrystallines, dans un cas synthétique et naturel, sur la déformation de la structure cristalline de l'aragonite. Nous allons expliciter les modifications engendrées sur la maille de l'aragonite ainsi que sur la position des atomes au sein de la maille élémentaire. Boaz Pokroy (Pokroy et al. 2007) a introduit une distance remarquable dans les groupements  $CO_3^{2-}$  de l'aragonite:  $Z_{C-O_1}$ . Nous utiliserons ce paramètre pour quantifier la modification de la structure sous l'action des molécules organiques.

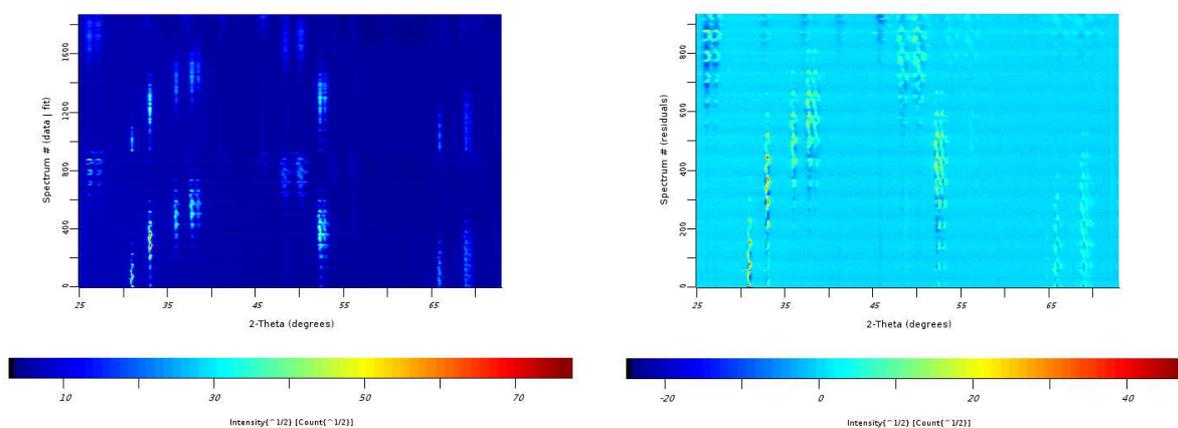
### 5.4.1 Texture de deux coquillages: un gastéropode et un bivalve

Il peut être intéressant de procéder à une analyse en texture des nacres afin de mieux comprendre leur organisation cristalline. Cet arrangement est spécifique à chaque espèce, comme le révèlent différents travaux (Chateigner et al. 2000; Ouhenia et al. 2008a; Weiner et Traub 1980). Nous nous sommes intéressés à deux bivalves: *Haliotis tuberculata tuberculata* et *Pinctada maxima*. Il a été aisé de découper un échantillon plan sur *Pinctada maxima*, en revanche *Haliotis tuberculata* présente une coquille fortement ondulée. Ces ondulations ont fait varier l'intensité mesurée par le détecteur en raison d'une variation importante du décalage en  $z$  du support d'échantillon lors de sa rotation autour des axes  $\chi$  et  $\varphi$ . C'est pourquoi l'analyse en texture par rayons X fut plus difficile à mettre en place dans le deuxième cas, ce qui a eu pour effet de réduire les données utilisées dans l'affinement. Les enregistrements effectués sur ces nacres ont donc été réalisés pour un scan en  $\chi$  ( $0^\circ < \chi < 355^\circ$ ) et  $\varphi$  ( $0^\circ < \varphi < 355^\circ$ ) avec un pas de  $2.5^\circ$  ( $5^\circ$  pour *Haliotis tuberculata*) afin d'avoir une résolution plus importante sur la distribution d'orientation des cristaux d'aragonite. On peut voir sur les diagrammes de diffraction X (Fig. 5.23, Fig. 5.24) que les pics correspondant au plan (002) pour *Haliotis tuberculata* et (012) (mal affiné en raison de la forte texture) pour *Pinctada maxima* présentent une intensité très importante par rapport aux autres plans.

Les affinements semblent bons sur le diagramme présentant la différence entre données brutes et données affinées ainsi que sur les diagrammes  $2D$  des intensités. On remarque bien sûr la présence unique d'aragonite. Par ailleurs, les figures de pôles  $\{002\}$  et  $\{200\}$  de l'aragonite pour ces deux nacres (Fig. 5.25a,b,c,d) montrent une forte texture.



(a)

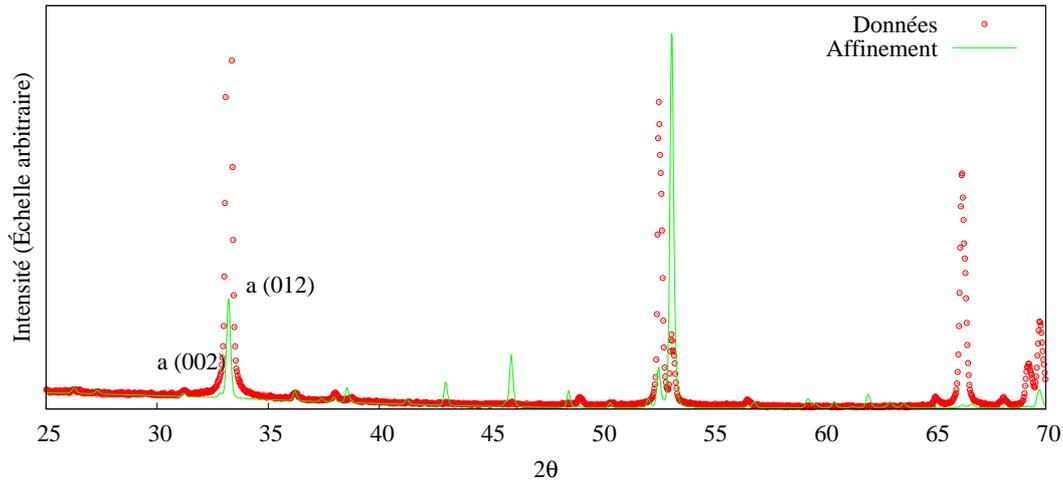


(b)

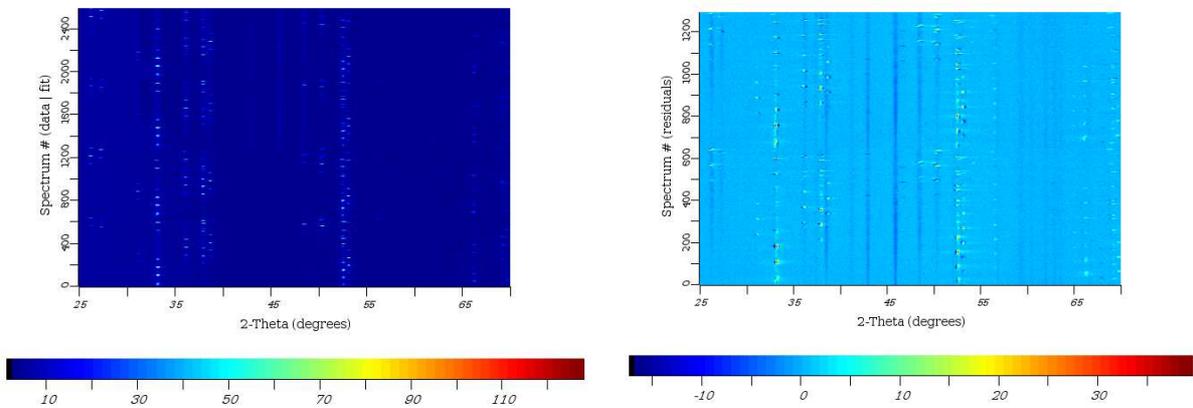
(c)

**Fig. 5.23:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'un échantillon de nacre de *Haliotis tuberculata tuberculata*. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) montrent la validité du modèle. c) Diagramme de différences.

Les facteurs de fiabilité respectifs, dépendant de la force de texture, semblent très élevés avec  $\chi^2$  valant 3.15 pour *Haliotis tuberculata* et 2.19 pour *Pinctada maxima*. Cependant, du fait d'un grand nombre de données (jusqu'à 1872 diagrammes dans le cas de *Pinctada maxima*) et de la présence d'une certaine cristallinité des molécules organiques incluses dans la structure minérale, ces valeurs peuvent être considérées comme de bonne qualité. Les cristaux d'aragonite dans ces nacres naturelles présentent une texture élevée, avec un maximum sur la figure de pôles  $\{002\}$  de 75mrd et 171mrd pour *Haliotis tuberculata* (Fig. 5.25a) et *Pinctada maxima* (Fig. 5.25c) respectivement. Les figures de pôles  $\{200\}$  montrent, respectivement, un maximum de 8mrd (Fig. 5.25b) et 84mrd (Fig.



(a)



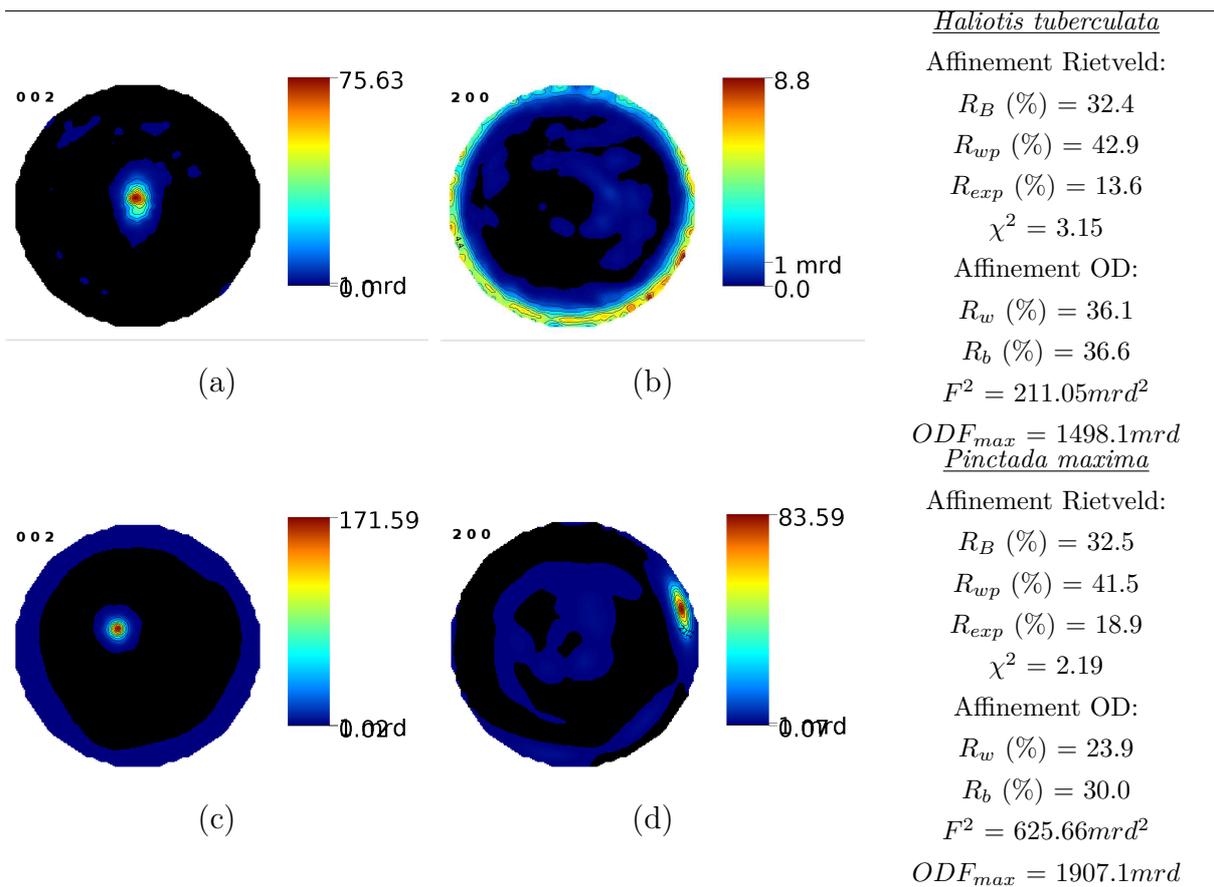
(b)

(c)

**Fig. 5.24:** a) Diagramme de diffraction X (en  $\chi = 0^\circ$  et sommé en  $\varphi$ ) d'un échantillon de nacre de *Pinctada maxima*. b) Ensemble des diagrammes de diffraction mesurés (en bas) et affinés (en haut) permettent de valider le modèle. c) Diagramme de différences.

5.25d) pour *Haliotis tuberculata* et *Pinctada maxima*. Il est possible de relever la force de texture très élevée dans ces deux nacres:  $F^2 = 211.05\text{mrd}^2$ ,  $ODF_{max} = 1498.1\text{mrd}$  pour *Haliotis tuberculata* et  $F^2 = 625.66\text{mrd}^2$ ,  $ODF_{max} = 1907.1\text{mrd}$  pour *Pinctada maxima*. La différence notée ici est dûe au type de nacre, car l'arrangement à grande échelle est respecté dans ces nacres. Il faut par ailleurs remarquer que la densité d'orientation des cristaux est valable pour 100% des cristaux sondés dans les échantillons respectifs. À aucun moment nous avons obtenu une orientation aussi homogène dans nos dépôts.

Pour *Haliotis tuberculata*, la texture est typiquement une texture de fibre dont l'axe de symétrie infinie est orienté perpendiculairement à la coquille et correspond aux axes



**Fig. 5.25:** Figures de pôles des directions {002} et {200} de la nacre de *Haliotis tuberculata* (a,b) et de *Pinctada maxima* (c,d).

$\vec{c}$  de l'aragonite. La texture de fibre explique les valeurs relativement faibles de densité sur {200}.

Pour *Pinctada maxima*, en raison d'une coupe non-parallèle au plan de la coquille, un décalage du plan d'analyse est observé (décalage de quelques degrés des figures de pôles). On peut néanmoins dire que cette texture est typique d'une nacre en briques dont les plaquettes d'aragonite présentent un double maillage. Ce qui caractérise aussi ces nacres est la forte relation de corrélation, à grande échelle, entre les axes  $\vec{a}$  et/ou  $\vec{b}$  des plaquettes pseudo-hexagonales qui la compose. En effet, l'observation de la figure de pôles {200}, révèle un pôle prépondérant quasiment aligné avec l'axe  $\vec{M}$  de l'échantillon et quatre autres pôles à 60° environ entre eux montrant l'existence du double maillage, avec un volume maclé relatif de moins de 100%.

L'analyse combinée (Tab. 5.6) montre que les cristallites d'aragonite présentent une taille moyenne inférieure pour *Haliotis tuberculata* que pour *Pinctada maxima*.

	<i>Haliotis tuberculata</i>	<i>Pinctada maxima</i>
Cristallites (Å)	2507(26)	3696(0.8)

**Tab. 5.6:** Dimension du domaine diffractant (forme des cristallites isotrope) des nacres de *Haliotis tuberculata tuberculata* et *Pinctada maxima* calculée par analyse combinée.

Ceci peut être directement relié à la différence de structure qui est, en volume, plus régulière dans le cas de *Pinctada maxima* (nacre en briques) et donc répercute sur le calcul un volume diffractant cohérent vis-à-vis de la diffraction plus important.

Ces différences calculées par analyse combinée doivent certainement trouver leurs sources dans la structure de l'aragonite. Nous allons essayer de lister les différences calculées entre la nacre naturelle, les dépôts en présence de molécules organiques, synthétiques ou naturelles, et les dépôts minéraux.

## 5.4.2 Structure

L'analyse combinée en texture par rayons X nous permet d'accéder à différents paramètres cristallins. Entre autres, la dimension des cristallites (vue jusqu'à maintenant), les paramètres de maille et les positions atomiques des atomes dans les cristaux d'aragonite. L'analyse en texture permet d'utiliser un grand nombre de données (936 à 1872 diagrammes de diffraction X dans nos analyses) ce qui donne une meilleure précision sur les paramètres affinés. Les paramètres de maille de l'aragonite semblent être modifiés en fonction de l'influence des molécules organiques présentes durant la croissance (Tab. 5.7).

Différentes tendances sont à relever dans ce récapitulatif:

1. Les paramètres de maille calculés pour un ajout de chitosan, solution de CAP (chitosan et acide polyacrylique dilué), ne varient que très peu ( $\Delta a = -0.00152\text{\AA}$ ,  $\Delta b = 0.0024\text{\AA}$ ,  $\Delta c = 0.0023\text{\AA}$ ,  $\Delta V = 0.09\text{\AA}^3$ ) par rapport à la valeur synthétique. À priori, les molécules de chitosan n'entrent pas dans la maille de l'aragonite et ne modifient que la texture.
2. Une similarité importante semble exister entre un ajout de 20mg de WSM ou 10mg de ES d'une part, et aussi pour un ajout de 10mg de WSM ou 20mg de ES d'autre part. La maille primitive présente une tendance opposée: dans un cas (20mg de WSM de 10mg de ES) elle tend à être réduite (respectivement de  $-0.62$  et  $-0.16\text{\AA}^3$ ), dans l'autre (10mg de WSM de 20mg de ES) à être augmentée (respectivement de  $1.33$  et  $1.32\text{\AA}^3$ ). Il faut noter aussi que les paramètres  $a$  et  $b$  ont une tendance

	paramètres de maille		V	$\Delta$ paramètres		$\Delta V$
synthétique	a	4.9614	226.91	$\Delta a$	0	0
	b	7.9671		$\Delta b$	0	
	c	5.7404		$\Delta c$	0	
minéral	a	4.9673(5)	227.87	$\Delta a$	0.0059	0.96
	b	7.9826(0)		$\Delta b$	0.01550	
	c	5.7467(8)		$\Delta c$	0.0063	
chitosan	a	4.9598(8)	226.99	$\Delta a$	-0.0015	0.09
	b	7.9695(0)		$\Delta b$	0.0024	
	c	5.7427(4)		$\Delta c$	0.0023	
WSM (10mg)	a	4.9713(3)	228.24	$\Delta a$	0.0099	1.33
	b	7.9811(9)		$\Delta b$	0.0140	
	c	5.7525(4)		$\Delta c$	0.0121	
WSM (20mg)	a	4.9547(2)	226.28	$\Delta a$	-0.0066	-0.62
	b	7.9572(4)		$\Delta b$	-0.0098	
	c	5.7394(8)		$\Delta c$	-0.0009	
ES (10mg)	a	4.9581(4)	226.73	$\Delta a$	-0.0032	-0.16
	b	7.9621(8)		$\Delta b$	-0.0049	
	c	5.7434(5)		$\Delta c$	0.0030	
ES (20mg)	a	4.9704(3)	228.22	$\Delta a$	0.0090	1.32
	b	7.9815(4)		$\Delta b$	0.0144	
	c	5.7529(4)		$\Delta c$	0.0125	
<i>Haliotis tuberculata</i>	a	4.9480(2)	225.75	$\Delta a$	-0.0133	-1.14
	b	7.9427(6)		$\Delta b$	-0.0243	
	c	5.7443(6)		$\Delta c$	0.0039	
<i>Pinctada maxima</i>	a	4.9673(2)	226.74	$\Delta a$	0.0059	-0.15
	b	7.9500(5)		$\Delta b$	-0.0170	
	c	5.7418(5)		$\Delta c$	0.0014	

**Tab. 5.7:** Paramètres de maille de l'aragonite calculés par analyse combinée comparés à leur valeur synthétique (données en Å et Å<sup>3</sup>).

commune à être réduits (respectivement pour 20mg de WSM et de 10mg de ES de  $\Delta a = -0.0066\text{Å}$ ,  $\Delta b = -0.0098\text{Å}$  et  $\Delta a = -0.0032\text{Å}$ ,  $\Delta b = -0.0049\text{Å}$ ).

3. Pour les nacres naturelles, le volume élémentaire est réduit par rapport à la maille synthétique. La différence notable entre les deux nacres étudiées est l'ampleur de cette réduction des paramètres de maille ( $-1.14\text{ Å}^3$  pour *Haliotis tuberculata* et  $-0.15\text{ Å}^3$  pour *Pinctada maxima*).

Par ailleurs, nos résultats indiquent que les plus fortes textures de l'aragonite ont été mesurées dans nos dépôts obtenus pour 20mg de WSM et 10mg de ES. La variation du

---

volume élémentaire présente la même tendance que celle des mesures effectuées sur les nacres naturelles. Nous pouvons supposer que cette réduction de la maille de l'aragonite tend à imposer une orientation préférentielle des plans  $\langle 002 \rangle$  parallèles au substrat qui sert de base aux sites de nucléation (avec une nuance). Dans nos dépôts, l'électrode de travail en titane peut influencer mais de la même manière quels que soient les dépôts. Nous avons aussi relevé dans nos dépôts que la maille avait tendance à être réduite dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  pour  $20mg$  de WSM et de  $10mg$  de ES. Le tableau (Tab. 5.7) nous indique aussi que dans le cas d'un dépôt minéral optimisé le volume élémentaire avait une forte tendance à augmenter ( $\Delta V = 0.96\text{\AA}^3$ ), comme pour  $10mg$  de WSM et de  $20mg$  de ES. D'autre part, Boaz Pokroy a aussi mesuré une augmentation du volume de la maille cristalline de l'organo-aragonite dans *Acanthocardia* et *Perna*, respectivement de  $\Delta V = 0.38\text{\AA}^3$  et  $\Delta V = 0.74\text{\AA}^3$  (Pokroy et al. 2007). Mais ses mesures furent réalisées sur des nacres broyées, ce qui peut altérer les mailles cristallines et donc les mesures ainsi que rendre isotropes les analyses. En revanche Salim Ouhenia a montré, dans le cas de *Charonia lampas lampas* que les paramètres de maille tendaient à augmenter fortement ( $\Delta V = 1.81\text{\AA}^3$ ) pour des couches à lamelles croisées. Nous ne retrouvons pas une telle augmentation dans nos résultats, par contre  $10mg$  de WSM et  $20mg$  de ES présentent la même tendance, peut-être à cause de leur texture.

Il est possible de supposer que la croissance optimisée d'aragonite par voie électrochimique en présence de molécules organiques tend à orienter les axes  $\vec{c}$  de l'aragonite dans le plan en contraignant les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Les molécules peuvent ainsi présenter des sites de nucléation dont les distances sont légèrement inférieures à celles de l'aragonite synthétique et par ailleurs utiliser les sites du titane pour orienter la croissance.

Les positions atomiques des mailles cristallines de l'aragonite affinées sur les diagrammes de diffraction X sont aussi exploitables. En effet, l'étude en texture permet d'avoir une précision importante sur ces données. Nous avons mesuré la variation de la distance  $Z_{C-O_1}$  dans les groupements carbonates de l'aragonite afin de tenter de quantifier l'influence des molécules organiques sur les cristaux d'aragonite (Tab. 5.8).

Cette distance est calculée selon la formule proposée par Boaz Pokroy, dont les travaux sur la déformation du groupement carbonate sont pionniers:

$$Z_{C-O_1} = (z_C - z_{O_1}) * c \quad (5.1)$$

En effet il a récemment été montré (Pokroy et al. 2007; Ouhenia et al. 2008a) que l'organo-aragonite présentait une distortion du groupement  $CO_3^{2-}$  dans la direction  $z$

		$Ca$	$C$	$O_1$	$O_2$	$Z_{C-O_1}$	$\Delta Z_{C-O_1}$
synthétique	$x$	0.25	0.25	0.25	0.4736	0.0574	0
	$y$	0.415	0.7622	0.9225	0.681		
	$z$	0.7597	-0.0862	-0.0962	-0.0862		
minéral	$x$	0.25	0.25	0.25	0.4641(7)	0.0868	0.0294
	$y$	0.4109(7)	0.7592(3)	0.9238(3)	0.6879(3)		
	$z$	0.7544(3)	-0.0734(8)	-0.0886(0)	-0.0824(4)		
chitosan	$x$	0.25	0.25	0.25	0.4764(5)	0.0400	-0.0173
	$y$	0.4135(2)	0.7514(6)	0.9173(2)	0.6825(3)		
	$z$	0.7607(6)	-0.0886(8)	-0.0956(6)	-0.0928(7)		
WSM (10mg)	$x$	0.25	0.25	0.25	0.4611(2)	0.1341	0.0767
	$y$	0.4139(7)	0.7624(3)	0.9218(1)	0.6881(1)		
	$z$	0.7568(2)	-0.0711(7)	-0.0945(5)	-0.0956(6)		
WSM (20mg)	$x$	0.25	0.25	0.25	0.4643(6)	0.0810	0.0236
	$y$	0.4161(7)	0.7630(3)	0.9161(0)	0.6866(7)		
	$z$	0.7508(8)	-0.0821(1)	-0.0962(3)	-0.0933(4)		
ES (10mg)	$x$	0.25	0.25	0.25	0.4664(4)	0.1730	0.1156
	$y$	0.4145(0)	0.7657(5)	0.9224(5)	0.6861(6)		
	$z$	0.7566(2)	-0.0607(0)	-0.0908(5)	-0.0920(6)		
ES (20mg)	$x$	0.25	0.25	0.25	0.4704(9)	0.0862	0.0288
	$y$	0.4138(9)	0.7534(2)	0.9179(2)	0.6846(4)		
	$z$	0.7581(3)	-0.0828(8)	-0.0979(0)	-0.0910(3)		
<i>Haliotis tuberculata</i>	$x$	0.25	0.25	0.25	0.4583(9)	0.0895	0.0321
	$y$	0.4148(9)	0.7850(4)	0.9518(6)	0.6928(2)		
	$z$	0.7582(1)	-0.0886(0)	-0.1042(0)	-0.0874(6)		
<i>Pinctada maxima</i>	$x$	0.25	0.25	0.25	0.4634(6)	0.0455	-0.0118
	$y$	0.4171(8)	0.7621(2)	0.9134(5)	0.6843(3)		
	$z$	0.7603(1)	0.0851(1)	-0.0930(5)	-0.0891(6)		

**Tab. 5.8:** Positions atomiques de l'aragonite (données en fraction de paramètre de maille) obtenues par analyse combinée et la distance  $Z_{C-O_1}$  (en Å) comparée à la valeur synthétique.

spécifique à chaque espèce mesurée. La présence de macromolécules inter-cristallines et intra-cristallines est, semble-t-il, la cause de cette distortion. La couche interne de *Strombus decorus persicus* présente un  $Z_{C-O_1}$  de 0.031Å (lamelles croisées broyée) et celle de *Charonia lampas lampas* un  $Z_{C-O_1}$  de 0.1066Å (lamelles croisées intacte) (soit respectivement un  $\Delta Z_{C-O_1}$  égal à -0.0264Å et 0.0492Å). Ces couches sont de microstructure très différente des nacres. Dans notre cas, nous étudions une nacre colonnaire (*Hali-*

---

*tis tuberculata*) et une en briques (*Pinctada maxima*). Ici aussi différentes tendances se dégagent du tableau (Tab. 5.8) et des valeurs trouvées dans la littérature:

1. Dans le cas de 10mg d'ajout d'ES dans l'électrolyte et 10mg de WSM, on remarque une très forte variation de la distance  $Z_{C-O_1}$  par rapport à sa valeur synthétique (respectivement de 0.1156Å et 0.0767Å). Dans ces deux cas la distortion est en effet très forte, de 0.1730Å pour 10mg d'ES et de 0.1341Å pour 10mg de WSM. D'autre part, les mesures effectuées sur *Charonia lampas lampas* ont aussi montré une distortion assez importante de l'ordre de 0.1066Å.
2. 4 valeurs de déviation  $\Delta Z_{C-O_1}$  sont très semblables. En effet la variation est à peu près la même pour le cas minéral optimisé, 20mg d'ajout de WSM, 20mg d'ES et d'*Haliotis tuberculata tuberculata*, respectivement de 0.0294Å, 0.0236Å, 0.0288Å et 0.0321Å. Dans ces cas, l'atome de carbone est repoussé un peu plus hors du plan des atomes d'oxygène du groupement carbonate.
3. La présence de chitosan semble induire la même variation de la valeur calculée que *Pinctada maxima* et *Strombus decorus persicus*. Ces distortions sont respectivement de -0.0173Å, -0.0118Å et -0.0264Å. C'est dans ces 3 cas que l'aplanarité du groupement carbonate est la plus faible. Cette disposition atomique tend à ressembler à celle de la calcite pour laquelle les groupements  $CO_3^{2-}$  sont plans.

Bien que présentant une forte tendance à augmenter la valeur  $Z_{C-O_1}$ , il n'est pas possible de conclure sur une véritable similarité entre l'aragonite biomimétique de nos dépôts pour 10mg de WSM et d'ES et *Charonia lampas lampas*. En effet, il existe de trop grosses différences entre ces couches. En revanche, l'augmentation d'environ 0.03Å dans les cas d'un ajout de 20mg de WSM et d'ES et de *Haliotis tuberculata* peut dénoter une action similaire des molécules organiques durant la croissance. Il faut aussi noter que dans notre cas minéral optimisé, nous observons une variation identique  $\Delta Z_{C-O_1} = 0.0924Å$ . Il est possible de postuler que la structure cristalline de l'aragonite absorbe la déstabilisation induite par les molécules organiques en déformant le groupement carbonate jusqu'à une certaine concentration (10mg d'ES et de WSM), concentration au-delà de laquelle, l'aragonite cherchera à retourner vers un état plus stable (20mg d'ES et de WSM), proche du cas minéral (ex: *Haliotis tuberculata*). Notre étude en texture, nous permet de relever une similarité de texture entre le cas minéral et *Haliotis tuberculata* qui présentent tous deux une texture de fibre (avec bien sûr une forte différence d'indice de texture:  $F^2 = 2.0mrd^2$  dans le cas minéral optimisé et  $F^2 = 211.05mrd^2$  pour *Haliotis tuberculata*). Parallèlement, les 20mg d'ajout de WSM et d'ES présentent une texture planaire avec un maximum d'orientation plus faible. Il n'est pas possible ici de relier la texture des cris-

---

taux d'aragonite à la variation de la distance  $Z_{C-O_1}$  d'après nos résultats. En revanche, une même tendance claire se dessine entre le dépôt en présence de chitosan et *Pinctada maxima*. La distance a été relevée comme étant plus faible que dans le cas synthétique à hauteur de plus de 0.0118Å. Le maximum d'orientation de la figure de pôles {002} de l'aragonite pour le chitosan est élevé comparé aux autres dépôts réalisés en présence de molécules organiques. *Charonia lampas lampas* présente un maximum d'orientation de 102mrd pour la direction [002] (Ouhenia et al. 2008a). Il semble que les molécules intercrystallines conduisant aux fortes textures dans ces cas précis influent aussi sur le décalage de l'atome de carbone par rapport au plan des atomes d'oxygène. Il faut tout de même relativiser les données de Pokroy car il utilise une poudre obtenue par broyage de différentes couches de la coquille ce qui modifie certainement la valeur moyenne des positions atomiques calculées (bien qu'ayant été obtenues sur expérience synchrotron).

Il est possible de proposer comme hypothèse que le chitosan, ou la chitine que l'on retrouve dans les nacres naturelles, oriente la croissance des cristaux d'aragonite et que la conséquence peut être la déformation des groupements carbonates dans le sens d'une aplanarité réduite. En revanche, la présence des autres molécules organiques semble engendrer une aplanarité accrue. Corrélativement la texture est faible dans ces derniers cas. Il est remarquable de noter que les 2 types de nacre sont obtenus pour des aplanarités différentes. La nacre colonnaire, plus désorientée, puisqu'organisée en texture de fibre, présente l'aplanarité des groupements  $CO_3^{2-}$  la plus importante des deux. L'agencement des plaquettes hexagonales dans la nacre en mur de brique est très ordonné. Les plaquettes hexagonales sont de formes géométriques plus régulières. Elles correspondent à des aplanarités plus faibles, plus stables car moins énergétiques que la nacre purement minérale. Il existe donc une influence plus importante des molécules organiques inter- et/ou intracrystallines dans les nacres colonnaires que dans les nacres en mur de briques. On peut par ailleurs observer dans la nature une délamination plus importante des nacres colonnaires (ce qui est aussi le cas de nos dépôts avec ajout de phases organiques par rapport aux dépôts purement minéraux qui présentent une adhérence et une résistance à l'éclatement plus importantes). L'ajout de molécules organiques permet de stabiliser des aplanarités encore supérieures, environ deux fois plus grandes que dans l'aragonite synthétique. Ceci s'opère au détriment de la texture, qui tend à devenir plus faible, signe d'un état globalement énergétiquement défavorable.

Cette "déstabilisation texturale" s'accompagne d'un relâchement de  $\Delta Z_{C-O_1}$  pour des ajouts de WSM/ES passant de 10mg à 20mg. De plus, les tailles des cristallites diminuent dans le même temps. On voit donc ici l'expression d'une transition d'un rôle

---

intracristallin (faible ajout) vers un rôle intercristallin (fort ajout) de WSM et ES. A contrario, le chitosan génère des faciès cristallins pseudo-hexagonaux (comme dans les nacres naturelles) et un  $\Delta Z_{C-O_1}$  comparable à celui de la nacre de *Pinctada maxima*. Celui-ci a donc un caractère intracristallin faible (ou inexistant) et intercristallin fort puisqu'il modifie fortement la texture.

---

## 5.5 Conclusion

Les phases organiques modifient fortement la croissance cristalline de l'aragonite. En fonction des molécules et de leurs quantités, non seulement le mode de croissance se trouve modifié mais aussi la maille et les positions atomiques. En effet, le chitosan et les phases organiques extraites (polaires ou apolaires) en forte concentration semblent être destructeurs de la texture par rapport au cas des dépôts minéraux. L'orientation des cristallites d'aragonite dans ces dépôts semble aussi être différente du cas minéral car l'aragonite a tendance à croître avec les axes  $\vec{c}$  dans le plan du substrat. Par ailleurs, il semble que l'introduction de molécules organiques durant la croissance modifie la structure atomique de l'aragonite. Les mailles cristallines tendent à être réduites dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  de l'aragonite biomimétique durant la croissance. Le groupement  $CO_3^{2-}$  est en effet un révélateur de cette influence. On peut remarquer que l'aragonite biomimétique tend à absorber l'influence des molécules comprises dans les phase extraites en éjectant l'atome de carbone hors du plan des atomes d'oxygène (groupement  $CO_3^{2-}$ ), ceci jusqu'à une certaine quantité en présence. Puis, n'arrivant plus à se déformer suffisamment pour accepter la croissance en présence des molécules, le groupement carbonate se stabilise à nouveau en réduisant la distance  $Z_{C-O_1}$ . Dans le cas des phases extraites (polaires et apolaires), on remarque une similitude du point de vue de  $Z_{C-O_1}$  avec *Haliotis tuberculata*. Pour l'ajout de chitosan une distance remarquable plus faible que celle de l'organo-aragonite est relevée, rappelant ainsi les mesures effectuées sur *Pinctada maxima*. Les caractères intra- et intercristallins des molécules étudiées peuvent être déterminés par l'étude cristallographique des dépôts modèles. Il ressort que ces caractères peuvent dépendre de la nature de l'ajout, mais aussi de la concentration en ajout, surtout dans le cas de WSM/ES.



---

## 6

# Conclusions générales et perspectives

Cette étude visait la croissance orientée d'aragonite sur substrat de titane par voie électrochimique, dans le but d'explorer une utilisation future prothétique. L'orientation des cristallites durant le processus de croissance était un but important à atteindre, puisque, sous l'influence des molécules organiques, la texture semblait tenir une place importante dans l'ostéointégration et ostéoinduction de la nacre naturelle. Une approche sommaire des molécules et de la structure des nacres naturelles a été menée.

Nous avons tout d'abord pu constater que dans des conditions optimisées de dépôt, l'aragonite pouvait croître sous forme de bâtonnets, de section pseudo-hexagonale, portant l'axe  $\vec{c}$ , et orientés majoritairement perpendiculaires à la surface du substrat. Dans ces conditions, le maximum d'orientation des cristaux d'aragonite n'excède pas  $4mrd$  et présente une forme connue dans la nature: la texture de fibre que l'on retrouve dans la nacre de *Halotis tuberculata*. Les axes  $\vec{c}$  de l'aragonite sont orientés perpendiculairement à la surface des dépôts et les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  présentent une orientation répartie aléatoirement dans le plan du substrat.

L'ajout de phases organiques dans l'électrolyte, afin que la croissance se fasse dans un environnement rappelant la nature, a permis de relever différentes modifications affectant la croissance de l'aragonite. Les formes microscopiques de choux-fleurs se déforment en fonction de la présence de molécules organiques. Les feuillets et les aiguilles qui les forment s'orientent dans le plan à mesure de l'augmentation de la concentration de ces molécules. Le maximum d'orientation des cristallites diminue en conséquence et les axes  $\vec{c}$  de l'aragonite (biomimétique ici) s'orientent dans le plan dans nos conditions expérimentales.

---

L'analyse combinée en texture-structure-microstructure effectuée à partir des affinéments réalisés sur les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur nos échantillons ont permis de quantifier la déformation de la maille cristalline et la modification des positions atomiques et ainsi de relever les différences et les similitudes avec les nacres naturelles. Les molécules contenues dans les phases organiques extraites de la nacre naturelle (WSM/ES) ou les molécules de chitosan (forme désacétylée de la chitine), semblent contraindre les paramètres de maille  $a$  et  $b$  de l'aragonite par rapport au cas d'un dépôt minéral. Une influence non négligeable a pu être mise en évidence sur les positions atomiques de l'aragonite biomimétique. Ceci a été possible en considérant la distance séparant les atomes de carbone par rapport au plan des atomes d'oxygène dans les groupements  $CO_3^{2-}$ . Il a été relevé que les molécules organiques, que ce soit dans nos conditions de dépôts ou dans le cas purement naturel, modifiaient cette distance remarquable qui semblerait révélatrice de l'état de stabilité de l'aragonite. Nous avons pu dégager de nos résultats, l'effet intercrystallin des molécules de chitosan. Ceci est aussi le cas pour les phases organiques extraites, qu'elles soient polaires ou apolaires, si la concentration est assez forte durant la croissance entraînant ainsi une modification de la texture. Mais pour des concentrations plus faibles, les phases organiques extraites semblent se comporter comme des molécules intracrystallines occasionnant une augmentation de la taille des cristallites. Dans le cas des phases extraites de la nacre naturelle, il semble exister une alternance entre leurs effets intercrystallins, pour les fortes concentrations et intracrystallins, pour les faibles concentrations.

Nos résultats sont encourageants pour l'avenir. On peut espérer que dans un futur proche les échantillons obtenus soient utilisés pour une analyse in-vitro et in-vivo afin de connaître leur influence sur l'ostéoinduction et ainsi de pouvoir les comparer à celle de la nacre naturelle (*Pinctada maxima*). Nous attendons les résultats des tests in-vitro du Muséum National d'Histoire Naturelle (Marthe Rousseau) et ceux des tests in-vivo dans un os de mouton du Laboratoire Interfaces Biomatériaux - Tissus Hôtes de Reims (Dominique Laurent-Maquin).

Il peut être intéressant dans l'avenir, d'étudier avec cette technique électrochimique l'influence de différentes molécules organiques présentes dans les nacres sur la maille et les groupements  $CO_3^{2-}$  de l'aragonite, afin de mieux comprendre leur lien avec la cristallinité de l'organo-aragonite, à des fins biomimétiques et de séparer ainsi les molécules intra- et intercrystallines.

---

En parallèle, l'étude détaillée des matériaux aragonitiques d'espèces existantes ou éteintes peut permettre une meilleure compréhension du lien qui peut exister entre certaines propriétés mécaniques et cristallines, ainsi que d'une phylogénie *cristalline*.

Afin de pouvoir augmenter la surface de contact entre le matériau de la prothèse et le dépôt, ainsi qu'entre le dépôt et les cellules osseuses du corps récepteur, il a été envisagé d'utiliser des éponges de titane (titane poreux) qui présentent des propriétés mécaniques très proches de celles des os humains, mais aussi une porosité que l'on retrouve dans le corps humain (embase du fémur qui vient s'appuyer sur la hanche, trachée, larynx (Schultz 2008),...). Cette porosité permettra peut-être une meilleure adhésion de la couche de recouvrement du massif et aussi une meilleure croissance des cellules osseuses (ostéoblastes) dans les aspérités de la prothèse ainsi réalisée. Les échantillons fournis par *IMI* (CNRC-NRC-IMI 1978) sont en phase initiale de mise en oeuvre.



---

# Références

Addadi, L., S. Raz, et S. Weiner

2003. Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization. *Advanced Materials*, 15(12):959–970.

Addadi, L. et S. Weiner

1985. Interactions between acidic proteins and crystals: Stereochemical requirements in biomineralization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(12):4110–4114.

Atlan, G., N. Balmain, S. Berland, B. Vidal, et E. Lopez

1998. Reconstruction of human maxillary defects with nacre powder: histological evidence for bone regeneration. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris Life Sciences*, 320:253–258.

Barchiche, C.

2004. *Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle*. PhD thesis, La Rochelle.

Bédouet, L., F. Rusconi, M. Rousseau, D. Duplat, A. Marie, L. Dubost, K. LeNy, S. Berland, J. Péduzzi, et E. Lopez

2006. Identification of low molecular weight molecules as new components of the nacre organic matrix. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part B*, 144(4):532–543.

Bevan, D., E. Rossmann, D. Mylrea, S. Ness, M. Taylor, et C. Cuff

2002. Research papers-on the structure of aragonite-lawrence bragg revisited. *Acta Crystallographica-Section B-Structural Science*, 58(3):448–456.

Board, R. et H. Perrott

1979. Vaterite, a constituent of the eggshells of the nonparasitic cuckoos, *Guira guira* and *Crotophaga ani*. *Calcified Tissue International*, 29(1):63–69.

---

Bobbio, A.

1972. The first endosseous alloplastic implant in the history of man. *Bulletin of Historical Dentology*, 20(1):1–6.

Bogglid, O.

1930. The shell structure of the mollusks. *Danske Vidensk. Selsk. Skr., Nat. Mat. Afd.*, 9(2):230–326.

Bragg, W.

1913. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of x-rays. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 89(610):248–277.

Bragg, W.

1924. The structure of aragonite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 105(729):16–39.

Caglioti, G., A. Paoletti, et F. Ricci

1958. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3(2):223–228.

Carter, J. et I. Clark

1985. Classification and phylogenetic significance of molluscan shell microstructure. *Mollusks: Notes for a Short Course, organized by DJ Bottjer, CS Hickman, and PD Ward. University of Tennessee Department of Geological Sciences Studies in Geology*, 13:50–71.

Chateigner, D.

2004. Combined analysis: structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity determination by x-ray and neutron scattering. *Ensicaen.[Online] Available: <http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>*.

Chateigner, D.

2005. Reliability criteria in quantitative texture analysis with experimental and simulated orientation distributions. *Journal of Applied Crystallography*, 38:603–611.

Chateigner, D., C. Hedegaard, et H. Wenk

2000. Mollusc shell microstructures and crystallographic textures. *Journal of Structural Geology*, 22(11-12):1723–1735.

---

Checa, A., T. Okamoto, et J. Ramirez

2006. Organization pattern of nacre in pteriidae (bivalvia: Mollusca) explained by crystal competition. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 273(1592):1329–1337.

Chen, T., A. Neville, et M. Yuan

2005. Assessing the effect of  $mg^{2+}$  on  $caco_3$  scale formation–bulk precipitation and surface deposition. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2):1341–1347.

Cheng, C., Y. Yang, X. Chen, et Z. Shao

2008. Templating effect of silk fibers in the oriented deposition of aragonite. *Chemical Communications*, 2008(43):5511–5513.

Choi, C. et Y. Kim

2000. A study of the correlation between organic matrices and nanocomposite materials in oyster shell formation. *Biomaterials*, 21(3):213–222.

CNRC-NRC-IMI

1978. Institut des matériaux industriels. conseil national de recherches canada. <http://www.imi.cnrc-nrc.gc.ca>.

Coey, J. et S. Cass

2000. Magnetic water treatment. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 209(1-3):71–74.

Cognet, J., J. Fricain, A. Réau, B. Lavignolle, C. Baquey, et Y. Lepeticorps

2003. La nacre *Pinctada margaritifera*: caractérisation physico-chimique, propriétés biomécaniques et cytocompatibilité in vitro. *Revue de chirurgie orthopédique et réparatrice de l'appareil moteur*, 89(4):346–352.

Crenshaw, M.

1972. The soluble matrix from *Mercenaria mercenaria* shell. *Biomineralization*, 6:6–11.

DalNegro, A. et L. Ungaretti

1971. Refinement of the crystal structure of aragonite. *American Mineralogist*, 56:768–772.

Dandeu, A., B. Humbert, C. Carteret, H. Muhr, E. Plasari, et J. Boussoutrot

2005. *La spectroscopie Raman: une voie puissante pour la détermination quantitative de*

---

*la composition polymorphique. Application au cas du carbonate de calcium*, volume 92, lavoisier edition.

Deslouis, C., D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, et B. Tribollet

1998. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques (1). deposit of  $\text{CaCO}_3$  without  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *Electrochimica Acta*, 43(12-13):1891–1901.

Deslouis, C., I. Frateur, G. Maurin, et B. Tribollet

1997. Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(4):482–492.

DeVilliers, P.

1971. Crystal structure of aragonite, strontianite, and witherite. *The American Mineralogist*, 56:758–766.

Dupoirieux, L., V. Costes, P. Jammet, et F. Souyris

1994. Chemical zoology. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, (23):163–167.

Erben, H.

1974. On the structure and growth of the nacreous tablets in gastropods. *Biom mineralization*, 1:14–27.

Evans, J.

2008. *Tuning in* to mollusk shell nacre-and prismatic-associated protein terminal sequences. implications for biomineralization and the construction of high performance inorganic-organic composites. *Chemical Review*, 108(12):4455–4462.

Fick, A.

1855. Über diffusion. *Poggendorff's Annalen*, 944:59.

Fleming, S., G. Parkinson, et A. Rohl

1997. Predicting the occurrence of reflection twins. *Journal of crystal growth*, 178(3):402–409.

Frank, F. et J. VanderMerwe

1949a. One-dimensional dislocations (2). misfitting monolayers and oriented overgrowth. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 198(1053):216–225.

---

Frank, F. et J. VanderMerwe

1949b. One-dimensional dislocations. i. static theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 198(1053):205–216.

Friedel, G.

1913. Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons röntgen. *Comptes Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, 157:1533–1536.

Gil, O., P. Refait, J. Memet, et L. Seguy

2000. Étude des dépôts calcomagnésiens formés sur acier lors de la protection cathodique: dépôts naturels et dépôts préparés en laboratoire. *Journal européen d'hydrologie*, 31(2):167–182.

Goldschmidt, V.

1913. Atlas der krystalformen. *Carl Winters Universitätsbuchhandlung*.

Gražulis, S., D. Chateigner, R. T. Downs, A. F. T. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, et A. L. Bail

2009. Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4):1–4.

Grégoire, C.

1972. Structure of the molluscan shell. *Chemical Zoology*, 7:45–102.

Guo, Y. et Y. Zhou

2007. Nacre coatings deposited by electrophoresis on  $ti_6al_4v$  substrates. *Surface & Coatings Technology*, 201(16-17):7505–7512.

Hartman, P. et P. Bennema

1980. The attachment energy as a habit controlling factor. theoretical considerations. *Journal of Crystal Growth*, 49(1):145–156.

Hartman, P. et W. Perdok

1955. On the relations between structure and morphology of crystals. *Acta Crystallographica*, (8):525–529.

Humble, H.

1948. Cathodic protection of steel in sea water with magnesium anodes. *Corrosion*, 4:358–370.

---

Hurle, D.

1993. Handbook of crystal growth. *North-Holland*.

Imhof, J.

1982. The resolution of orientation space with reference to pole figure resolution. *Textures & Microstructures*, 4:189–200.

Jackson, A., J. Vincent, et R. Turner

1988. The mechanical design of nacre. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 234(1277):415–440.

Jaouhari, R., A. Benbachir, A. Guenbour, C. Gabrielli, J. Garcia-Jareno, et G. Maurin

2000. Influence of water composition and substrate on electrochemical scaling. *Journal of The Electrochemical Society*, 147:2151.

Jonávsová, L., F. Müller, A. Helebrant, J. Strnad, et P. Greil

2004. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. *Biomaterials*, 25(7-8):1187–1194.

Jones, F.

1938. The measurement of particle size by the x-ray method. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 166(924):16–43.

Kamhi, S.

1963. On the structure of vaterite  $\text{CaCO}_3$ . *Acta Crystallographica*, 365(16):770–772.

Ketrane, R., L. Leleyter, F. Baraud, O. Gil, et B. Saidani

2006. Effet de la température et du potentiel de polarisation sur les courants d'hydrogène mis en jeu lors de la déposition du tartre par voie électrochimique. In *12<sup>ème</sup> Colloque National de la Recherche en IUT*.

Klug, H. et L. Alexander

1974. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *Wiley*.

Knez, S. et C. Pohar

2005. The magnetic field influence on the polymorph composition of  $\text{CaCO}_3$  precipitated from carbonized aqueous solutions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 281(2):377–388.

---

Krauss, C., D. Chateigner, et O. Gil

2008. Fully inorganic electrodeposition of pure aragonite prismatic-like textured layers on titanium foils. *Crystal Growth and Design*, 8(12):4378–4382.

Kunjapur, B., W. Hartt, et S. Smith

1987. Influence of temperature and exposure time upon calcareous deposits. *Corrosion(Houston, Texas)*, 43:674–679.

Lopez, E., B. Vidal, S. Berland, S. Camprasse, G. Camprasse, et C. Silve

1992. Demonstration of the capacity of nacre to induce bone formation by human osteoblasts maintained in vitro. *Tissue & Cell*, 24(5):667–679.

Lutterotti, L., S. Matthies, et H. Wenk

1999. Maud: a friendly java program for materials analysis using diffraction. *International Union of Crystallographic Community Powder Diffraction Newsletter*, 21:14–15.

Mantel, K., W. Hartt, et T. Chen

1992. Substrate, surface finish, and flow rate influences on calcareous deposit structure. *Corrosion(Houston, Texas)*, 48(6):489–500.

Matthies, S. et G. Vinel

1982. On the reproduction of the orientation distribution function of texturized samples from reduced pole figures using the conception of a conditional ghost correction. *Physica Status Solidi B*, 112:K111–K114.

Meenakshi, V., P. Hare, et K. Wilbur

1971. Amino acids of the organic matrix of neogastropod shells. *Comparative Biochemistry and Physiology B*, 40:1037–1043.

Meldrum, F. C. et H. Cölfen

2008. Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems. *Chemical Reviews*, 108(11):4332–4432.

Meyer, K.

1959. Physikalisch-chemische kristallographie. *Angewandte Chemie Internationale Edition*, 8(9):686.

Morales, M., D. Chateigner, L. Lutterotti, et J. Ricote

2002. X-ray combined qta using a cps applied to a ferroelectric ultrastructure. In *Materials Science Forum*, volume 408, Pp. 113–118. Transtec Publications.

---

Mutvei, H.

1977. The nacreous layer in *Metaculis*, *Nucula* and *Unio* (bivalvia). crystalline composition and nucleation of nacreous tablets. *Calcified Tissue Res*, 24(1):11–8.

Mutvei, H.

1978. Ultrastructural characteristics of the nacre in some gastropods. *Zoologica Scripta*, 7(1-4):287–296.

Mutvei, H.

2009. Personal communication.

Mutvei, H., Y. Dauphin, et J. Cuif

1985. Observations sur l'organisation de la couche externe du test des halio-tis(gastropoda): un cas exceptionnel de variabilité minéralogique et microstructurale. *Bulletin du Muséum national d'histoire naturelle. Section A, Zoologie, biologie et écologie animales*, 7(1):73–91.

Nakahara, H.

1983. Calcification of gastropod nacre. *Biom mineralization and biological metal accumulation. Reidel*, Pp. 225–230.

Nernst, W.

1889. Die elektrische wirksamkeit der jonen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4:129–181.

Neville, A. et A. Morizot

2002. Calcerous scales formed by cathodic protection: an assessment of characteristics and kinetics. *Journal of Crystal Growth*, (243):490–502.

O'Connor, D., M. Choi, S. Kwon, et K. PaulSung

2004. New insight into the mechanism of hip prosthesis loosening: effect of titanium debris size on osteoblast function. *Journal of Orthopaedic Research*, 22(2):229–236.

Okuyama, K., K. Noguchi, T. Miyazawa, T. Toshifumi, et K. Ogawa

1997. Molecular and crystal structure of hydrated chitosan. *Macromolecules*, 30(19):5849–5855.

Ouhenia, S., D. Chateigner, M. Belkhir, et E. Guilmeau

2008a. Microstructure and crystallographic texture of *Charonia lampas* shell. *Journal of Structural Biology*, 163(2):175–184.

- 
- Ouhenia, S., D. Chateigner, M. Belkhir, E. Guilmeau, et C. Krauss  
2008b. Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid. *Journal of Crystal Growth*, 310(11):2832–2841.
- Park, J., Y. Lee, K. Kim, et K. Kim  
2005. Bioactive calcium phosphate coating prepared on  $h_2O_2$ -treated titanium substrate by electrodeposition. *Surface & Coatings Technology*, 195(2-3):252–257.
- Philiponneau, G.  
1982. Influence de divers facteurs: dépôts calco magnésien, présence de sulfures,  $h_2s$  ou  $hs^-$  teneur en cuivre, sur les comportements électrochimique et mécanique d'aciers faiblement alliés, polarisés cathodiquement ou non en milieu marin. Master's thesis, Ecole centrale des arts et manufactures de Paris.
- Philippe, M., M. Serghat, P. VanHoutte, et C. Esling  
1995. Modelling of texture evolution for materials of hexagonal symmetry (2). application to zirconium and titanium- $\alpha$  or near  $\alpha$  alloys. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 43(4):1619–1630.
- Pokroy, B., J. Fieramosca, R. VonDreele, A. Fitch, E. Caspi, et E. Zolotoyabko  
2007. Atomic structure of biogenic aragonite. *Chemistry of materials*, 19(13):3244–3251.
- Popa, N.  
1992. Texture in rietveld refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 25:611–616.
- Popa, N.  
1998. The  $(hkl)$  dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all laue groups in rietveld refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 31(2):176–180.
- Rietveld, H.  
1967. Line profile of neutrons powder diffraction peak for structural refinement. *Acta Crystallographica*, 22:151–152.
- Rietveld, H.  
1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2):65–71.
-

- 
- Roche, M., J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, et D. Bauer  
1990. Chimie des solutions. *Lavoisier*.
- Rousseau, M., E. Lopez, A. Couté, G. Mascarel, D. Smith, R. Naslain, et X. Bourrat  
2005. Sheet nacre growth mechanism: a voronoi model. *Journal of Structural Biology*, 149(2):149–157.
- Schäffer, T., C. Ionescu-Zanetti, R. Proksch, M. Fritz, D. Walters, N. Almqvist, C. Zarembo, A. Belcher, B. Smith, et G. Stucky  
1997. Does abalone nacre form by heteroepitaxial nucleation or by growth through mineral bridges? *Chemistry of material*, 9:1731–1740.
- Scherrer, P.  
1918. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by röntgen rays. *Göttingen Nachrichten*, 2:98–100.
- Schultz, P.  
2008. *Développement et implantations de prothèses trachéales en titane poreux chez l'animal: application aux reconstitutions de trachées et de larynx*. PhD thesis, Strasbourg.
- Shilo, D., E. Lakin, et E. Zolotoyabko  
2001. Comprehensive strain analysis in thin films based on high-resolution x-ray diffraction: Application to implanted *linbo*<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 63(20):205420.
- Shirasaki, T.  
1961. *journal of the Electrochemical Society of Japan (Denki Kagaku)*, 29:656–708.
- Silve, C., E. Lopez, B. Vidal, D. Smith, S. Camprasse, G. Camprasse, et G. Couly  
1992. Nacre initiates biomineralization by human osteoblasts maintained in vitro. *Calcified Tissue International*, 51(5):363–369.
- Song, F., A. Soh, et Y. Bai  
2003. Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre. *Biomaterials*, 24(20):3623–3631.
- Souyris, F., C. Pellequer, C. Payrot, et C. Servera  
1985. Coral, a new biomedical material. experimental and first clinical investigations on *Madreporaria*. *Journal of Maxillofacial Surgery*, 13(2):64–9.

---

Tafel, J.

1905. Polarization cathodic hydrogen development. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 50:641–712.

Takiguchi, M., K. Igarashi, M. Azuma, et H. Ooshima

2006. Flowerlike agglomerates of calcium carbonate crystals formed on an eggshell membrane. *Crystal Growth & Design*, 6(12):2754–2757.

Thomas, W., L. Lucente, et N. Mantegna

2005. Osteoinductive stimulated fixation in joint replacement. In *Orthopaedic Proceedings*, volume 87, Pp. 204–204. JBJS (Br).

Tlili, M.

2002. Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. application à l'entartrage. Master's thesis, Sfax & Paris VI.

Vandersteehoven, J. et M. Spector

2004. Osteoinduction within porous polysulfone implants at extraosseous sites using demineralized allogeneic bone matrix. *Journal of Biomedical Materials Research*, (17):793 – 806.

Wagner, F., N. Bozzolo, O. VanLanduyt, et T. Grosdidier

2002. Evolution of recrystallisation texture and microstructure in low alloyed titanium sheets. *Acta Materialia*, 50(5):1245–1259.

Wainwright, S.

1969. Stress and design in bivalved mollusc shell. *Nature*, 224(5221):777–779.

Warren, B.

1969. X-ray diffraction. *Addison-Wesley. Dover Publications*.

Watabe, N.

1965. Studies on shell formation. crystal-matrix relationships in the inner layers of mollusk shells. *Journal of Ultrastructural Res*, 12:351–370.

Wei, H., N. Ma, F. Shi, Z. Wang, et X. Zhang

2007. Artificial nacre by alternating preparation of layer-by-layer polymer films and  $\text{CaCO}_3$  strata. *Chemistry of materials*, 19(8):1974–1978.

---

Weiner, S.

1979. Aspartic acid-rich proteins: Major components of the soluble organic matrix of mollusk shells. *Calcified Tissue International*, 29(1):163–167.

Weiner, S. et W. Traub

1980. X-ray diffraction study of the insoluble organic matrix of mollusk shells. *Federation of European Biochemical Society Letter*, 111:311–316.

Weiner, S., W. Traub, et S. Parker

1984. Macromolecules in mollusk shells and their functions in biomineralization [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences (1934-1990)*, 304(1121):425–434.

Weisstein, E.

1999. Voronoi diagram. *MathWorld-A Wolfram.[Online] Available: <http://mathworld.wolfram.com/VoronoiDiagram.html>.*

Williams, R.

1968. Analytical methods for representing complex textures by biaxial pole figures. *Journal of Applied Physics*, 39:4329–4335.

Zhang, Q. et Y. Leng

2005. Electrochemical activation of titanium for biomimetic coating of calcium phosphate. *Biomaterials*, 26(18):3853–3859.

---

---

---

RÉSUMÉ: On retrouve  $CaCO_3$  dans de nombreux matériaux du Vivant, comme par exemple le corail, les carapaces et les coquilles de différents crustacés et mollusques. La croissance des différentes formes allotropiques de  $CaCO_3$ , aragonite, calcite et vaterite, en présence de molécules biologiques, est influencée en terme d'organisation cristalline, de microstructure et d'ordre à grande échelle (texture et ultrastructure). La voie électrochimique a été choisie dans ce travail pour sa vitesse de formation de dépôt ainsi qu'un bon contrôle des paramètres instrumentaux. Nous avons sélectionné l'aragonite dans le dépôt ainsi que sa croissance texturée rappelant celle de la nacre de *Haliotis tuberculata tuberculata* avec toutefois une orientation cristalline moins prononcée. Une croissance en plaquettes pseudo-hexagonales orientées, présentant un double-maclage et une orientation d'environ  $60^\circ$  les unes par rapport aux autres, rappelle les observations faites sur les nacres de différents mollusques. Une étude par diffraction des rayons X sur des dépôts obtenus en présence de chitosan et de molécules organiques extraites de nacres naturelles montre leur influence sur la texture cristalline, les mailles de l'aragonite et les groupements carbonate. Le décalage de l'atome de carbone par rapport au plan des oxygènes de ce groupement révèle la déformation induite par les molécules durant la croissance cristalline. Cette étude montre que par une approche minérale-organique synthétique, on peut se rapprocher des processus conduisant à la croissance d'organo-cristaux naturels, pour la texture, la distortion de mailles, la structure et le faciès cristallin.

---

#### **Polycrystalline layers of electrochemically synthesized oriented biomimetic aragonite**

---

ABSTRACT: Calcium carbonate can be found in many natural materials, such as coral and shells of various crustaceans and mollusks. The growth of its various polymorphs, aragonite, calcite and vaterite, in the presence of biological molecules, affect their organization in terms of crystalline microstructure and long range order (texture and ultrastructure). Electrodeposition was chosen in this work for its growth speed and a good control of instrumental parameters. We have selected the growth of aragonite, mimicking the texture of the nacre of *Haliotis tuberculata tuberculata* but with a less pronounced crystal orientation. A growth of oriented pseudo-hexagonal platelets, with a double-twinning and a relative orientation of approximately  $60^\circ$  to each other, seems to be close to the observations on natural nacres of different molluscs. A X-ray diffraction study of the deposits obtained in the presence of chitosan and organic molecules extracted from natural nacres shows their influence on the crystalline texture but also on the lattice of aragonite and on the carbonate groups. The aplanarity of carbonate groups shows the deformation induced by the molecules during the crystal growth. This study shows that a mineral-organic synthetic approach can give new insights on the process leading to the growth of natural organic crystals in terms of crystalline orientation, lattice distortion, structure and crystalline microstructure.

---

MOTS-CLÉS / KEYWORDS: Carbonate de Calcium, Aragonite, Rayons X, Texture (Cristallographie), Électrochimie, Biomatériaux, Biomimétique

---

DISCIPLINE / FIELD: Milieux denses, matériaux et composants / Material Physic

---

LABORATOIRE / LABORATORY: Laboratoire de CRISTallographie et Sciences des MATériaux (CRIS-MAT), École Nationale des Sciences de l'Ingénieur de Caen (ENSICAEN). UMR6508. 6 boulevard Maréchal Juin, 14050 CAEN Cedex 4