



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de revêtements composites (Apatite-Alumine) sur métal par projection thermique

Halima Ghorbel Ghorbel-Feki

► **To cite this version:**

Halima Ghorbel Ghorbel-Feki. Elaboration et caractérisation de revêtements composites (Apatite-Alumine) sur métal par projection thermique. Génie des procédés. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2016. Français. NNT: 2016BELF0304 . tel-01878680

HAL Id: tel-01878680

<https://theses.hal.science/tel-01878680>

Submitted on 21 Sep 2018

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.



SPIM

Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

**Elaboration et caractérisation de
revêtements composites
«Apatite-Alumine» sur métal par
projection thermique**

■ HALIMA GHORBEL FEKI

Ecole Doctorale « Sciences pour l'ingénieur et Microtechniques »

Université de Franche-Comté

Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

THESE

En cotutelle avec l'Université de Sfax

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax

Version provisoire

Présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en
Matériaux et procédés**

Par

Halima GHORBEL FEKI

**Elaboration et caractérisation de revêtements
composites «Apatite-Alumine» sur métal par
projection thermique**

Soutenue le 12-12-2016 devant la commission d'examen composée de

Directeurs :	Christian CODDET, Professeur des Universités	LERMPS, UTBM
	Jamel BOUAZIZ, Professeur des Universités	LCI, ENIS
Rapporteurs :	Ismail KHATTECH, Professeur des Universités	Université de TUNIS
	Ghislaine BERTRAND, Professeur des Universités	Université de Toulouse
Examineurs :	Hassine Ferid AYEDI, Professeur Emérite	Université de SFAX
	Mejdi JEGUIRIM, Maitre de conférences	Université de Mulhouse

A tous ceux qui me sont chers...

Halima GHORBEL FEK9

REMERCIEMENT

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisées au sein du Laboratoire « LCI » à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax et au sein du laboratoire « LERMPS » à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en France. Au moment où ils s'achèvent, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à tous ceux qui, par leur aide directe ou indirecte, ont rendu leur réalisation possible.

A Monsieur le Pr Mohieddine FOURATI et Madame Cécile Langlade

Je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de vos laboratoires. Je vous remercie particulièrement Mr M.FOURATI pour avoir toujours répondu à mes questions.

A Monsieur le Pr Jamel BOUAZIZ

Je vous remercie d'avoir été mon directeur de thèse et de m'avoir accordé votre confiance. Merci pour vos précieux conseils, votre disponibilité et votre indulgence. Je vous remercie également pour la qualité de votre savoir-faire et de la rigueur qui m'ont été d'un bénéfice inestimable.

A Monsieur le Pr Christian CODDET

Merci pour avoir bien voulu accepté d'encadrer les travaux de cette thèse. Vous n'avez ménagé ni votre temps, ni vos conseils avisés pour permettre le déroulement et l'aboutissement de ce travail. Merci pour votre soutien en toutes circonstances. Merci aussi et surtout pour votre convivialité et votre façon de toujours privilégier les rapports humains. Et je remercie profondément Madame Martine CODDET pour sa compagnie et son accueil.

A Madame Awatèf GUIDARA et Monsieur Yoan DANLOS

Je vous remercie pour votre patience pour encadrer ce travail. Votre bonne humeur générale et votre amabilité ont été très appréciables. Je n'oublierai jamais votre qualité humaine.

A Monsieur le Docteur Hassib KESKES, Professeur agrégé à la faculté de Médecine de Sfax et chef service de l'orthopédie à l'hôpital Habib Bourguiba.

Je vous remercie pour votre coopération avec notre équipe de recherche à l'école Nationale d'ingénieurs de Sfax.

A Monsieur le Professeur Ismail KHATTECH ET madame la professeur Ghislaine BERTRAND

Je suis très touchée de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Soyez assuré de mon plus profond respect et de ma sincère gratitude.

Qu'il me soit permis de vous témoigner ma profonde gratitude d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

A Monsieur le Professeur Hassine Farid AYEDI

Vous me faites le plaisir d'avoir accepté de juger mon travail. Soyez assuré de ma reconnaissance et de mon respect.

A Monsieur Mejdi JEGUIRIM

Je vous remercie vivement d'avoir bien voulu se joindre à ce jury en tant que examinateur. Que vous trouvez ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

A tous les enseignants du département de Génie des matériaux.

Je vous remercie profondément pour vos nombreux conseils scientifiques, pour votre disponibilité et votre gentillesse.

A mes chers amis et collègues

Vous m'avez guidée, accompagnée et soutenue durant ces années. Merci aussi d'être toujours à mon écoute. Je vous exprime ici mon respect et ma reconnaissance. Je n'oublierai jamais l'ambiance amicale et pour tous les moments agréables qu'on a passé ensemble en France et à Sfax.

A mes deux familles GHORBEL et FEKI

J'adresse des remerciements particuliers à ma famille pour son intarissable soutien et sa compréhension jamais prise en défaut. Et en particulier à mes parents Salwa et Mohamed GHORBEL et ma belle-mère Sania FEKI.

A mon cher mari Lassad FEKI

Merci pour ton amour, ton soutien...que tu n'as jamais cessé d'exprimer. Merci d'avoir comprendre mon attitude et d'être mon refuge dans tous les moments. Que tu trouves ici une expression modeste de mon profond amour et de ma reconnaissance.

A mes deux anges Wacim et Tassnim

Merci pour votre amour, votre conscience et vos sacrifices durant mes années de recherche. Que vous trouvez ici l'expression de l'amour profond que je vous porte.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I. INTRODUCTION.....	8
II. LES TISSUS CALCIFIES	8
III. LES BIOMATERIAUX.....	9
III.1. LES BIOCERAMIQUES.....	10
III.1.1. Les phosphate de calcium	12
III.1.2. L'hydroxyapatite (Hap)	14
III.1.2.1. Structure de l'hydroxyapatite.....	15
III.1.2.2. Synthèse de l'hydroxyapatite.....	17
III.1.2.3. Stabilité de l'hydroxyapatite	17
III.1.3. La fluoroapatite (Fap)	18
III.1.3.1. Structure de la fluoroapatite	19
III.1.3.2. Propriétés de la fluoroapatite.....	21
III.1.3.3. Synthèses de la fluoroapatite.....	22
III.1.4. Alumine (Al_2O_3).....	24
III.1.4.1. Structure de l'alumine	24
III.1.4.2. Propriétés de l'alumine.....	25
III.1.4.3. Domaines d'application	26
III.2. LES METAUX (ACIER INOX 316L)	26
III.2.1. Composition chimique.....	27
III.2.2. Propriétés (316 L).....	27
III.2.3. Applications des aciers inox (316 L).....	28
III.2.4. Traitement de surface	28
IV. UTILISATION DES BIOMATERIAUX EN CHIRURGIE.....	29
V. APPLICATION DES DEPOTS EN CERAMIQUE	32
V.1. ELABORATION PAR VOIE HUMIDE	32
V.2. ELABORATION PAR PULVERISATION	33
V.2.1. L'ablation par laser	33
V.2.2. La projection thermique.....	34
VI. ETUDE TRIBOLOGIQUE DES DEPOTS	35
VI.1. GENERALITES	35
VI. 2. COMPORTEMENT DES CERAMIQUES A L'USURE.....	35

VI.3.1. Influence de la charge sur l'usure	36
VI.3.2. Influence de la morphologie des surfaces sur l'usure.....	37
VI.3.3. Influence de la porosité sur l'usure.....	38
VII. ETUDE BIOLOGIQUE DES DEPOTS	38
VII.1. TEST <i>IN-VITRO</i>	39
VII.2. TEST <i>IN-VIVO</i>	40
VIII. CONCLUSION	43
RÉFÉRENCES	44
CHAPITRE II :TECHNIQUES EXPERIMENTALES	56
I. INTRODUCTION.....	58
II. PROJECTION THERMIQUE.....	58
II.1. CHOIX DE LA POUDRE ET PREPARATION DU SUBSTRAT.....	58
II.2. PROJECTION PLASMA ATMOSPHERIQUE (APS).....	59
II.2.1. Dispositif expérimental.....	60
II.2.2. Paramètres de la projection	61
II.3. LA PROJECTION THERMIQUE DE SUSPENSIONS.....	62
II.3.1. Préparation de la suspension.....	64
II.3.1.1. Choix de la poudre	64
II.3.1.2. Phase liquide et additifs	64
II.3.1.3. Mode opératoire	65
II.3.2. Caractérisation de la suspension.....	66
II.3.2.1. Etude rhéologique.....	66
II.3.2.2. Potentiel Zêta	66
II.3.2.3. La sédimentation.....	67
III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	68
III.1. ANALYSES PHYSICO- CHIMIQUES.....	68
III.1.1. Microscopie électronique à balayage.....	68
III.1.2. Granulométrie laser	69
III.2. ANALYSE MINERALOGIQUE.....	70
III.2.1. Diffraction des rayons X.....	70
III.2.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.....	71
III.2.3. Analyse par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire	72
III.3. ANALYSES THERMIQUES.....	72
III.3.1. Analyse thermique différentielle(ATD).....	72
III.3.2. Analyse thermogravimétrique(ATG).....	73
IV. CARACTERISATION MECANIQUE DES DEPOTS.....	73

IV.1. ETUDE DE L'ADHERENCE MECANIQUE.....	73
IV.2. MESURE DU MODULE DE YOUNG	75
IV.3. ETUDE DE L'INTERFACE DEPOT/SUBSTRAT	77
IV.3.1. Préparation des échantillons.....	77
IV.3.2. Micro-indentation et micro-dureté.....	77
IV.3.3. Mesure de la porosité des dépôts.....	79
IV.3.4. Mesure de la rugosité.....	80
V. ETUDE TRIBOLOGIQUE	80
V.1. MESURE DE FROTTEMENT.....	81
V.2. EVALUATION DE L'USURE.....	82
VI. ETUDE BIOLOGIQUE	82
VI.1. ETUDE <i>IN-VITRO</i>	82
VI.1.1. Préparation du SBF (<i>Simulated Body Fluid</i>)	82
VI.1.2. Protocole expérimental d'immersion dans le SBF.....	85
VI.1.3. Caractérisation de la surface après l'immersion dans le SBF.....	86
VI.2. ETUDE <i>IN -VIVO</i> CHEZ UN LAPIN	86
VI.2.1. Implantation	86
VI.2.2. Caractérisation des implants après sacrifice.....	90
VI.2.2.1. Radiographie aux rayons X.....	90
VI.2.2.2. Etudes histologiques et histomorphométriques	90
RÉFÉRENCES	93
CHAPITRE III :SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MATERIAUX	95
I. INTRODUCTION.....	96
II. SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA FLUOROAPATITE	96
II.1. SYNTHESE.....	96
II.2. ANALYSE GRANULOMETRIQUE:	97
II.3. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE	98
II.4. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	98
II.5. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER	99
II.6. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE SOLIDE DU ³¹ P	100
II.7. ANALYSE THERMIQUE (ATD ET ATG).....	101
III. CARACTERISATION DE L'ALUMINE	102
III.1. DESCRIPTION DE LA POUDRE D'ALUMINE.....	102
III.2. ANALYSE GRANULOMETRIQUE:	103
III.2. OBSERVATION MICROSCOPIQUE	104
III.3. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	104

III.4. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER.....	105
III.5. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE SOLIDE DU ²⁷ AL.....	105
III.6. ANALYSE THERMIQUE (ATD ET ATG) DE LA POUDRE A.....	106
IV. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPOSITES (ALUMINE-FAP)	106
IV.1. DIFFRACTION DES RAYONS X DU COMPOSITE ALUMINE-FLUOROAPATITE:.....	107
IV.2. OBSERVATION MICROSCOPIQUE MEB DES COMPOSITES ALUMINE-FAP	107
IV.3. ANALYSE THERMIQUE DES COMPOSITES: ALUMINE-FLUOROAPATITE:	109
IV.4. ANALYSE GRANULOMETRIQUE.....	110
V. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU COMPOSITE (HAP-FAP)	110
V.1. DESCRIPTION DE L'HYDROXYAPATITE	110
V.1.1. Observations MEB.....	111
V.1.2. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE	111
V.2. OBSERVATION AU MICROSCOPIQUE MEB DES COMPOSITES HAP-FAP:.....	112
V.3. ANALYSE GRANULOMETRIQUE DES COMPOSITES HAP-FAP.....	113
V.4. DIFFRACTION DES RAYONS X DES COMPOSITES HAP-FAP.....	113
VI. CONCLUSION.....	114
REFERENCES	116
<i>Chapitre IV :Elaboration et caractérisation de dépôts d'apatites par projection thermique</i>	<i>116</i>
INTRODUCTION	119
PARTIE. 1 : PROJECTION THERMIQUE PAR PLASMA « APS »	120
I. ELABORATION DES DEPOTS	120
II. CARACTÉRISATION DE LA SURFACE.....	120
II.1.MORPHOLOGIE DES DEPOTS.....	121
II.2.MESURE DE LA RUGOSITE	121
II.3. CONCLUSION	123
III. ETUDE STRUCTURALE DES DEPOTS.....	123
III.1. CARACTÉRISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	123
III.2. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER.....	126
III.3. CONCLUSION.....	127
IV. ETUDE DE L'INTERFACE DEPOT/SUBSTRAT	127
IV. 1. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	127
IV. 2. OBSERVATION MICROSCOPIQUE	127
IV.3. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	128

IV.4. MESURE DE LA POROSITE	131
V. CARACTERISATIONS MECANIQUES	132
V.1. ETUDE DE L'ADHERENCE MECANIQUE	132
<i>V.1.1. Mesure de l'adhérence.....</i>	<i>133</i>
<i>V.1.2. Etude du faciès de rupture Apatite/Métal</i>	<i>133</i>
V.2.ETUDE DE MICRO-DURETE.....	135
V.3. MESURE DU MODULE DE YOUNG.....	136
PARTIE. 2 : PROJECTION THERMIQUE EN SUSPENSION « SHVOF »	137
I. INTRODUCTION.....	137
II. ETUDE DE LA SUSPENSION	137
II.1. CHOIX DE LA POUDRE.....	137
II.2. FORMULATION DE LA SUSPENSION	137
<i>II.2.1. Choix des dispersants</i>	<i>138</i>
<i>II.2.2. Résultats.....</i>	<i>138</i>
a) Etude rhéologique	138
b) Potentiel zêta.....	141
c) Test de sédimentation	142
III. ELABORATION DES DEPOTS.....	143
III.1. CARACTERISATION DE LA SURFACE	144
<i>III.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB).....</i>	<i>144</i>
<i>III.1.2.Mesure de la rugosité de surface desdépôts.....</i>	<i>147</i>
IV. ETUDE STRUCTURALE DES DEPOTS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	149
V. ETUDE DE L'INTERFACE DEPOT/SUBSTRAT	150
V. 1. OBSERVATION MICROSCOPIQUE.....	150
V. 2. MESURE DE LA POROSITE	153
VI. CARACTERISATIONS MECANIQUES.....	155
VI.1. ETUDE DE L'ADHERENCE MECANIQUE DES DEPOTS	155
VI.2. MESURES DE MICRO-DURETE.....	156
VI.3. MESURE DU MODULE DE YOUNG	157
VII. DISCUSSION.....	158
CONCLUSION	160
REFERENCES	161
CHAPITRE V :ETUDE TRIBOLOGIQUE.....	164

I. INTRODUCTION.....	165
II. RESULTATS.....	166
II.1. MESURE DE FROTTEMENT.....	166
II.1.1. Comportement des revêtements APS.....	166
II.1.2. Comportement des revêtements en suspension.....	167
II.2. MESURE DU TAUX D'USURE.....	168
II.2.1. Revêtement APS.....	168
II.2.2. Revêtement SHVOF.....	171
III. DISCUSSION DES RESULTATS.....	175
IV. CONCLUSION.....	177
RÉFÈRENCES.....	179
CHAPITRE VI :ETUDE BIOLOGIQUE.....	181
I. INTRODUCTION.....	184
II. GENERALITES.....	184
II.1. REACTIVITE DE LA SURFACE.....	184
II.2. CARACTERISTIQUES INFLUENÇANT LA REACTIVITE DE LA SURFACE.....	186
II.2.1. Caractéristiques physico-chimique.....	186
II.2.2. Caractéristiques physiologiques.....	187
III. ETUDE IN-VITRO.....	188
III.1. CARACTERISATIONS DE LA SURFACE.....	188
III.1.1. Analyses DRX.....	188
III.1.2. Morphologie des surfaces.....	193
III.1.3. Analyse EDS des surfaces.....	204
III.2. EVOLUTION DU RAPPORT ATOMIQUE CA/P DES DEPOTS.....	208
III.3. EVOLUTION DU PH DE LA SOLUTION SBF.....	210
IV. ETUDE IN-VIVO.....	212
IV.1. SUIVIS RADIOLOGIQUES.....	213
IV.2. OBSERVATIONS MEB.....	216
IV.3. DISCUSSION.....	222
V. CONCLUSION.....	222
RÉFÉRENCES.....	224
COCNLUSION GENERALE.....	228
ANNEXES.....	232

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Description schématique du tissu osseux (TLC-Edusoft- Mattel Interactive 2000)	8
Figure I.2 : Spectre des réactivités relatives in vivo des matériaux biocéramiques. D'après Hulbert et al. [16]	12
Figure I.3. Projection sur le plan de base (001) de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite	16
Figure I.4. Spectre de DRX d'une hydroxyapatite stœchiométrique	16
Figure I.5. (a) diagramme de phase ternaire CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O; (b) diagramme de phase du système CaO-P ₂ O ₅ à P = 500 mm Hg [35] [36]	18
Figure I.6. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre Fap stœchiométrique	19
Figure I.7. Projection de la structure de la fluorapatite (Fap)	20
Figure I.8. Maille élémentaire construite sur les atomes de CaI et CaII [41]	20
Figure I.9. Projection dans le plan de base de la fluoroapatite Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ [42]	21
Figure I.10. Projection dans le plan de base de structure de l'alumine	25
Figure I.11. Composition d'une prothèse totale de la hanche	29
Figure I.12. Implant endo-osseux	30
Figure I.13. Etapes du procédé de sol-gel [94]	32
Figure I.14. Représentation schématique de la technique de dépôt par électrophorèse [96]	33
Figure I.15. Schéma d'une installation d'ablation par laser [98]	33
Figure I.16. Principe de projection thermique	34
Figure I.17. La pression de contact en fonction de la charge physiologique [103]	36
Figure I.18. Evolution du couple de frottement en fonction du temps pour une prothèse totale de hanche (P.T.H) à contact métal-polyéthylène, alumine-alumine et alumine-polyéthylène [104]	37
Figure I.19. Variation du coefficient de friction en fonction du temps pour différents états de surface d'un couple de frottement [104]	38
Figure II.1. Les dimensions et les formes des substrats	59
Figure II.2. Schéma de principe de la projection à l'arc soufflé [3]	60
Figure II.2. Schéma simplifié du système de projection plasma	61
Figure II.3. Dispositif expérimental de projection de suspensions	63
Figure II.4 : Schéma du mode opératoire pour la préparation des suspensions	65
Figure II.5. Schéma du viscosimètre	66
Figure II.6. Test de sédimentation dans des tubes à essai: a : suspensions bien dispersées	68
b : suspensions floculées	68
Figure II.7. Photographie du MEB à la plateforme du laboratoire LERMPS située à Montbéliard	69
Figure II.8. Photographie de l'unité de mesure de granulométrie à la plateforme du laboratoire LERMPS	70
Figure II.9. Principe de la diffraction des rayons X	70

Figure II.10. Photographie de l'unité de mesure de diffraction des rayons X à la plateforme du laboratoire LERMPS (site Montbéliard)	71
Figure II.11 : Dispositif de mesure de l'adhérence revêtement/substrat (ASTM C633-01)	74
Figure II.12. Photographie de l'unité de mesure de l'adhérence mécanique à la plateforme du laboratoire LERMPS (site Sevenans	75
Figure II.13. Polarisation et vecteur d'onde des modes de propagation des ondes ultrasonores[15]	76
Figure II.14. Principe la technique échographique : a : schéma de propagation des ultrasons ; b : Signaux d'écho d'ultrasons	76
Figure II.15. Courbe de micro-indentation	77
Figure II.16. Descriptif de l'appareil de mesure de la micro-dureté	78
Figure II.17. Technique de mesure de la dureté Vickers	79
Figure II.18. Photographie du profilomètre 3D à la plateforme du laboratoire LERMPS (site Montbéliard)	80
Figure II.19. Photo du tribomètre pion/plan utilisé pour mesurer le coefficient de friction	81
Figure II.20. Détermination du coefficient de friction.	82
Figure II.21. Préparation de la solution SBF	85
Figure II.22. Disposition de l'échantillon revêtu dans la solution SBF	86
Figure II.23. Choix de la tige la mieux adaptée pour l'implantation	87
Figure II. 24. Dispositif expérimental de la projection thermique de suspension "HVOF":	88
Figures II.25. Photos prises en cours de la projection thermique de suspension « HVOF »:	88
Figure II.26. Stérilisation des biomatériaux par exposition aux rayons gamma (^{60}Co)....	88
Figure II. 27. Photo du système Faxitron Model MX-20	90
Figure III.1. Montage utilisé pour la synthèse de la Fap par précipitation à pH constant : schéma d'après Demanti[3].....	97
Figure III.2. Répartition granulométrique de la poudre de fluoroapatite synthétisée : (a) : avant tamisage ; (b) : après tamisage	97
Figure III.3. Images MEB des particules de la poudre de fluoroapatite	98
Figure III.4. Diagramme de diffraction des rayons X de la Fap synthétisée: *: CaO.....	99
Figure III.5. Spectre FTIR de Fap synthétisée.....	100
Figure III.6. Spectre RMN de solide du ^{31}P de Fap synthétisée.....	100
Figure III.7. Courbes ATD (a) et ATG (b) de la Fap synthétisée.....	101
Figure III. 8. Diagramme binaire fluorine-phosphate tricalcique [11]	102
Figure III.9. Répartition granulométrique de la poudre d'alumine selon la méthode de projection thermique	102
Figure III.10. Répartition granulométrique des poudres d'alumine (a) : "A" et (b) : "S"	103
Figure III.11. Observation microscopique de la poudre d'alumine « A ».....	104
Figure III.12. Diffractogramme des RX de la poudre d'alumine « A »	104
Figure III.13. Spectre IR de la poudre d'alumine « A ».....	105
Figure III.14. Spectre RMN de solide de ^{27}Al dans la poudre « A ».....	106
Figure III.15. Analyse thermique ATD (a) et ATG (b) de la poudre d'alumine « A »	106

Figure III.16. Diffractogramme des composites (Alumine-Fap) : A : Alumine α ; F: Fluoroapatite; Fn: Fluorine; *: CaO	107
Figure III.17. Images MEB des particules de composites Alumine-Fap avec différents pourcentages en fluor (a : 0,25 % F; b: 0,5 % F; c: 0,75 % F et d: 1 % F)	108
Figure III.18. Courbes ATD et ATG des composites Alumine-Fap avec différents pourcentages en fluor (a : 0,25 % F; b: 0,5 % F; c: 0,75 % F et d:1 % F)	109
Figure III.19. Distributionsgranulométriques des poudres de composites Al_2O_3 -Fap(0,25; 0,5; 0,75 et 1% en fluor)	110
Figure III.20. Images MEB des particules de la poudre d'hydroxyapatite (MedicoatHA-15-183)	111
Figure III.21. Distribution granulométrique de la poudre d'hydroxyapatite (MedicoatHA-15-183)	111
Figure III.22. Images MEB des particules des composites Hap-Fap avec différents pourcentages en fluor (a : 0,25 % F; b: 0,5 % F; c: 0,75 % F et d: 1 % F)	112
Figure III.23. Distributionsgranulométriques des composites Hap-Fap (0,25; 0,5; 0,75 et 1% en fluor)	113
Figure III.24. Diffractogramme des composites (Hap-Fap)avec différents pourcentages en fluor.....	113
Figure IV.2. Photographied'un échantillon d'acier inox revêtu de composite Al_2O_3 -Fap par projection "APS"	120
Figure IV.3. Micrographies MEB des dépôts d' Al_2O_3 (a) et d' Al_2O_3 -Fap (0,25%F)	121
Figure IV.4. Images 2D/3D des surfaces du substrat 316 L (a), du substrat sablé non revêtu (b) ainsi que celles des dépôts d'alumine (c) et de composite Al_2O_3 -Fap (d) (0,25% F)	122
Figure IV.5.Variation de la rugosité de surface des dépôts d' Al_2O_3 et Al_2O_3 -Fap (0,25% F) et du substrat avant et après traitement.....	123
Figure IV.6. Diffractogramme des revêtements d' Al_2O_3 (a) et d' Al_2O_3 -Fap (0,25% F) (b)	124
<i>A: Alumine ($\delta-Al_2O_3$) [01-074-2206]; C: Corundum ($\alpha-Al_2O_3$) [00-046-1212]; F: Fluoroapatite($Ca_5(PO_4)_3F$) [00-015-0876]; Ft: Fluorite (CaF_2) [00-035-0816]. (*: Aluminate de calcium ($Ca_2Al_2O_5$)) [52-1722].</i>	124
Figure IV.7. IR des revêtements d' Al_2O_3 et de composite " Al_2O_3 -Fap (0,25%F)"	126
Figure IV.8. Images microscopiques de coupes transversales de dépôtsd'alumine (a) et d'alumine-Fap (b) sur l'acier inox (316l).....	128
Figure IV.9.Micrographies MEB et analyses EDS à l'interface de dépôt d'alumine : a : vue d'ensemble du dépôt ; b : analyse EDS dans le dépôt et c : analyse EDS dans les pores.129	
Figure IV.10. MicrographieMEB et analyses EDSdu dépôt de Al_2O_3 -Fap (0,25%F) : a : vue d'ensemble du dépôt Al_2O_3 -Fap (0,25%F) ; b : analyse EDS dans la phase sombre du dépôt correspondant à l'alumine ; c : analyse EDS dans la phase blanche correspondant à la Fap et c : analyse EDS dans l'interface des deux phases.....	130
Figure IV.11. Image optique d'un dépôt d'alumine pour le calcul de la porosité.....	131
Figure IV.12. Image optique d'un dépôt de composite Alumine-fluoroapatite pour le calcul de la porosité	132
Figure IV.13. Résistance à la rupture en traction des dépôts d'alumine et de composite (Al_2O_3 -Fap).....	133

Figure IV.14. Analyse MEB/EDS de faciès de la rupture au niveau de la phase claire (a) et de la phase sombre (b) d'un dépôt d'alumine.....	134
Figure IV.15. Photos MEB du faciès du rupture d'un dépôt composite "Alumine-Fap (0,25%	134
Figure IV. 16. Micro-dureté de l'acier 316l nu et revêtu en fonction de 10 points de mesures	135
Figure IV.17. Mesures de viscosité de suspensions, chargées à 10% en masse, en fonction du pourcentage d'hexade-cytrimethyl-ammonium-bromide (HCBA).....	139
Figure IV.18. Mesures de viscosité de suspensions, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de Poly-métacrylate d'ammonium (PMA	139
Figure IV.19. Mesures de viscosité de suspensions, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de Poly-ethylene-imine (PEI).....	139
Figure IV.20. Variation de la viscosité de la suspension à base d'Hap (10 %solide) en fonction du taux de cisaillement.....	140
Figure IV.21. Variation de la viscosité de la suspension à base d'Al ₂ O ₃ (10%solide) en fonction du taux de cisaillement.....	141
Figure IV.22. Mesure de potentiel Zêta des suspensions Al ₂ O ₃ -Fap, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de Poly-métacrylate d'ammonium (PMA).....	141
Figure IV.23. Mesure de potentiel Zêta des suspensions Hap-Fap, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de Poly-métacrylate d'ammonium (PMA).....	142
Figure IV.24. Rapport de sédimentation des suspensions à base d'Hap, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de PMA	143
Figure IV.25. Rapport de sédimentation des suspensions à base d'Al ₂ O ₃ , chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de PMA	143
Figure IV.27: Micrographies MEB de la surface des dépôts d'Hap (a) et d'Hap- Fap : Hap-Fap (0,25% F) (b); Hap-Fap (0,5% F) (c) et Hap-Fap (1% F) (d).....	146
Figure IV.28. Images 2D/3D des surfaces des dépôts d'alumine (a), de composite Al ₂ O ₃ -Fap (0,5% F) (b), d'hydroxyapatite (c) et de composite Hap-Fap (0,5% F) (d).....	147
Figure IV.29.Variation de la rugosité de surface des dépôts d'Al ₂ O ₃ et de composites Al ₂ O ₃ -Fap.	148
Figure IV.30.Variation de la rugosité de surface des dépôts d'Hap et de composites Hap-Fap.....	149
Figure IV.31.Diffractogramme de dépôts "a" : Al ₂ O ₃ (d) et composites:Al ₂ O ₃ -Fap (0,25%F)(e) et Al ₂ O ₃ -Fap(1%F)(f) et des dépôts "b": Hap(d) et composites:Hap-Fap(0,25%F) (e)et Hap-Fap(1%F)(f)	150
Figure IV.32. Micrographies MEB et analyses EDS de coupes transversales des dépôts de suspension d'Al ₂ O ₃ (a) et de composite Al ₂ O ₃ -Fap: (b):0,25 % F; (c): 0,5% F; et (d): 1%F	151
Figure IV.33. Micrographies MEB de coupes transversales des dépôts de suspension d'Hap (a) et de composite Hap-Fap: (b):0,25 % F; (c): 0,5% F; et (d): 1%F.....	152
Figures IV.34. Analyses EDS de dépôts de suspension Al ₂ O ₃ : (a),d'Al ₂ O ₃ -Fap (1% F) : (b), d'Hap(c) et de composite Hap-Fap (1%F): (d)	153
Figure IV.35. Images MEB en coupe de dépôts de composites Al ₂ O ₃ -Fap et Hap-Fapmontrant le traitement d'image pour le calcul de la porosité	154
Figure IV.36. Résistance à la rupture en traction des dépôts d'Al ₂ O ₃ et de composite Al ₂ O ₃ -Fap	155

Figure IV.37. Résistance à la rupture en traction des dépôts d'Hap et du composite Hap-Fap	156
Figure IV.38. Effet de l'ajout de Fap sur la micro dureté des dépôts Al_2O_3 -Fap.....	157
Figure IV.39. Effet de l'ajout de Fap sur la micro dureté des dépôts Hap-Fap	157
Figure V.1. Evolution du coefficient de frottement de dépôts d'alumine et d'alumine-6,68% Fap en fonction de temps	166
Figure V.2. Evolution du coefficient de frottement des dépôts : d' Al_2O_3 ;d' Al_2O_3 -Fap (0,25% F) et d' Al_2O_3 -Fap (1% F) en fonction de temps.....	167
Figure V.3. Evolution du coefficient de frottement des dépôts : d'Hap ; d'Hap-Fap (0,25% F) et d'Hap-Fap (1% F) en fonction de temps	168
FigureV.4. Taux d'usure de dépôt d'alumine et dépôt d'alumine-Fap(0, 25%F) sur l'acier inox.....	169
Figure V.5. Observations au MEB de la piste de frottement des dépôts: Al_2O_3 (a) et Al_2O_3 -Fap (0,25%F) (b)	170
Figure V.6.Observations au MEB de la surface usée de la bille en alumine après un frottement contre des dépôts : Al_2O_3 (a) et Al_2O_3 -Fap (0,25%F) (b)	171
FigureV.7. Taux d'usure des dépôts d'alumine et d'alumine-Fap(0.25%f)	172
Figure V.8. Taux d'usure des dépôts Hap et Hap-Fap(0.25%f).....	172
Figure V.9. Photos MEB de la piste de frottement des dépôts: Al_2O_3 (a), Al_2O_3 -Fap (0,25%F) (b), Al_2O_3 -Fap (0,5%F) (c) et Al_2O_3 -Fap (1%F) (d).....	173
Figure V.10. Photos MEB de la piste de frottement des dépôts:Hap (a),Hap-Fap (0,25%F) (b),Hap-Fap (0,5%F) (c)et Hap-Fap (1%F) (d).....	174
Figure V.11 : Schéma représentatif du mode d'usure des revêtements APS et SPS d'après Darut[12]	176
Figure VI.1. Différentes étapes de réactivité de verres bioactifs d'après Blaise [5]	186
Figure VI.2.Schéma montrant le mécanisme de la minéralisation des ostéoblastes en contact direct avec l'implant[15].	187
Figure VI.3.Diffractogrammes réalisés sur surface de revêtements APS (a) et SHVOF des composites Al_2O_3 -Fap: "0,25% F (b)"; "0,5% F (c)" et "1% F (d)" en fonction du temps d'immersion dans le SBF: Apatite carbonatée [00-019-0272]	189
Figure VI.4.Diffractogrammesréalisés sur la surface de revêtements SHVOF des composites Hap-Fap: 0,25% F (a) ; 0,5% F (b) et 1%F (c) en fonction du temps d'immersion dans leSBF	190
Figure VI.6. Morphologie de la surface du revêtement APS du composite Al_2O_3 -Fap (0,25%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF.....	195
Figure VI.7. Morphologie de la surface du revêtement SHVOFdu composite Al_2O_3 -Fap (0,25%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF.....	196
Figure VI.8. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Al_2O_3 -Fap (0,5%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF	197
Figure VI.9. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Al_2O_3 -Fap	198
Figure VI.10. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF Hap à différentes périodes d'immersion dans le SBF.	199
Figure VI.11. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Hap-Fap(0,25%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF	200

Figure VI.13. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Hap-Fap(1%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF	202
Figure VI.14. Photos MEB d'une coupe transversale du revêtement APS de composite Al ₂ O ₃ -Fap (0,25%F) après 28 jours d'immersion dans le SBF.....	203
Figure VI.15. Photos MEB d'une coupe transversale du revêtement SHVOF des composites Al ₂ O ₃ -Fap et Hap-Fap (1%F) avant et après 28 jours d'immersion dans le SBF montrant la présence de fine couche d'apatite.....	203
Figure VI.16. Evolution de la teneur en calcium sur la surface des dépôts en Alumine-Fap avant et après immersion dans le SBF	204
Figure VI.17. Evolution de la teneur en Phosphore sur la surface des dépôts en Alumine-Fap avant et après immersion dans le SBF.....	205
Figure VI.18. Evolution de la teneur en Fluor sur la surface des dépôts en Alumine-Fap avant et après immersion dans le SBF	205
Figure VI.20. Evolution de la teneur en calcium sur la surface des dépôts Hap-Fap avant et après immersion dans le SBF.....	205
Figure VI.21. Evolution de la teneur en Phosphore sur la surface des dépôts Hap-Fap avant et après immersion dans le SBF	206
Figure VI.21. Evolution de la teneur en fluor sur la surface des dépôts Hap-Fap avant et après immersion dans le SBF.....	206
Figure VI.22. Spectres EDS des deux zones de la surface du composite Al ₂ O ₃ -Fap (1%F) après 28 jours d'immersion dans le SBF	207
Figure VI.23. Spectres EDS de différentes zones de la surface des revêtements d'Hap (a) et du composite Hap-Fap(1%F) (b) après 28 jours d'immersion dans le SBF	208
Figure VI.24. Evolution du rapport atomique Ca/P des dépôts d'apatites en fonction du temps d'immersion dans le SBF.....	209
Figure VI.25. Evolution du rapport atomique Ca/P des dépôts composite Al ₂ O ₃ -Fap en fonction du temps d'immersion dans le SBF	210
Figure VI.26. Evolution du pH de la solution SBF en fonction du temps d'immersion des dépôts d'apatite.....	211
Figure VI.27. Evolution du pH de la solution SBF en fonction du temps d'immersion des dépôts composites Al ₂ O ₃ -Fap	211
Figures VI.28. Photos prises lors de l'implantation des prothèses par deux techniques: (a et b).....	212
Figure VI.29. Observation macroscopique post opératoire montrant la présence de métallose.....	213
Figure VI.30. Radiologies de profil et de face des prothèses en Al ₂ O ₃ (a), Al ₂ O ₃ -Fap (0,5%F)(b) et Al ₂ O ₃ -Fap (1%F) (c).....	214
Figure VI.31. Radiologies de profil et de face des prothèses en Hap (a), Hap-Fap(0,5%F) (b) et Hap-Fap(1%F)(c)	215
Figure VI.32. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF Al ₂ O ₃ /Os.....	216
Figure VI.33. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF composite Al ₂ O ₃ -Fap (0,5 % F) /Os	217
Figure VI.34. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF composite Al ₂ O ₃ -Fap (1 %	218
Figure VI.35. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF Hap/Os	219

Figure VI.36. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF composite Hap-Fap (0,5% F) /Os.....	220
Figure VI.37. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF composite Hap-Fap (1% F) /Os.....	221

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Les catégories de biomatériaux [9].....	10
Tableau I.2 : Propriétés mécaniques respectives des phosphates de calcium, de l'os et de la dent.....	14
Tableau I. 3: Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la fluoroapatite.	22
Tableau I.4. Propriétés mécaniques, chimiques et thermiques de l'alumine[65]......	25
Tableau I.5 : Composition chimique de l'acier inoxydable « 316 L ».....	27
Tableau I.6. Propriétés mécaniques et thermiques de l'acier inoxydable 316 L :.....	28
Tableau II.1: Paramètres de projection pour la poudre d'alumine.....	61
Tableau II.2: Paramètres de projection les poudres composites Alumine-Fap	62
Tableau II. 3. Paramètres de projection.....	63
Tableau II.4 : Conditions opératoires pour mesurer le coefficient de friction	81
Tableau II.5: Composition ionique en mmol par litre du Simulated Body Fluid (SBF) et du plasma humain	83
Tableau II.6 : Ordre et quantité des réactifs pour la préparation d'un litre de SBF	84
Tableau II. 7. Paramètres choisis de la projection SHVOF des prothèses.....	87
Tableau IV.1. Mesure des paramètres d'amplitude de rugosité:.....	122
Tableau IV.4: Raies de diffraction X sélectionnées pour le calcul du rapport de cristallinités des dépôts	125
Tableau IV.5. Composition chimique en pourcentages massiques d'alumine et d'alumine-Fap (0,25% F):	131
Tableau IV.6. Mesure du taux de porosité de dépôts:	132
Tableau IV.7: Résultats des mesures de microdureté.....	135
Tableau IV.8. Modules d'élasticité des échantillons.....	136
Tableau IV.8. Nature et quantité de dispersants utilisés	138
Tableau IV.10. <i>Paramètres d'amplitude de rugosité des dépôts de suspensions Alumine-Fap</i>	147
Tableau IV.11. Paramètres d'amplitude de rugosité des dépôts de suspensions Hap-Fap:	148
Tableau IV.12. Taux de porosité des dépôts d'alumine seule et de composite Al ₂ O ₃ -Fap	154
Tableau IV. 13. Taux de porosité des dépôts d'Hap seule et de composite Hap-Fap	154
Tableau IV.14: Mesures du module d'élasticité des dépôts SHVOF.....	158

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRDUCTION GENERALE

De nos jours la durée de l'existence et l'exigence en matière de qualité de vie jusqu'à un âge avancé nécessitent la mise au point de techniques chirurgicales, de matériaux et de prothèses, en particulier au niveau des articulations, qui soient de plus en plus efficaces. De nos jours par exemple la pose d'une prothèse totale de hanche (PTH) est la seule solution efficace pour maintenir la mobilité, la stabilité voire bénéficier d'une espérance de vie plus élevée pour les patients atteints d'arthrose de la hanche. Ainsi, plus de 130 000 prothèses de hanche sont implantées par an en France dont 15% environ sont des reprises d'opération antérieures suite à des dégradations. Toutefois la durée de vie limitée des implants conduit souvent à réaliser des opérations chirurgicales de reprises coûteuses.

La recherche et le développement de nouveaux matériaux biocompatibles est donc toujours d'actualité dans le domaine orthopédique. Parmi ces biomatériaux citons les revêtements bioactifs à base de phosphates de calcium. Ils se sont développés car ils permettent une réparation osseuse plus rapide et permettent d'accroître la durée de vie des prothèses orthopédiques et dentaires. Ces revêtements sont, en s'appuyant sur leur bioactivité, leur ostéoconduction et leur ressemblance à la partie de tissus calcifiés, capables d'établir des liaisons fortes avec l'os. Ils contribuent à l'adhésion et à la prolifération des cellules osseuses tout en gardant l'intégrité mécanique du dispositif métallique de l'implant [1] [2].

En particulier, les revêtements d'hydroxyapatite (Hap) réalisés par projection thermique sont largement utilisés pour améliorer la bioactivité et l'ancrage des implants métalliques [3]. Toutefois plusieurs défauts peuvent altérer la qualité de ces dépôts comme une mauvaise adhésion du revêtement au métal ou une dégradation avec le temps. Le phénomène de dégradation est souvent lié à la décomposition de l'hydroxyapatite lors de la projection thermique [4] et à la grande solubilité de l'Hap suite à la formation de phases minérales rapidement solubles en milieu biologique [4] [5].

Afin d'atténuer les problèmes liés à la décomposition de l'Hap, d'autres phosphates de calcium ont été proposés en remplacement de l'hydroxyapatite. La fluorapatite ainsi que la fluorhydroxyapatite ont été utilisées pour l'élaboration de revêtements par projection thermique et ont trouvé un certain succès clinique [6] [7].

La fluorapatite (Fap) particulièrement a été identifiée comme le composé le plus stable thermiquement [8]. Cette apatite est également considérée comme un matériau séduisant pour sa similitude avec l'os avec la propriété du fluor connu pour favoriser la minéralisation et la cristallisation [9]. Les études in vitro ont prouvé qu'un taux bien déterminé de fluor assure la formation de l'os avec de bonnes propriétés mécaniques et fonctionnelles [6] [10] [11].

Toutefois l'hydroxyapatite dopée avec des teneurs variables en Fap n'a jamais été étudiée en tant que revêtement d'implants.

Par ailleurs, les faibles propriétés mécaniques des phosphates de calcium ont limité des applications plus larges dans les parties porteuses [12] [13] [14].

Afin de pallier cette limitation, plusieurs combinaisons entre des phosphates de calcium et d'autres composés comme l'alumine ont été proposées [15] [16] [17][18].

Dans ce cadre, ce travail de thèse a pris pour but d'élaborer des dépôts de composites Hap-Fap et Al_2O_3 -Fap susceptibles de proposer un compromis entre les propriétés biologiques et mécaniques.

Il entre dans le cadre d'une collaboration (cotutelle) entre l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax-Tunisie/Laboratoire de chimie industrielle (LCI) et l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard/ laboratoire LERMPS en France. La synthèse des poudres destinées au revêtement de prothèse a été effectuée à l'université de SFAX et la mise en œuvre et la caractérisation des revêtements à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.

Le manuscrit est organisé en 6 chapitres :

- ✪ Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les biomatériaux de substitution osseuse et en particulier les phosphates de calcium "Hap et Fap" et l'alumine ainsi que sur les principaux procédés de recouvrement de prothèses.
- ✪ Dans le deuxième chapitre, nous présentons les techniques expérimentales utilisées dans nos travaux.
- ✪ Le troisième chapitre présente la synthèse et la caractérisation des matières premières utilisées pour la réalisation des revêtements par projection thermique

- ✦ Le quatrième chapitre porte sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements d'apatites sur un substrat en acier inox (316L) par projection thermique "APS et HVOF".
- ✦ Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats d'une étude tribologique des dépôts.
- ✦ Le dernier chapitre porte sur l'étude biologique *in Vitro* et *in Vivo* des revêtements APS et HVOF de composites Hap-Fap et Al₂O₃-Fap.

Références

- [1] **L. L. Hench.** "Bioactive materials: the potential for tissue regeneration." *J. Biomed.Mater. Res.*1998, Vol. 41, pp. 511-518.
- [2] **C. Rey.**"Calcium phosphates for medical applications." *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*,1998, pp. 217-351.
- [3]**M. Lind, S. Overgaard, C. Bünger and K. Soballe.** "Improved bone anchorage of hydroxyapatite coated implants compared with tricalcium-phosphate coated implants in trabecular bone in dogs." *Biomaterials*,1999, Vol. 20(9), pp. 803-808.
- [4] **K. De Groot, R. Geesink, C. Klein and P. Serekian.** "Plasma sprayed coatings of hydroxylapatite." *Journal of biomedical materials research*,1987, Vol. 21(12), pp. 1375-1381.
- [5] **K. A. Gross, C. C. Berndt.** "Thermal processing of hydroxyapatite for coating production." *Journal of biomedical materials research*, 1998, Vol. 39(4), pp. 580-587.
- [6] **R. B. Heimann.** "Thermal spraying of biomaterials." *Surface and Coatings Technology* 2006, Vol. 201(5), pp. 2012-2019.
- [7] **L. Gineste, M. Gineste, X. Ranz, A. Ellefterion, A. Guilhem, N. Rouquet and P. Frayssinet.** "Degradation of hydroxylapatite, fluorapatite, and fluorhydroxyapatite coatings of dental implants in dogs." *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 1999, Vol. 48(3), pp. 224-234.
- [8] **K. Bhadang, K. Gross.** "Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings." *Biomaterials* 25(20): 4935-4945. 2004.
- [9]**J.F. Osborn, H. Newesely.** *The material science of calcium phosphate ceramics*, *Biomaterials*, 1980, Vol. 1(2), pp. 108-111.
- [10] **K. A. Gross, L. M. Rodriguez-Lorenzo.**"Sintered hydroxyfluorapatites. Part II: Mechanical properties of solid solutions determined by microindentation". *Biomaterials*, 2004, Vol. 25, pp. 1385–1394.

- [11] **B.H. Yoon., H.W. Kim.S. H. Lee,C. J. Bae., Y. H. Koh., Y. M. Kong,H. E. Kim.** “Stability and cellular responses to fluorapatite–collagen composites”. *Biomaterials*, 2005, Vol. 26, pp. 2957–2963.
- [12] **J. C. Elliott.** “Structure and chemistry of the apatite and other calcium orthophosphates”, Elsevier. 1994.
- [13] **E.D. Franz., R. Telle.** “Reaction hot pressing fluorapatite for dental implants”. In *Hight Tech Ceramics*, ed. P. Vincenzini. Elsevier Sci. Pub. B.V, Amesterdam 1987, Vol. 31.
- [14] **F. Ben Ayed, J. Bouazi, K. Bouzouita.** « Résistance mécanique de la fluorapatite », *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 2006, Vol. 31(4), pp. 393-406.
- [15] **A. Rapacz-Kmita, A. Slosarczyk, Z. Paszkiewicz.** « Mechanical properties of Hap–ZrO₂ composites”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, Vol. 26,pp. 1481–1488.
- [16] **B. Viswanath, N. Ravishankar.** “Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites”. *Scripta Materialia*, 2006, Vol. 55, pp. 863–866.
- [17] **B.T. Lee,C.W. Lee,A.K. Gain, H.Y.** “Song Microstructures and material properties of fibrous Hap/Al₂O₃–ZrO₂ composites fabricated by multi-pass extrusion process”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, Vol. 27, pp. 157–163.
- [18] **I. Demanti.** "Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux". Université de Toulouse. Institut Carnot CIRIMAT, Sciences de la Matière (SDM)". Thèse 2011.

CHAPITRE I :
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

La première partie de cette revue concerne la présentation des tissus calcifiés en particulier les os. Ensuite, nous présentons les biomatériaux et nous détaillons en particulier l'état de l'art concernant les biocéramiques, puis les revêtements de phosphates de calcium sur implants métalliques. Nous terminons par la présentation des différents procédés de revêtement des prothèses métalliques. Enfin, nous évoquons les méthodes de caractérisation biologiques des prothèses revêtues.

II. Les tissus calcifiés

On distingue deux types de tissus calcifiés plus ou moins minéralisés présents dans le corps humain et celui de nombreux vertébrés : le tissu osseux et la dent.

Le tissu osseux dont les modes de réparation est l'objectif de notre travail de recherche est un tissu conjonctif spécialisé assimilable à un matériau composite. Il est constitué de fibres organiques, le collagène, intimement associées à une phase minérale à base d'apatite phosphocalcique [1].

Le tissu osseux est caractérisé par la nature solide de la MEC (Matrice Extra-Cellulaire). Il est le support mécanique du squelette, assure la protection des organes interne et constitue un réservoir métabolique de sels minéraux (Figure I.1).

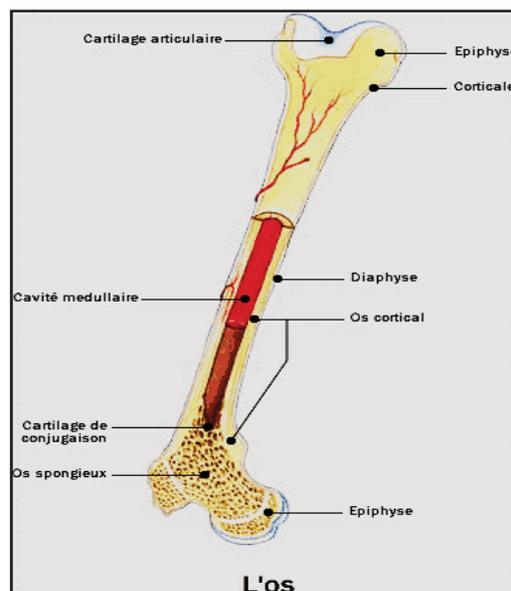


Figure I.1. Description schématique du tissu osseux (TLC-Edusoft- Mattel Interactive 2000)

La matrice organique: la MEC organique est composée de microfibrilles de collagène I, de protéoglycanes, d'ostéopontine (reliant l'hydroxyapatite aux cellules osseuses), d'ostéonectine (intervenant dans la minéralisation par son affinité pour le collagène I et le calcium), d'ostéocalcine (marqueur des ostéoblastes matures, intervenant dans la minéralisation), de sialoprotéine osseuse et de thrombospondine (permettant l'attache des cellules osseuses à la MEC via un récepteur membranaire de la famille des intégrines). La MEC osseuse contient des cytokines et des facteurs de croissance sécrétés par les ostéoblastes qui jouent un rôle fondamental dans la régulation du remodelage du tissu osseux et de la minéralisation de la MEC osseuse [2].

La phase minérale : la phase minérale est constituée de cristaux d'hydroxyapatite (phosphate de calcium cristallisé) et de carbonate de calcium. Ces cristaux sont visibles entre les fibres de collagène et/ou à l'intérieur de celles-ci, sous la forme de petites aiguilles hexagonales. Les ions Ca^{++} et PO_4^{3-} situés en surface des cristaux participent à des échanges rapides avec le liquide interstitiel et donc avec le courant sanguin. L'os, qui contient 98 % du calcium de l'organisme, représente un réservoir de calcium et joue un rôle primordial dans le métabolisme phosphocalcique. La minéralisation de la MEC osseuse rend compte de la dureté de l'os [3] [4].

III. Les biomatériaux

Un biomatériau est un matériau non vivant, utilisé dans un dispositif médical et destiné à interagir avec les systèmes biologiques [5][6][7].

Les systèmes implantés doivent remplacer des tissus vivants qui ont la capacité de croître, de se régénérer et de s'autoréparer [8].

Selon la nature et l'application des biomatériaux, il est possible de les classer en 4 grandes catégories : les métaux, les polymères, les céramiques et les composites comme le montre le tableau I.1:

Tableau I.1. Les catégories de biomatériaux [9]

Matériaux	Avantages	Inconvénients	Exemples d'application
Métaux : Alliages de Ti, Alliages Co-Cr, Acier inox, Au, Ag, Pt, ...	Résistants, durs, ductiles	Peuvent se corroder, denses, difficiles à fabriquer	Prothèses articulaires, plaques et vis pour les os, prothèses dentaires,...
Céramiques : Alumine, Zircone, Phosphates de calcium, ...	Biocompatibles, inertes, résistants à la compression	Fragiles, difficiles à fabriquer, haut module d'élasticité	Revêtements pour les implants orthopédiques et dentaires, comblements osseux, têtes fémorales pour les prothèses de hanches,...
Polymères : Nylon, Silicone, Polyester, Polyméthyle méthacrylate,...	Faciles à fabriquer, faible module d'élasticité	Peu résistants, se déforment avec le temps, peuvent se dégrader	Sutures, vaisseaux sanguin, prothèses pour tissus mous et cartilages (nez, oreille), implants de la cornée
Composite : Carbone-carbone, Ciments osseux renforcés par des fibres ou des fils métalliques,...	Résistants, faits sur mesure	Difficiles à fabriquer	valves cardiaques, prothèses articulaires,...

III.1. Les biocéramiques

Une biocéramique est toute substance minérale de fabrication naturelle ou synthétique. Les biocéramiques sont utilisées en chirurgie réparatrice, soit comme un ensemble ou une partie d'un système, pour soigner, propager ou remplacer tous tissus calcifiés malades, organes ou fonctions du corps humain [10].

Selon leur comportement dans le corps humain, on distingue 3 classes de biocéramiques [11] :

- **Les biocéramiques inertes** : telles que l'alumine, le carbone pyrolytique, la zircone. Elles ne subissent aucune modification chimique une fois en place dans l'organisme. La plupart du temps ce sont des céramiques de type oxyde connues pour leur grande inertie chimique et biologique. L'implantation de ce type de matériau n'entraîne pas de réaction de rejet ni de réaction enzymatique ni d'information biochimique par des cellules sur la présence de l'implant. L'implant est donc "caché" au système immunitaire de l'hôte [12].

- **les biocéramiques actives en interface** sont de composition telle qu'une liaison chimique entre l'implant et le tissu est réalisée par des réactions chimiques ou biologiques qui accélèrent l'attachement os-implant. Une certaine porosité du biomatériau bioactif en interface permettra aux tissus de croître dans les interstices. La taille optimale de ces interstices semble être supérieure à 100 pm. Les phosphates de calcium qui appartiennent à la classe des céramiques bioactives sont capables d'établir des liaisons fortes avec les tissus environnants et le tissu osseux en particulier [13]. On est en présence d'une fixation bioactive encore appelée bioréactive [14]. Ces matériaux ont la capacité de contrôler et de limiter la dissolution en surface de l'implant en milieu physiologique. La précipitation de phosphate de calcium est réalisée à l'interface biomatériau-os et une liaison chimique entre l'Hap associée au collagène et le matériau de l'implant se forme à l'interface. Les matériaux actifs en surface et/ou en interface contiennent typiquement du calcium et des groupements phosphates; ceux-ci leur permettent d'interagir avec l'environnement biologique.
- **Les céramiques résorbables** : telles que le phosphate tricalcique sont généralement composées d'éléments comme le calcium et le phosphore que le métabolisme assimile aisément [15]. Ce sont les céramiques les plus favorables pour l'implantation car l'hôte remplace progressivement l'implant dans un laps du temps relativement court. La reconstruction naturelle des tissus s'accompagne alors de la résorption de l'implant. Les biomatériaux résorbables servent le plus souvent de matériaux de remplissage temporaire jusqu'à ce que l'espace libéré par la résorption du matériau soit comblé par la repousse des tissus. Cette classe de matériau est utilisée de préférence dans le cas où l'implant n'est pas soumis à des contraintes mécaniques élevées.

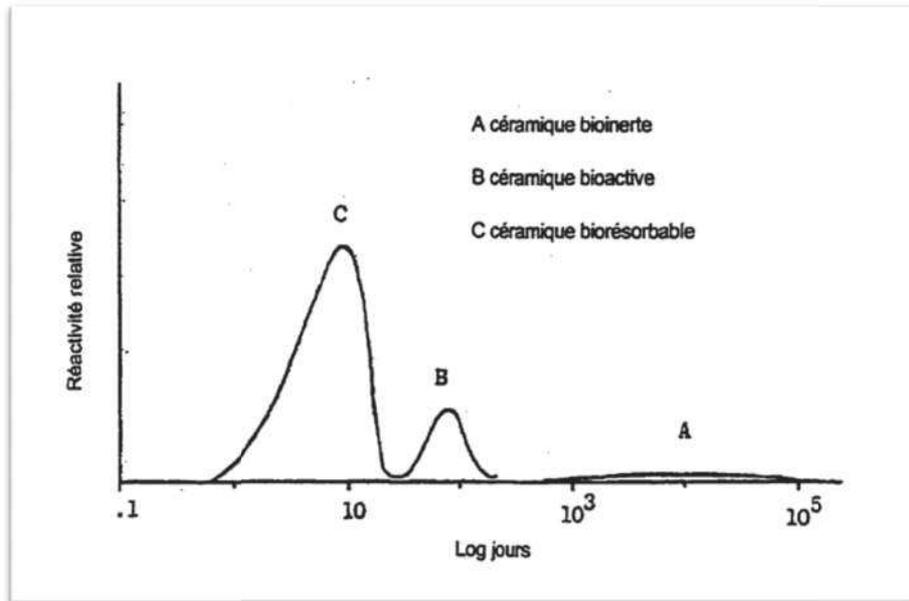


Figure I.2. Spectre des réactivités relatives in vivo des matériaux biocéramiques.

D'après Hulbert et al. [16]

Malgré la différence de réactivité de ces trois catégories des biomatériaux, il est à noter qu'ils ont le point commun d'être compatibles avec le milieu physiologique. Cohendet et coll. [17] définissent la biocompatibilité par l'absence de réaction indésirable dans l'organisme lors de l'implantation et pendant toute la durée de contact. Les biocéramiques peuvent avoir des fonctions structurelles comme des remplacements d'articulations ou de tissus. Elles peuvent aussi être utilisées comme revêtement afin d'améliorer la biocompatibilité des implants métalliques, ou comme treillis (lattice) résorbables, en fournissant des structures temporaires qui seront dissoutes et remplacées une fois que le corps aura reconstruit les tissus endommagés [18].

III.1.1. Les phosphate de calcium

Les ortho-phosphates de calcium sont les constituants inorganiques les plus importants des tissus calcifiés chez les vertébrés. Ils sont présents sous forme d'hydroxyapatite carbonatée dans l'os, les dents et les tendons; ils assurent leur stabilité et dureté et participent à leurs fonctions biologiques [19].

Les phosphates de calcium présentent de nombreuses compositions chimiques mais également des structures cristallines variées. Ils dérivent de la neutralisation de la première, la deuxième

ou la troisième acidité de l'acide ortho-phosphorique dont les trois constantes d'acidité sont indiquées ci-après (1), (2) et (3).



De nombreux substituts osseux synthétiques à base de phosphates de calcium, classés en fonction leur rapport atomique Ca/P, sont commercialisés et étudiés que ce soit sous forme de poudres, de fibres, de frites, de ciments ioniques ou encore de revêtements sur substrats métalliques.

Une des formes les plus répandues du phosphate de calcium est l'hydroxyapatite (Hap). De formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, elle appartient à une grande famille de composés isomorphes.

Les apatites possèdent une formule chimique générale $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6 \text{Y}_2$, où **M** représente un cation bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ra^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}), ou trivalent (Ln^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+}), ou monovalent (K^+ , Na^+), ou même des lacunes, **XO₄** un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AlO_4^{3-} , CrO_4^{3-} , ReO_4^{3-}), ou tétravalent (SiO_4^{4-}), ou bivalent (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) et **Y** un anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^-), ou bivalent (CO_3^{2-} , O^{2-} , O_2^{2-} , S_2^-), ou des lacunes [20].

L'hydroxyapatite phosphocalcique cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial $\text{P6}_3/\text{m}$) avec les paramètres cristallographiques suivants [21]:

$$a = 9,418 \text{ \AA}, c = 6,881 \text{ \AA}, \beta = 120^\circ\text{C}.$$

Les phosphates de calcium synthétiques compactés et frittés présentent des propriétés mécaniques voisines de celles de l'os. Les différences observées dans le tableau I.2 proviennent essentiellement de la présence dans l'os d'une phase organique et de l'existence d'une structure poreuse.

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques respectives des phosphates de calcium, de l'os et de la dent.

Matériau	Dureté Vickers (Hv)	Module d'élasticité (Young, Flambement, Cisaillement) (GPa)	Contrainte max à la compression (MPa)	Contrainte max à la traction (MPa)	Références
Hap	300-700	34,5 ; 35,7 ; 35	-	196	[22]
b-TCP	473	33	687	154	[23]
Fap	450	120 ; 94 ; 46,4	-	-	[25]
Dentine	40-75	18,6	301	52,5	[24][25]
Email	340-370	84	392	10,5	[24][25]
Os a	-	59,6 ; 62,7 ; 65,8	-	-	[26]
Os b	-	15,1 ; 23,6 ; 27,6	-		

a : Partie minérale de l'os compact du tibia de lapin. b : Os compact du tibia de lapin.

III.1.2. L'hydroxyapatite (Hap)

L'hydroxyapatite, sous une forme partiellement carbonatée, est le principal matériau inorganique qui constitue les tissus durs (os, dents) chez les vertébrés [27]. Le squelette d'une personne adulte moyenne contient environ 2 kg d'Hap [28]. Les tissus durs sont comparables à des matériaux composites du type céramique/organique. En général les phosphates sont sécrétés par les vertébrés et se forment au niveau des tissus calcifiés comme les os et les dents [27]. Dans l'organisme les phosphates, essentiellement l'Hap, garantissent deux importantes fonctions : une fonction mécanique et une fonction physiologique. Concernant la fonction mécanique, l'Hap doit permettre aux os d'atteindre une certaine rigidité et donc de supporter des contraintes généralement complexes et élevées. La fonction physiologique est associée au métabolisme du phosphore et du calcium. Ils constituent pour l'organisme une réserve en calcium, en phosphore ainsi qu'en de nombreux oligo-éléments qui entrent pour une part mineure dans la composition des phosphates biologiques. De ce fait, la composition et la structure de ces phosphates sont variables et dépendent de l'âge, du type de nutrition du sujet et de l'emplacement du tissu dur considéré [29].

III.1.2.1. Structure de l'hydroxyapatite

L'apatite est aussi un minéral naturel répandu dans les roches éruptives sous forme d'aiguilles microscopiques aussi que sous forme de gros cristaux prismatiques à base hexagonale. L'apatite peut être transparente, translucide, opaque, incolore ou teintée. En général les apatites présentent un réseau cristallin de symétrie hexagonale (groupe d'espace P64m). Les paramètres de maille sont $a=0.9432$ nm et $c=0.6681$ nm pour l'Hap [21]. L'hydroxyapatite peut aussi se trouver sous une forme de symétrie pseudo-hexagonale monoclinique identique à celle de la chloroapatite, selon le groupe d'espace P2/b, correspondant à une structure ordonnée des groupements OH⁻ dans la maille et impliquant une perte de symétrie [30].

L'hydroxyapatite phosphocalcique (Hap) est un phosphate de calcium dans le système CaO-H₃PO₄-H₂O. La maille cristalline contient un motif Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ et sa structure cristallographique résulte d'un empilement hexagonal des groupements PO₄ qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c dans les quels se localisent les ions Ca²⁺ (Figure I.3).

Dans le premier tunnel, 4 ions calcium (CaI) se positionnent à $z=0$ et $\frac{1}{2}$. Ces cations CaI sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment un tunnel de diamètre de 2,5 Å environ. Le second type de tunnel, d'un diamètre de 3 à 4,5 Å contient les 6 autres cations (CaII) qui se localisent à $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ en formant 2 triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Les ions OH⁻ se logent le long de cet axe. La coordination des ions CaII est égale à 7. En tenant compte des sites cristallographiques du calcium, on peut donc représenter l'Hap par la formule suivante (4):



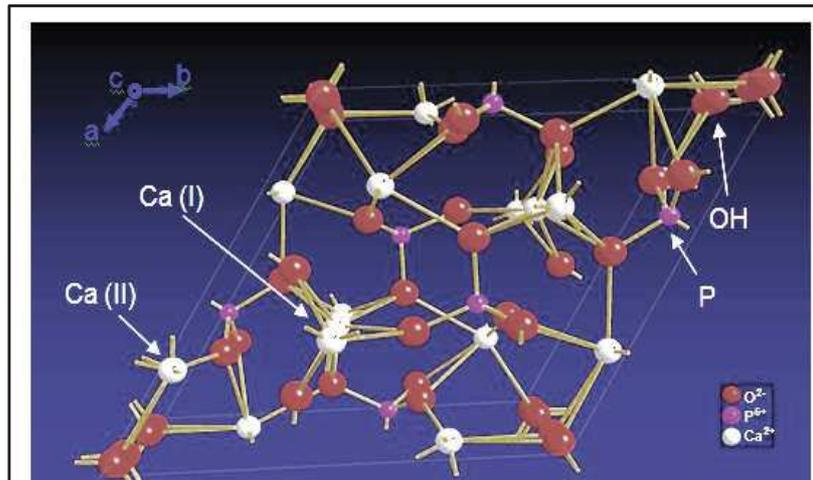


Figure I.3. Projection sur le plan de base (001) de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite

La diffraction des rayons X (JCPDS 09-432) (Figure I.4) de la poudre d'hydroxyapatite présente des raies de diffraction intenses, fines et bien résolues.

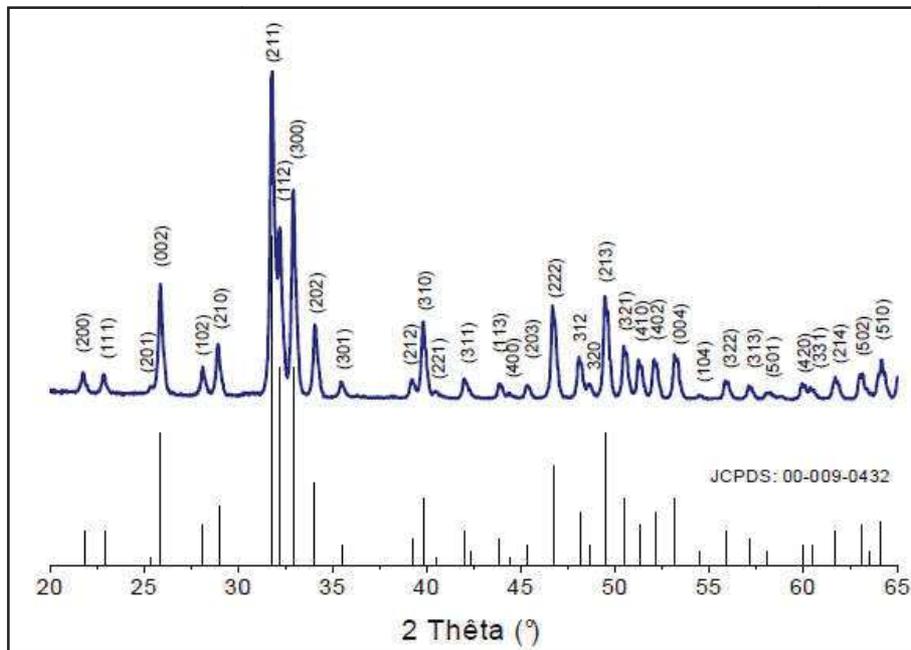


Figure I.4. Spectre de DRX d'une hydroxyapatite stœchiométrique

III.1.2.2. Synthèse de l'hydroxyapatite

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser l'hydroxyapatite [31]: par précipitation, par voie liquide et par voie sèche.

La synthèse par précipitation est une méthode de synthèse par double décomposition et par neutralisation. Cette technique est la plus utilisée pour la production industrielle d'hydroxyapatite stœchiométrique. Il s'agit d'une précipitation lente à des températures élevées et à pH basique contrôlé.

III.1.2.3. Stabilité de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite présente une structure stable à la fois à haute température et en milieu physiologique.

- A 1000 °C l'hydroxyapatite commence à perdre ses ions hydroxyles. Ce phénomène conduit à la formation de l'oxy-hydroxyapatite ou d'oxyapatite en cas d'une deshydroxylation complète. A 1300 °C elle se décompose en phosphate tricalcique et phosphate tétracalcique avant de se transformer en oxyde de calcium et en une phase liquide à 1640 °C (Figure.I.5)



En condition de projection thermique, dans un plasma par-exemple, et selon les conditions (gaz plasmagènes, pression, atmosphère,..) l'hydroxyapatite peut ainsi se décomposer en différents phosphates de calcium possédant un rapport Ca/P autre que 1,67.

- La stabilité à long terme de l'hydroxyapatite dans un milieu physiologique dépend de sa pureté de phase [32][33]. Les études sur la stabilité en milieu physiologique sont réalisées soit *in vitro* soit *in vivo*.

A l'état pur l'Hap est une biocéramique considérée comme non résorbable. Les études comparatives ont en effet montré que la vitesse de résorption de l'hydroxyapatite est la plus faible parmi les différents phosphates de calcium [34].

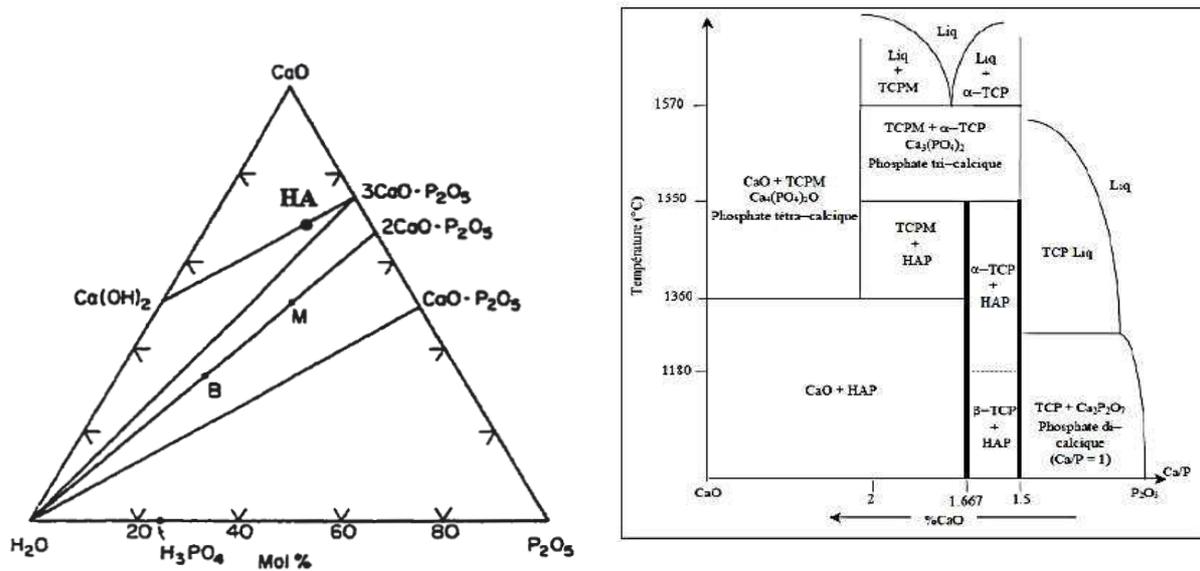


Figure I.5. (a) diagramme de phase ternaire CaO-P₂O₅-H₂O; (b) diagramme de phase du système CaO-P₂O₅ à P = 500 mm Hg [35] [36]

III.1.3. La fluoroapatite (Fap)

La fluoroapatite de formule (Ca₁₀(PO₄)₆F₂) est le solide de référence de la famille des apatites. Ce choix s'explique par son existence sous une forme pratiquement pure à l'état naturel (phosphate de Kola par exemple). Elle constitue aussi le composé le plus stable de la famille.

Les raies de diffraction d'une fluorapatite pure sont présentées sur la Figure I.6 (JCPDS 15- 876).

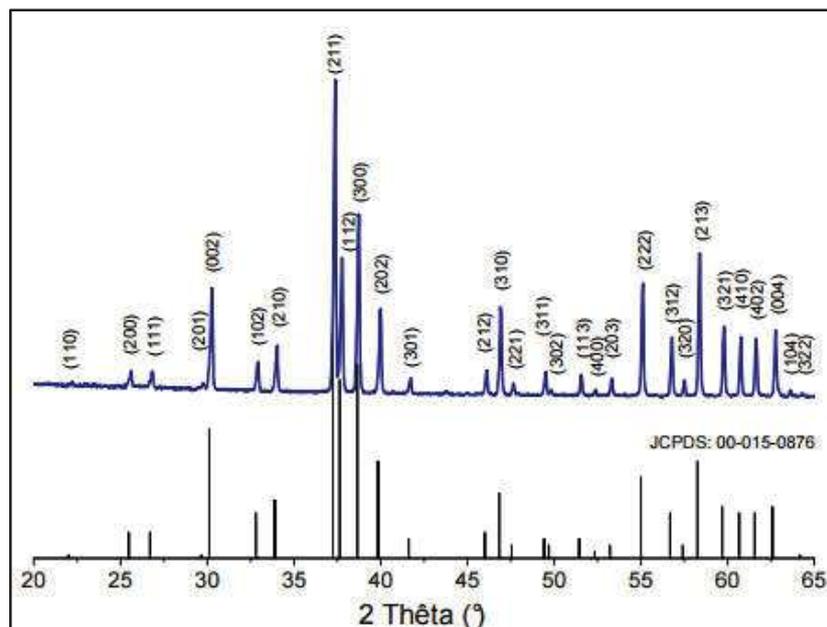


Figure I.6. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre Fap stœchiométrique

III.1.3.1. Structure de la fluoroapatite

La fluoroapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ cristallise dans le système hexagonal de groupe spatial $\text{P6}_3/\text{m}$ [25]. Sa structure a été décrite par Naraz [37] et plus tard par Beevers [38] et puis par Young et coll. [39] comme un assemblage en nid d'abeilles d'ions PO_4 (Figure I.7). La fluoroapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, qui est la composition la plus abondante dans la nature, présente des paramètres de maille : $a = 0.9372 \text{ nm}$ et $c = 0.6885 \text{ nm}$ [40]. Sa structure peut être décrite par des colonnes d'atomes de calcium disposés aux sommets et aux milieux des arêtes de la maille hexagonale (Figure I.7).

L'arrangement quasi compact des groupements anioniques (PO_4^{3-}) forme le squelette de cette structure et fait apparaître deux types de tunnels.

Le premier tunnel, qui coïncide avec l'axe ternaire de la maille, est occupé par des cations Ca^{2+} distants de $c/2$ le long de l'axe oz . Ces ions Ca^{2+} sont notés Ca (I) (figure I. 8).

Le deuxième tunnel possède un diamètre plus important. Son axe, qui est un axesénaire hélicoïdal, est occupé par les ions fluorures alors que ses parois renferment les ions Ca^{2+} restants, désignés par Ca (II). Ces cations sont localisés sur des triangles équilatéraux décalés l'un par rapport à l'autre d'un angle de 60° (figure I.9). La présence de ces tunnels est à l'origine des nombreuses réactions de substitution observées dans cette famille.

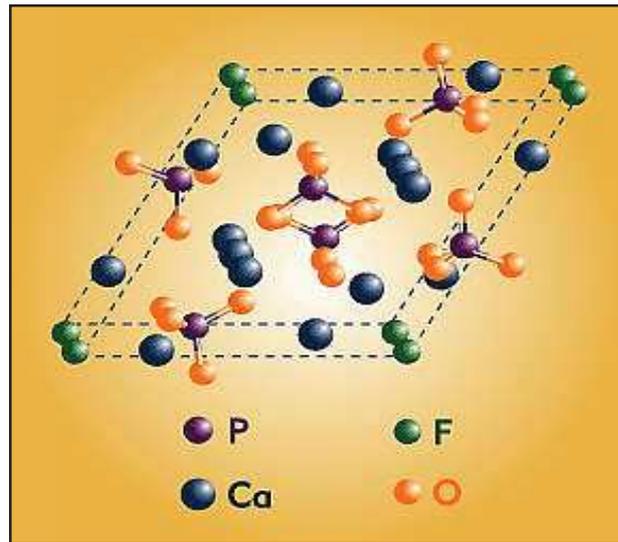


Figure I.7. Projection de la structure de la fluorapatite (Fap)

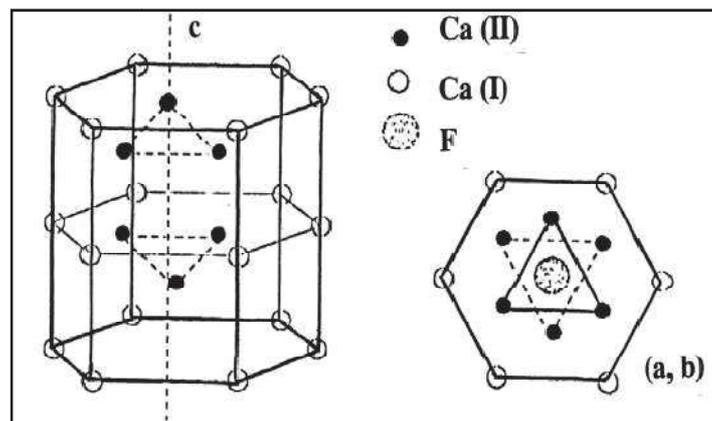


Figure I.8. Maille élémentaire construite sur les atomes de CaI et CaII [41]

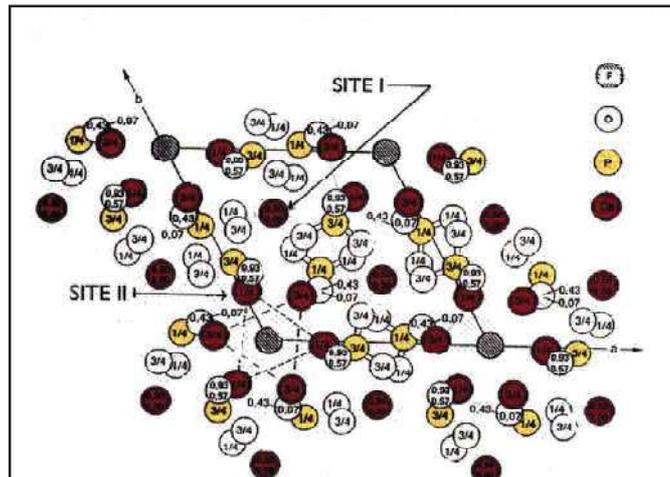


Figure I.9.Projection dans le plan de base de la fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ [42]

III.1.3.2. Propriétés de la fluoroapatite

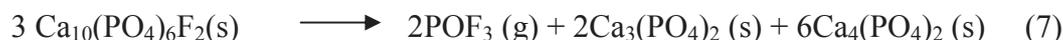
Les apatites fluorées ont été exploitées dans le domaine biomédical durant ces dernières années en raison de leur grande stabilité thermique et chimique.

Propriétés physico-chimiques: la fluoroapatite contient 39,68% de calcium en masse, 18,45% de phosphore et 3,77% de fluor. Le rapport atomique Ca/P est de 1,67. Cette composition chimique en calcium et phosphore est proche de celle de l'os, de l'émail et de la dentine [43]. En général, la substitution des ions hydroxyde par des ions fluorure améliore la résistance à la dissolution acide [44][45]. Plusieurs chercheurs ont montré que les ions fluorure favorisent la minéralisation et la formation de l'os parce qu'ils stimulent la prolifération et la différenciation des cellules osseuses [46]. Angela et christian suggèrent ainsi d'utiliser comme implant des matériaux de même contenance en fluor pour éviter des complications physiologiques [47].

Le fluor est en effet connu comme agent résistant à l'attaque acide. Il a été exploité depuis plusieurs années dans le domaine biomédical pour traiter des maladies à savoir l'ostéoporose ou pour accroître la résistance à l'attaque de l'émail dentaire [48] [49].

En revanche l'os humain contient seulement 1% en masse de fluor [50]. L'excès de fluor peut produire des troubles de croissance et engendre une maladie, la fluorose.

Propriétés thermiques: la fluoroapatite est thermiquement assez stable. Sa température de fusion est de 1644°C. La décomposition de la fluoroapatite intervient à une température supérieure à 1600°C [25] selon la réaction suivante (7):



Cependant le comportement de la fluoroapatite à haute température dépend de plusieurs facteurs : la méthode de synthèse, la nature des réactifs de départ, le rapport Ca/P du produit obtenu, la présence d'impuretés telles que les ions CO_3^{2-} et HPO_4^{2-} .

Ses propriétés physico-chimiques et mécaniques sont illustrées dans le tableau I.3.

Tableau I. 3. Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la fluoroapatite.

Formule chimique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Références
Structure	Hexagonale, $\text{P6}_3/\text{m}$	[20]
Densité	3,19	[51]
Produit de solubilité	$\text{pK}_s=60$	[52]
Enthalpie de formation	-35,59kJ/mol	[53]
Point de fusion	1640°C	[54]
Constante diélectrique	9,5-10,4 pFm^{-1}	[55]
Conductivité thermique	0,02W/Cm.K	[40]
Potentiel Zéta	6,5-8,8	[20]
Module de Young	94 GPa	[53]

III.1.3.3. Synthèses de la fluoroapatite

La poudre de fluorapatite peut être synthétisée selon différentes méthodes.

Synthèse par voie aqueuse : le principe consiste à mettre en solution une hydroxyapatite stœchiométrique calcinée avec une quantité stœchiométrique d'ions fluorure. Un échange ionique superficiel s'établit entre ions fluorure et hydroxyle avec dissolution de l'Hap et précipitation de fluorapatite. Toutefois les ions fluorure favorisent la formation d'apatite stœchiométrique sur la surface et arrêtent l'hydrolyse superficielle des ions PO_4^{3-} . La

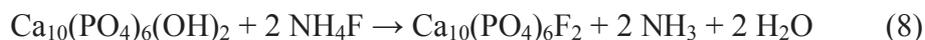
fluoruration en milieu aqueux est fortement dépendante de la concentration en ions fluorure F⁻ [56]

Cette méthode ne permet pas d'obtenir une fluorapatite pure et stœchiométrique à la fois. Toutefois elle est moins soluble et plus résistante à l'attaque acide que l'hydroxyapatite. Cette stabilité est liée à l'existence de liaisons hydrogène entre les ions fluorure et hydroxyde qui stabilisent le réseau [57].

Synthèse par voie sèche : deux méthodes sont connues :

- La première utilise un mélange d'orthophosphate tricalcique et de fluorure de calcium [58][59]. La réaction est généralement conduite à 900 °C sous gaz sec (argon ou hélium) afin d'éviter tout phénomène d'hydrolyse des ions fluorure au cours du chauffage et avec un excès de 5% de CaF₂ pour faciliter la réaction. Cependant la fluorapatite ainsi obtenue est non stœchiométrique et déficiente en calcium [59].

- La deuxième méthode est une fluoruration gazeuse à haute température [60] de l'hydroxyapatite selon l'équation ci-dessous (8) :



Le principe de cette synthèse consiste à mettre la poudre d'hydroxyapatite dans un four tubulaire dont le tube est balayé par un flux de gaz inerte. Le fluorure d'ammonium est placé en amont de la nacelle contenant l'Hap, à une température d'environ à 165 °C pour obtenir une sublimation lente. A partir de 500°C on observe une diffusion ionique du fluor dans le réseau apatitique.

Le taux du fluor introduit dans l'apatite augmente avec la température et la mobilité ionique dans le réseau. Cependant l'Hap se décompose aussi en réagissant avec le gaz ce qui conduit à la formation d'impuretés (fluorure de calcium et phosphate fluoré amorphe). En outre le taux de fluoruration est difficilement contrôlable [56] et le coût de revient est assez élevé. Cette méthode n'est pas donc utilisée industriellement.

Ainsi, en dépit des études scientifiques qui montrent les bonnes propriétés mécaniques, la stabilité ainsi que le bon comportement dans les milieux biologiques des apatites contenant du fluor, leurs applications biomédicales en orthopédie n'ont pas encore atteint le stade de

l'exploitation industrielle. Cette situation pourrait être due à la difficulté de synthèse des fluorapatites à l'échelle industrielle.

III.1.4. Alumine (Al_2O_3)

L'alumine est bien connue par les céramistes pour son caractère inerte et dur. Dédiée à un usage orthopédique, elle présente une biocompatibilité prouvée, d'excellentes propriétés mécaniques ainsi qu'une grande stabilité. Actuellement l'alumine semble le matériau le plus adapté pour la réalisation de prothèses orthopédiques. Passuti et coll. montrent que les couples alumine-alumine assurent un coefficient de friction excellent et que les particules relarguées n'entraînent aucun processus d'ostéolyse [61]. D'autres études ont prouvé que l'alumine est le meilleur matériau pour renforcer les phosphates de calciums tels que l'Hap [62].

III.1.4.1. Structure de l'alumine

Alumine est un terme désignant les oxydes de l'aluminium de formule chimique Al_2O_3 . Il existe en fait 7 structures cristallographiques différentes notées α , κ , χ , γ , δ , θ et η . La phase α (dite corindon), qui est la phase la plus stable thermiquement, est logiquement la plus utilisée dans le monde industriel. Boch [63] décrit le cristal comme un empilement hexagonal compact d'ions O^{2-} dont les deux tiers des interstices sont occupés par les cations Al^{3+} (structure rhomboédrique). Les phases κ , χ , γ , δ , θ et η sont thermiquement instables et se transforment toutes en phase α pour une température supérieure à 1100°C .

La structure électronique de l'atome Al comporte 3 électrons de valence (Figure I.10). Il forme surtout des liaisons covalentes et donne des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases.

Dans la chaîne réactionnelle typique, les tri-hydroxydes se décomposent à partir de 200°C et les oxy-hydroxydes à partir de 450°C pour donner des alumines de transition. Au-delà de 1100°C les alumines de transition se transforment en oxyde ou alumine calcinée. Au-delà de 1600°C l'alumine calcinée se densifie (frittage) en alumine tabulaire. À 2050°C , l'alumine calcinée fond pour donner le corindon fondu [64]. (Figure II.11).

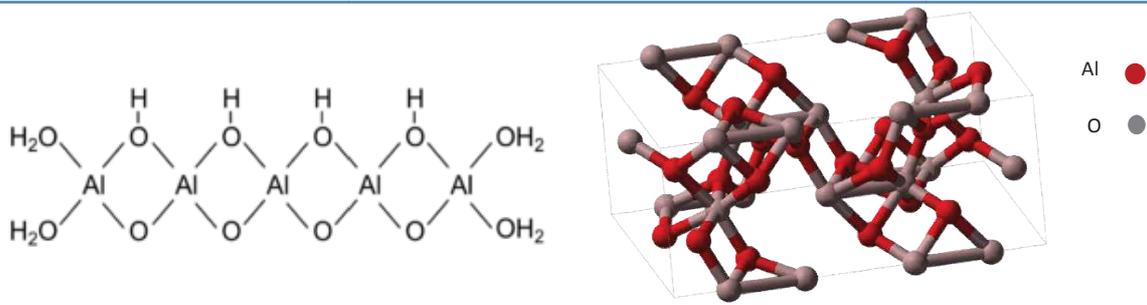


Figure I.10. Projection dans le plan de base de structure de l'alumine

III.1.4.2. Propriétés de l'alumine

L'alumine, peu chère et de manipulation facile, est largement employée dans le domaine industriel car elle possède de bonnes propriétés mécaniques et d'isolation électrique ; elle se caractérise également par son point de fusion élevé. C'est un matériau stable et chimiquement inerte qui peut être obtenu avec une très grande pureté (> 99,5%) et une haute densité (>3,94). Sa mouillabilité est plus élevée que celle des métaux et des polymères (angle $\alpha=44^\circ$) et offre donc une lubrification articulaire optimale. Les principales propriétés de l'alumine sont rappelées dans le tableau. I.4 [65].

L'alumine, lorsqu'elle n'est pas utilisée comme pièce massive, intervient dans le domaine biomédical sous forme de dépôt, le plus souvent élaboré grâce aux procédés de projection thermique. La mise en forme par projection thermique de ce matériau et les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des dépôts seront traitées respectivement dans les chapitres 3 et 4.

Tableau I.4. Propriétés mécaniques, chimiques et thermiques de l'alumine [65].

Formule chimique	Al_2O_3
Structure	structure rhomboédrique
Dureté– Vickers(Hv)	150-165
Dureté–Knoop(Hv)	210
Module de traction (GPa)	300-400
Résistance à la compression (MPa)	2200-2600
Densité	3,9
Point de fusion (°C)	2100
Conductivité thermique à 20°C ($W m^{-1} K^{-1}$)	26-35

III.1.4.3. Domaines d'application

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques très attirantes de l'alumine sont exploitées dans un grand nombre de domaines d'applications à savoir :

- Médecine : l'alumine est utilisée dans les prothèses totales de hanche sous une forme dense polycristalline obtenue à partir d'une poudre d'oxyde d'aluminium compressée à très haute température (1600° C).
- Chimique : les films denses d'alumine sont utilisés comme barrière à l'environnement chimique pour les substrats métalliques [66] et peuvent aussi servir de barrière de diffusion [68] ou de capteur d'humidité [69];
- Mécanique : un outil de coupe revêtu d'un film d'alumine permet de multiplier par 10 sa durée de fonctionnement [70];
- Electronique : l'utilisation comme couche isolante permet la réalisation de dispositifs de type MISFET [71] [72] [73];
- Thermique : pour protéger le substrat de la chaleur [74];
- Optique : les films d'alumine permettent la réalisation de guides d'onde optiques dans le visible et l'infrarouge [75] et permettent aussi de protéger des capteurs solaires [76].

Il est à noter que la fabrication de l'alumine de qualité "chirurgicale" requiert une haute technologie et des contrôles de qualité sévères.

III.2. Les métaux (Acier inox 316L)

Historiquement de nombreux alliages métalliques ont été utilisés seuls comme matériau de prothèse (hanche, genou,..) puis avec une surface poreuse [77][78][79]. Les recherches dans le domaine des implants métalliques se sont toutefois orientées rapidement vers l'emploi du titane et de ses alliages pour leur bonne résistance à la corrosion. Dans notre travail nous nous sommes intéressés aux aciers inoxydables (316L) qui présentent une bonne biocompatibilité en milieu biologique et un coût moins élevé que les alliages de titane. Par

ailleurs, si de nombreuses études ont montrés l'intérêt d'un dépôt d'Hap sur les prothèses en alliage de titane pour accélérer le remodelage osseux autour de la prothèse [80], peu de travaux se sont intéressés aux dépôts de céramiques sur un acier inox.

III.2.1. Composition chimique

L'acier inoxydable le plus largement utilisé pour des applications médicales et dentaires est l'AISI 316 L. La composition chimique type de ce matériau est donnée dans le tableau I.5

Tableau I.5. Composition chimique de l'acier inoxydable « 316 L »

Eléments(%)	C	Cr	Fe	Mo	Mn	N	Ni	P	S	Si
Minium	-	16,5	Reste	2,0	-	-	10,0	-	-	-
Maximum	-	18,5	-	2,5	2,0	0,11	13,0	0,045	0,030	1,0

III.2.2. Propriétés (316 L)

L'acier inoxydable 316 L est un acier inoxydable austénitique dont la phase austénitique est stabilisée par du nickel. Le plus souvent l'acier inoxydable ne se corrode pas *in vivo* [81]. Toutefois ce matériau peu relarguer des produits de corrosion au-dessus de certaines concentrations non létales mais qui perturbent la prolifération et la différenciation des cellules osseuses, d'une manière dose-dépendante [82].

Par ailleurs sa richesse en nickel, élément considéré comme un allergène majeur, le rend dangereux potentiellement pour le corps humain [83]. Pour remédier à ces problèmes, des recherches se sont orientées vers l'application de revêtements céramiques, en particulier alumine et zircone, afin d'améliorer sa biocompatibilité [84] ainsi que sa résistance à l'usure [85][86].

Les propriétés mécaniques et thermiques de l'inox 316 L sont résumées dans le tableau I.6.

Tableau I.6. Propriétés mécaniques et thermiques de l'acier inoxydable 316 L :

Acier inoxydable	316 L
Structure	Austénitique
Masse volumique (kg.m ⁻³)	8000
Module de Young (N/mm ²)	193x 10 ³
Résistance à la traction (N/mm ²) au minimum	650
Limite d'élasticité minimale 0,2%, (N / mm ²)	300
Dureté (HB _N)	270 max
Conductivité thermique 20°C (W.m ⁻¹ .°K ⁻¹)	16,3
Coefficient moyen de dilatation thermique, 20-100°C (°K-1)	15,9 x 10 ⁻⁶
Résistance électrique, 20°C (μ.Oh.m)	0,74

III.2.3. Applications des aciers inox (316 L)

L'acier inoxydable (316L) est utilisé :

- dans le domaine orthopédique. et aussi en chirurgie reconstructive : pièces de valves cardiaques, fils métalliques, ...
- dans l'industrie maritime et la construction navale : tuyauteries, pompes, vannes, ...
- dans l'industrie pétrolière et gazière
- dans le ménage et l'électroménager
- dans l'industrie de fabrication des outils mécaniques : vis et goujons, ...
- dans la production des produits finis destinés à entrer en contact direct avec des produits alimentaires.

III.2.4. Traitement de surface

D'un point de vue biologique il a été montré que les cellules responsables de l'ostéointégration sont sensibles à la topographie de la surface de l'implant. Les ostéoblastes par exemple se fixent préférentiellement sur les surfaces rugueuses qui favorisent leur prolifération ainsi que leur différenciation [87].

Aujourd'hui plusieurs techniques de modification de surface sont donc utilisées par les fabricants d'implants permettant d'améliorer l'ostéo-intégration. Les techniques les plus pratiquées consistent à réaliser soit un sablage à partir de particules durestel que l'alumine ou l'oxyde de titane ou un mordantage à l'acide ce qui crée des macroporosités à la surface des implants [88].

IV. Utilisation des biomatériaux en chirurgie

Historiquement les égyptiens ont semble-t-il été les premiers développeurs de prothèses. On a retrouvé par exemple une prothèse externe pour remplacer un orteil amputé. Celle-ci a été minutieusement sculptée pour ressembler à l'organe amputé [89].

Thomas Gluck [90] a confectionné en 1890 de la première prothèse totale de hanche faite d'une tête fémorale et d'une cupule en ivoire articulées entre elles et fixées à l'os par un ciment constitué de colophane, de poudre de pierre ponce et de plâtre.

Philip Wiles [91] est à l'origine en 1951 de la première prothèse totale métal-métal en acier inoxydable avec une cupule vissée dans le bassin et une tête fémorale fixée au fémur par un clou.

La figure I.12 montre un exemple de prothèse totale de la hanche implantée.

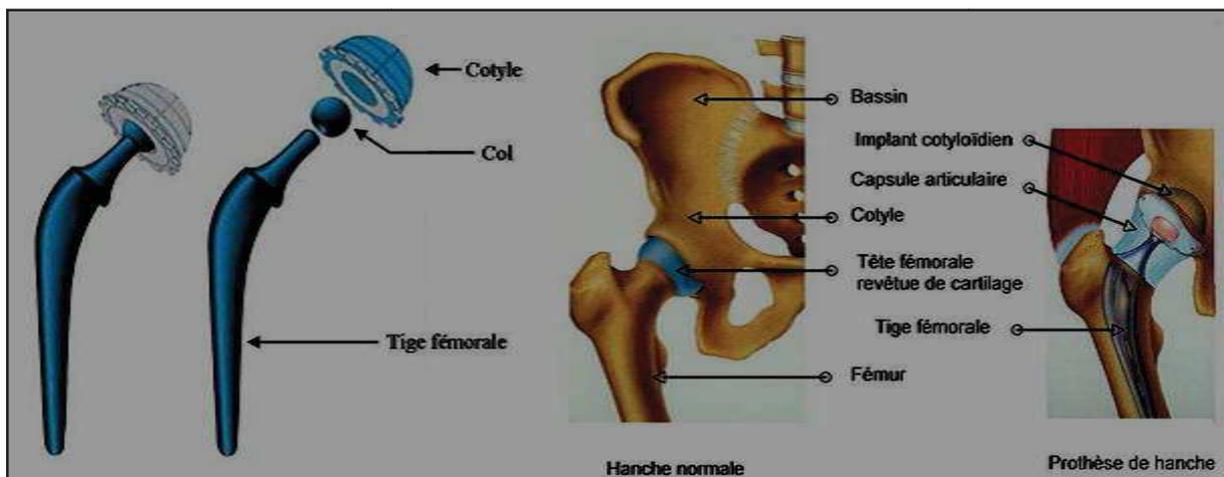


Figure I.11. Composition d'une prothèse totale de la hanche

Les prothèses articulaires sont aujourd'hui largement utilisées en chirurgie orthopédique. Elles permettent de reconstruire une articulation comme le genou, la hanche, l'épaule ou le doigt

lorsqu'elle est endommagée par une fracture ou par une pathologie dégénérative comme l'arthrose ou l'ostéoporose.

En revanche l'idée des implants dentaires est apparue bien plus tard dans les années 1960 en Suède et s'est développée dans le monde entier seulement depuis 1980.

Les implants dentaires (Figure I.13) ou racines artificielles des dents permettent de reconstruire une dentition complète chez des patients édentés.

Un implant dentaire vient donc remplacer la racine d'une dent et se place dans l'os maxillaire supérieur ou inférieur. Il sert de support à la prothèse que l'on pose dessus.

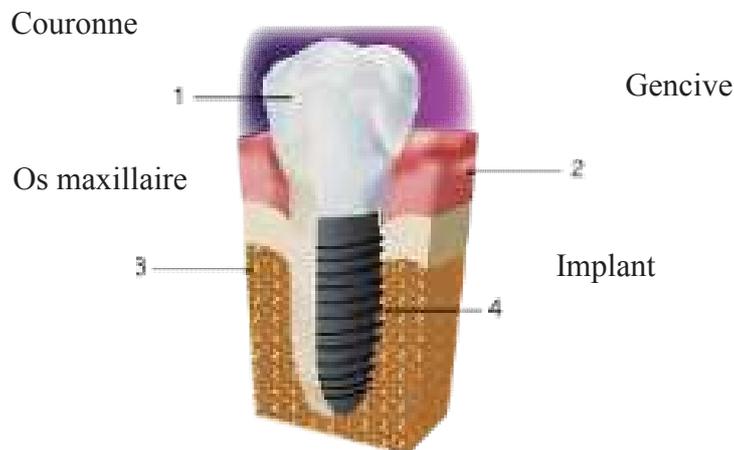


Figure I.12. Implant endo-osseux

Les greffes osseuses et les substituts osseux sont fréquents en chirurgie pour une substitution osseuse lorsqu'une perte importante de substance osseuse est constatée ou lorsque la reconstruction osseuse semble difficile (sujets âgés). Certaines "réparations" n'ont pas une durée de vie suffisante et doivent faire l'objet de "reprises"

Reprise de prothèse: la reprise de prothèse totale de hanche (PTH) est le cas le plus fréquent en chirurgie orthopédique. En effet les parties articulaires des PTH (tête de cotyle) se fatiguent et s'usent, ce qui va favoriser le relargage de débris dans le corps : débris métalliques dans le cas d'un couple de frottement métal-métal ou de polyéthylène (PE) dans le cas d'un couple métal-PE ou céramique-PE. Ces débris peuvent provoquer une destruction

des tissus osseux : c'est l'ostéolyse. En outre des analyses in-vivo faites sur des rats ont montré, lors d'essais à long terme, que la diffusion des ions métalliques issus de l'implant vers les tissus voisins influençait aussi l'organisme. Dans ces cas, la seule solution pour le chirurgien est de retirer la prothèse et d'en poser une autre, en comblant les lacunes osseuses qui se situent en général autour de la tige, en fond de cotyle ou en « toit » de cotyle, au moyen de greffes ou de substituts osseux [92].

Ostéoplastie : les substituts osseux peuvent être utilisés en chirurgie orthopédique pour restaurer l'os en cas de traumatisme ou d'une correction esthétique. Une opération courante en orthopédie est l'ostéotomie tibiale d'ouverture. En effet certains patients ont une malformation congénitale de l'angle entre le tibia et le plateau tibial. Pour remédier ce problème, une incision dans le tibia est ouverte puis comblée avec un substitut osseux en forme de coin. L'ensemble est maintenu par une plaque d'ostéosynthèse métallique temporaire. La présence de cette dernière permet de dispenser le substitut osseux de son rôle mécanique [92].

Arthrodèse vertébrale : l'arthrodèse vertébrale est une opération qui concerne essentiellement les sujets âgés dont les disques intervertébraux sont abîmés. La seule solution possible, pour ne pas risquer d'endommager la moelle épinière ou pour faire cesser la douleur, est en général de fusionner les deux vertèbres juxtaposant le disque endommagé. De ce fait, une cage intervertébrale en résine ou en métal est insérée entre les vertèbres pour les espacer, puis une plaque d'ostéosynthèse temporaire est mise en place pour les fixer. La cage est remplie ensuite avec un implant osseux pour permettre la cicatrisation entre les deux vertèbres. Le substitut osseux a pour rôle de favoriser la cicatrisation [92].

Comblement après résection d'une tumeur : Les ostéosarcomes qui sont des tumeurs osseuses localisées sont rarement opérés en orthopédie. La tumeur est en général réséquée. Selon l'emplacement du déficit osseux, le matériau de comblement doit avoir de bonnes propriétés mécaniques pour résister aux contraintes environnantes [92].

D'une façon plus générale les différents paramètres nécessaires à l'obtention d'une bonne ostéo-intégration, définie par Branemark [93] comme « un contact direct, structurel et fonctionnel entre un os vivant et organisé et la surface d'un implant supportant une charge » sont :

- la biocompatibilité,

- la forme et l'état de surface de l'implant,
- la nature du site receveur osseux,
- la technique chirurgicale,
- les conditions de mise en charge.

V. Application des dépôts en céramique

Les céramiques monolithiques ont des applications fortement limitées par leur comportement fragile. La technique du revêtement des pièces métalliques, lorsqu'elles celles-ci doivent subir et résister à des sollicitations mécaniques élevées, est donc très utilisée. Les principales techniques pour la mise en œuvre des revêtements sont les suivantes.

V.1. Elaboration par voie humide

La technique sol-gel est souvent utilisée pour la formation de couches minces (<quelques micromètres d'épaisseur). Elle consiste à recouvrir une pièce (métal/ verre) par un liquide colloïdal (gel) et à soumettre l'ensemble substrat/dépôt à un traitement thermique pour éliminer la phase liquide et pour densifier le dépôt par frittage [94].

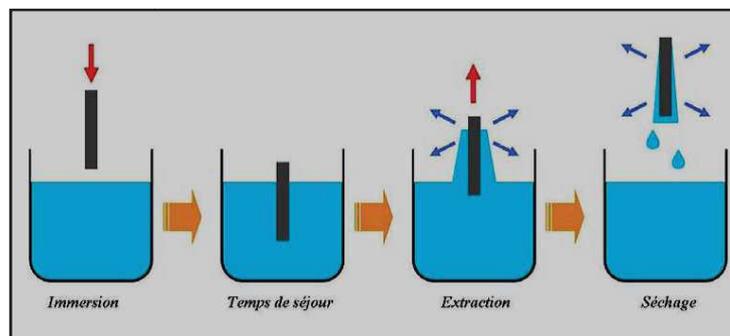


Figure I.13. Etapes du procédé de sol-gel [94]

L'électrodéposition : cette méthode utilise des sels de phosphate en solution saline (Na CI) [95]. Le pH de la solution est ajusté à 4.4 par ajout d'acide chlorhydrique. Le liquide joue ensuite le rôle d'électrolyte dans une cellule du même nom. La cathode est constituée par le substrat. Le dépôt ainsi obtenu est uniforme avec une structure poreuse. La vitesse de dépôt reste toutefois relativement faible, de l'ordre de 1 $\mu\text{m}/\text{heure}$ [96].

L'électrophorèse : cette méthode consiste à mettre en suspension une poudre dont les particules seront attirées à la surface de la prothèse à l'aide d'une différence de potentiel appliquée entre une électrode et la prothèse. La phase liquide utilisée est souvent de l'éthanol ou toute solution ayant une permittivité diélectrique élevée pour permettre de charger les particules de poudre et ainsi faciliter leur migration. Cette méthode permet d'obtenir des dépôts assez homogènes et peut s'appliquer à des géométries complexes.

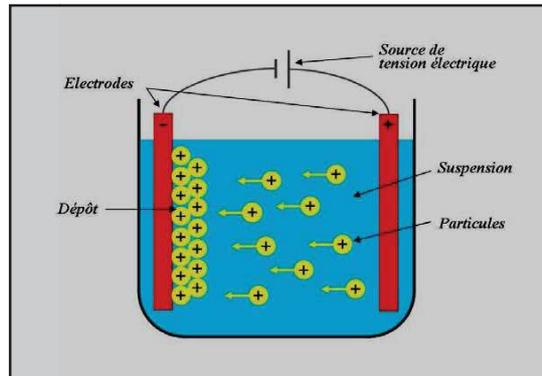


Figure I.14. Représentation schématique de la technique de dépôt par électrophorèse [96].

V.2. Elaboration par pulvérisation

V.2.1. L'ablation par laser

L'ablation par laser consiste à évaporer à l'aide d'un faisceau laser de haute énergie le matériau d'une cible qui ensuite se dépose sur le substrat. Cette méthode possède différents avantages comme la conservation de la stoechiométrie du matériau constituant la cible pendant le traitement et aussi la possibilité d'obtenir une croissance épitaxiale sur un substrat adéquat. Cependant la vitesse de croissance se compte en $\mu\text{m/h}$, ce qui est faible comparée aux autres technologies [97].

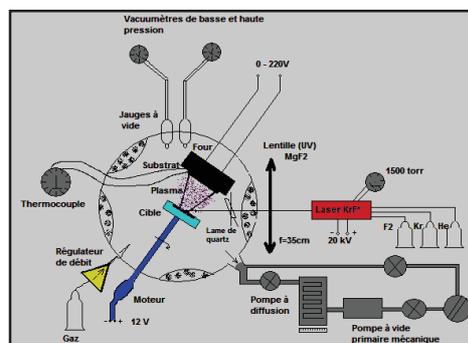


Figure I.15. Schéma d'une installation d'ablation par laser [98]

V.2.2. La projection thermique

La projection thermique consiste à projeter des matériaux pulvérulents (particules solides de diamètre compris usuellement entre 10 et 100 μm) à l'aide d'un jet gazeux à haute température. Les particules sont alors fondues, accélérées et écrasées sur un substrat préalablement préparé afin de réaliser un dépôt dont l'épaisseur est comprise entre 100 μm et quelques mm avec une architecture constituée d'empilements de lamelles écrasées (Figure.I.16).

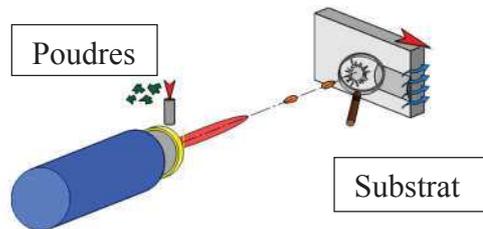


Figure I.16. Principe de projection thermique

Il existe de nombreuses méthodes de projection thermique dont les principales sont la projection à l'arc électrique, la projection à la flamme ordinaire, la projection à la flamme à haute vitesse (HVOF), la projection à la torche à plasma et la projection à froid (Cold spray).

Pour des applications utilisant des poudres céramiques c'est la projection à la torche à plasma qui est la plus largement utilisée, notamment pour les revêtements de phosphates de calcium sur des implants métalliques pour des applications biomédicales. Elle offre deux avantages : un coût peu élevé et la rapidité pour la préparation de dépôts épais comparée aux techniques qui font appel à des vides le plus souvent poussés.

Dans les années 70, le premier biomatériau a été déposé avec cette technique par Hench [99] qui a déposé un bioverre sur un substrat métallique.

Dans les années 80, le recouvrement de prothèses métalliques par l'hydroxyapatite [100][101] [102] est devenu une pratique industrielle courante

Dans les travaux que nous présenterons dans les chapitres suivants, nous nous intéressons aux dépôts de poudres par le procédé de projection à la torche à plasma "APS" avec des paramètres adaptés. Toutefois les poudres céramiques ont souvent des formes

géométriques complexes et non sphériques. Ces particules ont tendance à s'agglomérer ce qui entraîne une mauvaise coulabilité de la poudre lors de son injection dans le plasma. C'est pourquoi nous avons aussi utilisé une technique mettant en œuvre directement des suspensions de particules dans un milieu liquide et un outil permettant d'utiliser facilement ce media liquide : une torche à flamme de type HVOF.

VI. Etude Tribologique des dépôts

VI.1. Généralités

La tribologie est la science qui s'intéresse aux frottements, plus précisément aux surfaces qui entrent en contact lors d'un mouvement relatif. La tribologie englobe l'étude de l'usure et de la lubrification. Chaque année le nombre de prothèses totales de hanche implantées dans le monde s'élève à environ 600.000. De nombreux couples de matériaux pour prothèse totale furent testés et parfois implantés chez l'homme après des essais in vitro insuffisants et durent être abandonnés. En arthroplastie totale de hanche les matériaux dits "classiques" : polyéthylène, Co-Cr-Mo, acier 316L... conservent leur marché malgré leurs défauts et leurs limites. Les recherches d'actuelle visent à l'utilisation de matériaux ou couples de nouveaux matériaux tels que céramique-polyéthylène, céramique-céramique et alliage de titane.

Durant les dernières décennies, l'intérêt s'est porté sur les céramiques. L'alumine est aujourd'hui la biocéramique la plus utilisée en orthopédie pour la fabrication des implants et des prothèses ostéo-articulaires.

Passuti et al. [61] ont montré que le couple alumine-alumine assure un coefficient de friction excellent et que les particules relarguées n'entraînent aucun processus d'ostéolyse.

VI. 2. Comportement des céramiques à l'usure

Les études du comportement à l'usure des céramiques dans le domaine biomédical sont relativement récentes par rapport à celles portant sur les alliages métalliques [103][104]. Trois paramètres intrinsèques sont généralement pris en compte : le module d'Young, la dureté et la ténacité. Par ailleurs, si la microstructure agit directement sur les propriétés mécaniques, certaines caractéristiques comme la porosité, la taille des grains et la nature des joints de grains affectent la résistance à l'usure et dictent le mécanisme d'usure prépondérant. Par ailleurs, l'interface est un milieu confiné dans lequel les débris (troisième corps) sont générés

et éliminés après un certain temps. Quand ces débris circulent entre les deux surfaces, les conditions d'usure sont modifiées.

VI.3.1. Influence de la charge sur l'usure

Pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation des biomatériaux par usure une connaissance des pressions de contact au niveau des articulations naturelles (hanche, genou...) est indispensable. Dans le cas d'une liaison coxa-fémorale, sous l'effet de la charge physiologique (P), le système fonctionne non seulement en raison de la forme ogivale de l'architecture et de l'élasticité du cartilage mais aussi grâce à un coefficient de frottement pratiquement nul de l'articulation naturelle. Selon l'âge et les activités de la personne, la pression de contact garde des valeurs optimales de fonctionnement jusqu'à une certaine limite au-delà de laquelle se manifeste une hyperpression (figure I.17)

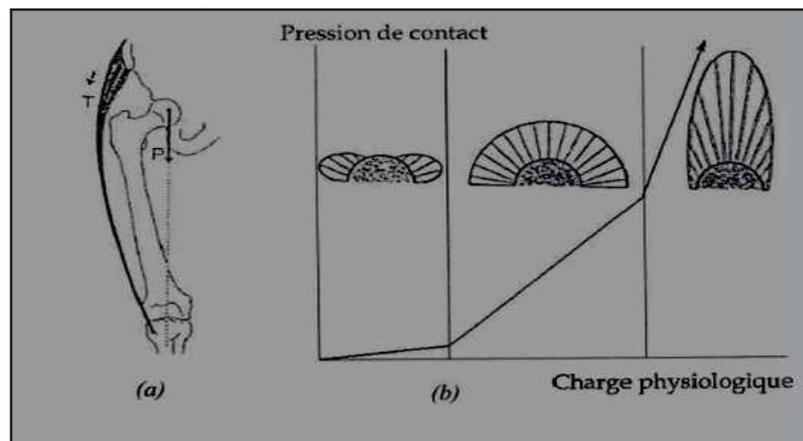


Figure I.17. La pression de contact en fonction de la charge physiologique [103]

-(a) Définition de la charge physiologique propre à une liaison coxo-fémorale. -(b) évolution de la pression sur la tête fémorale en fonction de la charge physiologique

La perfection et l'élasticité des liaisons naturelles (cartilage...) entraînent une déformation de la tête du fémur et de la cotyle dans la région polaire et il apparaît une aire de contact circulaire et aplatie. Sur les liaisons artificielles à contact métal-métal, métal-polyéthylène, alumine-poly-éthylène, alumine-zircone ou encore alumine-alumine, on constate au contraire une perte sensible de la bio-fonctionnalité du contact sous l'effet de la charge (P).

Pour chaque couple de matériaux, on définit des tolérances de fonctionnement en régime statique ou dynamique. Sur le plan clinique l'usure progressive des implants cotyloïdiens est responsable d'une ostéolyse progressive du support osseux qui peut conduire à une ré-intervention chirurgicale. La recherche et le contrôle de cette usure justifient une surveillance clinique et radiologique annuelle des patients porteurs d'implants articulaires.

Le couple alumine-alumine présente actuellement une friction plus faible que celle du couple métal-polyéthylène et du couple alumine-polyéthylène (figure I.18).

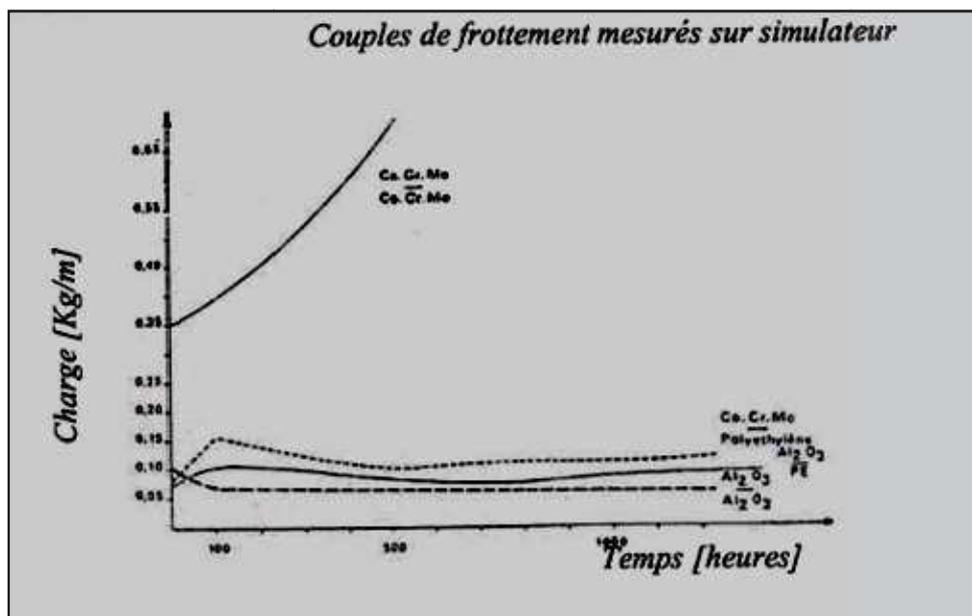


Figure I.18. Evolution du couple de frottement en fonction du temps pour une prothèse totale de hanche (P.T.H) à contact métal-polyéthylène, alumine-alumine et alumine-polyéthylène

[104]

VI.3.2. Influence de la morphologie des surfaces sur l'usure

Durant la préparation et l'usinage des pièces on introduit plusieurs types de défauts tels que des microfissures, des rayures, des arrachements de grains, etc. Il existe différentes méthodes d'usinage allant du polissage mécanique au polissage chimique et à l'abrasion ionique. Cependant aucune de ces méthodes ne peut complètement supprimer les perturbations superficielles causées par les opérations d'usinage initiales ou éliminer les effets

des contraintes résiduelles [106]. Souvent le coefficient de friction varie donc au cours du temps (figure I.19).

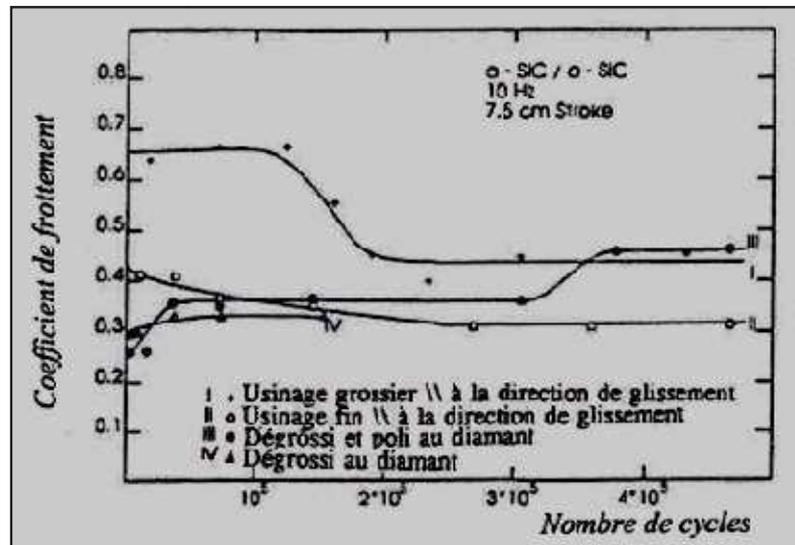


Figure I.19. Variation du coefficient de friction en fonction du temps pour différents états de surface d'un couple de frottement [104]

VI.3.3. Influence de la porosité sur l'usure

La porosité peut affecter la tenue à l'usure de différentes façons, notamment comme facteur de concentration de contrainte. La forme des pores agit sur l'amplitude de la concentration des contraintes. Ainsi plus le pore est sphérique moins il concentrera les contraintes.

VII. Etude biologique des dépôts

Selon la composition des matériaux bioactifs, la force des liaisons à l'interface os/implant et la cinétique d'intégration sont différentes. Selon Hench [8] le niveau de bioactivité d'un matériau peut être estimé comme étant inversement proportionnel au temps au bout duquel plus de moitié de l'interface présente des liaisons entre les tissus osseux et la surface de l'implant ($t_{0,5bb}$, en jours, avec bb signifiant bonebonding). Hench a ainsi défini l'indice de bio-activité I_B , tel que (13):

$$I_B = 100/t_{0,5bb} \quad (13)$$

Il a aussi proposé une classification en deux classes des matériaux bioactifs :

- les matériaux bioactifs à la fois ostéo-conducteurs et ostéo-producteurs.
- les matériaux bioactifs uniquement ostéo-conducteurs

Un matériau ostéo-producteur est un matériau apte à générer la production d'os nouveau. La génération d'os sollicite la différenciation des cellules responsables de la formation osseuse. Les cellules souches ostéoblastiques doivent donc recevoir un stimulus de la part de leur environnement qui leur donnera l'ordre d'initier le cycle de la division cellulaire.

Ce stimulus serait une conséquence du relargage rapide des ions issus de la dissolution du matériau. Ainsi les ions calcium peuvent induire la différenciation et la prolifération des ostéoblastes s'ils sont relargués à une vitesse et en quantité appropriées, en agissant sur l'activation de certains gènes et facteurs de croissance [107].

Un matériau est dit ostéo-conducteur quand il est capable de fournir une interface biocompatible le long de laquelle les cellules ostéoblastiques peuvent migrer. Ce type de matériau présente une surface moins réactive et corrélativement une vitesse de relargage ionique faible.

Au final la bioactivité des biomatériaux est une conséquence d'une série de réactions physico-chimiques qui ont lieu à la surface du matériau. Cette propriété peut être déterminée en pratiquant des tests *in vitro* et/ou *in vivo*.

VII.1. Test *In-Vitro*

Les tests *in vitro*, faciles à mettre en œuvre et peu coûteux, permettent d'effectuer une première évaluation de la bioactivité d'un matériau. Ces tests consistent à évaluer la capacité d'un biomatériau à relarguer des concentrations adéquates de certaines espèces ioniques et à former à sa surface une couche d'apatite lors du contact avec des fluides biologiques synthétiques. Eventuellement, le test *in vitro* permet d'évaluer la faculté des biomatériaux à se lier aux tissus vivants [8]. Deux types de tests *in vitro* peuvent être effectués : soit statiques, soit dynamiques [108]. La majorité des tests pratiqués sont des tests statiques, ce qui signifie que la solution utilisée n'est pas renouvelée au cours de l'expérimentation. Les tests dynamiques consistent à renouveler périodiquement la solution employée [109][110]. Dans certains cas la solution circule de façon continue ce qui permet un renouvellement constant de la solution en contact avec le biomatériau [111]. Il est difficile de dire quel type de test simule

le mieux les conditions d'une implantation. Néanmoins il a été montré que la méthode statique induit une saturation plus rapide de la solution et ainsi une précipitation plus rapide de l'apatite [112].

VII.2. Test *In-Vivo*

Les problèmes majeurs de nombreux implants sont la stabilité de l'interface vis à vis des tissus environnants, la disparité du module d'Young, la production de débris d'usure et le maintien d'une vascularisation satisfaisante. Ces problèmes peuvent causer des rejets de l'implant par l'organisme.

Afin de résoudre ces problèmes, l'optimisation des biomatériaux passe par des traitements de surface de plus en plus spécifiques. Les principaux buts sont d'améliorer la biocompatibilité, d'accroître la résistance à l'usure, à la corrosion, à la fatigue, de prévenir l'infection et de favoriser l'intégration et la tenue en service [113].

Ainsi de nombreux travaux sont orientés vers l'étude des réactions qui se produisent à l'interface implant/tissu hôte.

Influence de l'environnement cellulaire sur les implants :

- ✓ Effet physico-chimique : les réactions qui se produisent à la surface de l'implant lors du premier contact biomatériau/tissu osseux conditionnent la bio-adhésion.
- ✓ Effet à long terme : après des mois ou des années d'implantation, les tissus osseux peuvent être lysés suite à des contraintes mécaniques produites à l'interface ou à des endommagements cellulaires par des ions toxiques libérés par bio-corrosion.
- ✓ Modification du comportement du matériau suite à la bio-corrosion, à la fatigue ou à une transition de phase (instabilité du matériau).
- ✓ Dommages aux tissus osseux : la présence de particules détachées par des mécanismes chimiques ou tribologiques peut conduire à une métallose ou à une allergie au niveau de l'organe.

Effet des matériaux étrangers aux tissus osseux :

- ✓ Des irritations et des inflammations : une réaction de défense de l'organisme peut se déclencher.
- ✓ La pyrogénéation : le pyrogène est une substance qui provoque des réactions cutanées et une baisse de la tension
- ✓ La toxicité systémique : des ions libérés par l'implant ou détachés par frottement peuvent avoir un effet toxique.
- ✓ La mutagénicité : une modification des gènes des cellules osseuses peut être induite par l'implant.

Les ostéoblastes et les cellules souches progénitrices sont responsables de la formation osseuse *in vivo*. Après colonisation du matériau, ces cellules migrent, adhèrent à la surface du matériau puis prolifèrent avant d'entamer leur phase de différenciation ostéoblastique puis leur minéralisation. Une bonne interaction de ces cellules avec le matériau de l'implant est donc indispensable. De nombreuses études s'intéressent donc aux facteurs susceptibles de favoriser la réponse de ces cellules qui pourrait avoir une forte influence sur l'adhésion, la prolifération et la différenciation ostéoblastique des cellules.

Les composés phosphocalciques présentent à cet égard de bonnes capacités de régénération osseuse et possèdent dans certains cas des propriétés ostéo-inductrices. En effet la présence de phosphate de calcium dans les matériaux favorise à la fois l'adhésion et la prolifération de cellules souches mésenchymateuses ou d'ostéoblastes [114][115]. Plusieurs études ont montré que des composés apatitiques pouvaient induire la différenciation de cellules progénitrices ou d'ostéoblastes. Müller et coll. [116] ont montré que la différenciation de cellules en ostéoblastes, en absence de milieu ostéogénique, était importante pour des composés phospho-calciques (gel contenant de l'Hap et du β -TCP) et ont indiqué une forte influence de la présence de phosphate de calcium sur la différenciation. Lin et coll. ont effectué les mêmes observations en mettant en évidence une induction de la différenciation ostéoblastique après culture sur des pastilles d'Hap [117].

Cependant la réponse cellulaire observée est particulièrement dépendante de la composition chimique des céramiques phosphocalciques. Ainsi la présence d'ions étrangers tels que des

ionscarbonates, strontium, magnésium, joue par exemple un rôle important sur l'interaction cellules/matériaux [118][119]. Le rapport Ca/P pour les composés phosphocalciques purs joue aussi un rôle important. Par exemple, Dos Santos et coll. [120] ont détecté des modifications de l'adhésion, de la prolifération et de la différenciation ostéoblastique entre des échantillons d'Hap- β -TCP avec différents rapports Hap/ β -TCP. Ces effets peuvent être reliés notamment à la capacité d'échange ionique avec le milieu.

La topographie et la rugosité sont aussi susceptibles d'induire des modifications de l'orientation, de l'adhésion, de la morphologie, de la prolifération et de la différenciation des cellules. D'après les travaux de Zinger et coll., une microtopographie avec des pores de diamètre équivalent ou légèrement supérieur à la taille des cellules influence l'adhésion et la morphologie d'ostéoblastes humains. En revanche elle reste sans effet lorsque les pores ont une taille inférieure (de l'ordre de 10 μm) [121]. La microtopographie peut aussi conduire à une orientation particulière des cellules ostéoblastiques. Ricci et al. [120] ont montré que des colonies issues de moelle osseuse de rat s'allongeaient et se positionnaient en parallèle aux rainures sur la surface des implants.

Il a aussi été mis en évidence, pour des ostéoblastes primaires issus de crânes de rat (MC3T3), que la présence d'une rugosité en surface des matériaux favorisait la différenciation ostéoblastique et était nécessaire pour l'obtention d'une minéralisation physiologique *in vitro* [121].

Récemment il été prouvé que la nano-topographie avait une forte influence sur la morphologie et l'adhésion de différents types cellulaires dont des ostéoblastes (MG63 ou ostéoblastes primaires humains) et des cellules souches mésenchymateuses. Des différences d'adhésion des cellules ainsi que du nombre et de la répartition des points focaux ont été observées en réponse à des nanotopographies variables [122]. La nanotopographie semble ainsi avoir un effet important sur l'expression génique et l'activation de voies de signalisation des ostéoblastes.

Toutes ces études montrent que les réponses cellulaires peuvent être très variables en fonction du type de matériau étudié et de ses caractéristiques.

Il paraît ainsi difficile d'étudier un facteur indépendamment des autres pour identifier de manière facile l'influence de chaque paramètre sur l'interaction cellule-matériau. Les mécanismes par lesquels les matériaux pourraient influencer la réponse cellulaire ne sont donc

pas encore clarifiés. En revanche de nombreuses études apparentent les différences d'adhésion, de prolifération et de différenciation cellulaires à la capacité du substrat à adsorber des protéines d'adhésion comme la vibronectine ou la fibronectine [123]; toutefois d'autres auteurs ne trouvent pas de corrélation directe entre l'adsorption de ces protéines sur le matériau et la réponse cellulaire [124].

VIII. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de situer le cadre des biomatériaux destinés à remplacer des parties du système biologique. Parmi les biomatériaux les plus répandus se trouvent les biocéramiques. Elles sont classées en fonction de leur activité vis-vis du tissu osseux. Les phosphates de calcium sont les biocéramiques les plus utilisées en chirurgie osseuse ou dentaire grâce à leur composition chimique comparable à celle du tissu osseux. Au sein de cette grande famille se situent la fluorapatite et l'hydroxyapatite. La Fap, connue pour sa stabilité chimique et thermique, présente l'avantage d'un apport de fluor (3,77% en masse). En revanche les difficultés de synthèse limitent son utilisation. Quant à l'hydroxyapatite, elle est considérée comme non résorbable et sa stabilité à long terme dépend de sa pureté phasique.

L'alumine fait partie des céramiques multi-usages destinés à des applications biomédicales diverses et non spécifiques. Elle est utilisée en raison de ses performances mécaniques et thermiques et de sa bonne biocompatibilité.

De nombreuses études expérimentales ont tenté de développer de nouveaux matériaux dans le domaine de la chirurgie orthopédique. Toutefois il paraît difficile d'obtenir un biomatériau qui répond à toutes les exigences : mécaniques, physico-chimiques et biologiques.

Dans ce contexte notre travail s'intéresse au développement et à la caractérisation de nouveaux matériaux de revêtement. Pour bénéficier des propriétés intéressantes de la fluorapatite cette dernière sera ajoutée à l'alumine et à l'hydroxyapatite. Les mélanges seront par la suite projetés sur un substrat métallique en acier inox 316 L par la méthode de la projection thermique.

Références

- [1] **M.J. Glimcher**. “Mechanism of calcification: Role of collagen fibrils and collagen phosphor protein complexes in vitro and in vivo”. *The Anatomical Record*, 1989, Vol. 224, pp. 139- 153.
- [2] **R. Eyre and D. Niyibizi**. “Structural characteristics of cross-linking sites in type V”. 1994.
- [3] **C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I. Dickson, and M.J. Glimcher**. “The carbonate environment in bone mineral: a resolution-enhanced Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study”. 3, 1989, *Calcif Tissue Int*, Vol. 45, pp. 157-64.
- [4] **D. Eichert, H. Sfihi, M. Banu, S. Cazalbou, C. Combes, C. Rey**. « Surface structure of nanocrystalline apatites for bioceramics and coating”. *Proceeding of CIMTEC, Materials in clinical applications*, 2002.
- [5] **D.F. William**. “Definition in Biomaterials. Amsterdam : In: *Progress in Biomedical Engineering*”. Elsevier, 1987, Vol. 67.
- [6] **C. Baquey**. “Biomater X als: a broader and broader field of interestals in Medicine” : *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1991, Vol. 2, pp. p 187-188.
- [7] **G. Texier**. *Elaborations et caractérisations micro et nano structurales d’alliages à base de titane à destination biomédicale. Thèse de doctorat de l’Institut National des Sciences Appliqués de Rennes*, 2005.
- [8] **L. Hench**. “Bioceramics: from concept to clinic, 1991, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, pp. 1487–1510.
- [9] **J.B. Park**. “Biomaterials. In: *The Biomedical Engineering Handbook*”. Second Edition. Ed Joseph D. Bronzino. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
- [10] **B. Sedlacek, W.E. Mallinckrodt**. “Student retention and the use of campus facilities by race”. *NASPA Journal*, 1987, Vol. 24, pp. 28-32.
- [11] **S.F. Hulbert, L.L. Hench, D. Forbes and L.S. Bowman**. “History of bio ceramics”. *Ceramic in Surgery*, ed. P. Vincenzhi, 1983.

- [12] **G.Heimke.**“Advanced ceramics for biomedical applications”.Chimie Internationale, 1989, Vol. 28, pp. 111-116.
- [13]**P. Frayssinet, A. Autefage.**« Matériaux hybrides de substitution du tissu osseux, résultats préliminaires et perspectives ». Revue du rhumatisme a, 1993, Vol. 60, pp. p 342-351.
- [14]**G. Montel, J. C Heughebaert.** « Étude de l'évolution de l'orthophosphate tricalcique non cristallin en phosphate apatitique à la faveur d'une réaction chimique, à température ordinaire ». Revue de Physique Appliquée, 1977, Vol. 12, pp. 691-694.
- [15]**J.W. Boretos, M. Boulos.**« Ceramics in clinical care ». Ceramic Bulletin. 8, 1985, Vol. 64, pp. 1098-1100.
- [16]**S.F. Hulbert, L.L. Hench, D. Forbers, L.S.Bowman.** “History of Bioceramics”. Ceram. Int., 1982, Vol. 4, pp. 8.
- [17]**P. Cohendet, M. Ledoux, J. Zuscovitch.** « Les matériaux nouveaux ». Paris : ed. Economica, 1987, pp. 313-320.
- [18]**S.V. Dorozhkin.**“Bioceramics of calcium orthophosphates”. Biomaterials, 2010, Vol. 31, pp.1465-1485.
- [19]**S. V. Epple, M.Dorozhkin.** “Biological and medical significance of calcium phosphates”. Angewandte Chemie International Edition, 2002, Vol. 41.
- [20]**H. El feki, J.M. Savariault, A. Ben Saleh, M. Jemal.**“Sodium and carbonate distribution in substituted calcium hydroxyapatite”. Solide State Science, 2000, Vol. 2, p. 577.
- [21]**M.I. Kay, R.A.Young, A.S. Posner.** “Cristal structure of hydroxyapatite, Nature”.1964, Vol. 204, pp. 1050-1052.
- [22]**M. Jarcho, C.H.Belen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.K. Kay, R.H. Dormus.** “Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form.”J. Mater.Sci., 1976, Vol. 11, pp. 2027-2035.

- [23] **M. Jarcho, C.H. Belen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.K. Kay, R.H. Dormus.** "Synthesis and fabrication of β - tricalcium phosphate (whitlockite) ceramics for potential prosthetic applications". *J. Mat.Sci.*, 1979, Vol. 14, pp. 142-150.
- [24] **E.D. Franz, R. Telle.** "Reaction Hot Pressing of Fluorapatite for Dental Implants". *High Tech. Vincenzini, Ed.Ceram*, 1987, pp. 31-41.
- [25] **J.C. Elliott.** "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium orthophosphate". Amsterdam, London, New York, Tokyo : Elsevier, *Studies in Inorganic Chemistry*, 1994, Vol. 18.
- [26] **M. Jarcho, J.R. O'Connor.** "Ceramic Hydroxylapatite as a Plaque Growth and Drug Screen Substrate". *Paris. J. Dent. Res.*, 1977, Vol. 56, pp. 151-156.
- [27] **G. Montel.** « Conceptions actuelles sur la structure et la constitution des apatites synthétiques comparables aux apatites biologiques ». *Colloques internationaux CNRS. Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, 1973, Vol. 230, pp. 13-1.
- [28] **K.A. Gross, C.C. Berndt.** "Thermal spraying of hydroxyapatite for bioceramic application". *Key Engineering Materials*, 1991, Vol. 53-55, pp. 124-129.
- [29] **G. Montel.** « Constitutions et structure des apatites biologiques: influence de ces facteurs sur leurs propriétés ». *Biologie Cellulaire*, 1977, Vol. 28, pp. 179-186.
- [30] **P.E. Mackie, J.C. Elliot, R.A. Young.** « Monoclinic structure of synthetic $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, chlorapatite". *Acta Crystallographica B*, 1972, Vol. 28, pp. 1840-1848.
- [31] **R.A. Young, D. W. Holcomb.** "Variability of hydroxyapatite preparations". *Calcified Tissue International*, 1982, Vol. 34, pp. S17-S32.
- [32] **H.G. Pfaff, G. Willmann.** "Properties of Hap-mated prostheses and implants". *Interceram*, 1994, Vol. 43, pp. 73-76.
- [33] **C.Y. Yang, B.C. Wang, E. Chang, J.D. Wu.** "Bond degradation at the plasma sprayed Hap coating/Ti-6Al-4V alloy interface: an in vitro study". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1995, Vol. 6, pp. 258-265.

- [34]**F.C.M. Driessens, M.M.A. Ramselaar, H.G. Schaeken, A.L.H. Stols, P.J. Van mullen and J.R. Wijn.** "Chemical reactions of calcium phosphate implants after implantation in vivo". Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1992, Vol. 3, pp. 413-417.
- [35]**K.A. Gross, C. Berndt and H. Herman.** "Amorphous phase formation in plasma sprayed hydroxyapatite coatings". Journal of Biomedical Materials Research Part A, 1998, Vol. 39, pp. 407-414.
- [36]**Ch.Beneqqa.** « Etude de propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique ». Institut national des sciences appliquées de Lyon, thèse 2003.
- [37]**S. Naraz-szabo, Z. Krist.**1930, Vol. 75, pp. 387.
- [38]**C.A.Beevers.**"The Atomic Structure of Fluor-Apatite and its Relation to that of Tooth and Bone Material".McInture D.B., Mineral Mag, 1966, Vol. 27,, p. 699.
- [39]**R.A. Young.** "Biological apatite as hydroxyapatite at the atomic level" . Clinical Orthopedic and Related Research, 1975, Vol. 113, pp. 249-262.
- [40]**K. Sudarsanan, P.E. Mackie, R.A. Young.** "Comparison of synthetic and mineral fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, in crystallographic detail". Materials Research Bulletin, 1972, Vol. 7, pp. 1331-1337.
- [41]**J.F. Sarver, M.V. Hoffman, F.A. Hummel.** "Strontium dicobalt orthophosphate. J. Electrochem. Soc., 1961, Vol. 108, pp. 1103-1110.
- [42]**R.A. Young.** "Large effects from snail structural differences in apatites". Boston U.S.A, 1980, Proceeding of the international Congress on Phosphorous Compounds, pp. 73-88.
- [43]**F. Mark, P.W. Brown.** 12, J. Am. Ceram. Soc.,1992, Vol. 75 , p. 3401.
- [44]**E.Young, A. Myers, E. L. Munson and N. M. Conklin.** "Geological survey research" . US Geological Survey professional paper, 1969, Vol. 84.

- [45]**M. Christoffersen, J. Christoffersen and J. Arends.** “Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite”: VII. The effect of fluoride ions. *Journal of crystal growth* , 1984, Vol. 67, pp. 107-114.
- [46]**J. R. Farley, J. E. Wergedal and D. J. Baylink.** "Fluoride directly stimulates proliferation and alkaline phosphatase activity of bone-forming cells", 1983, *Science*, Vol. 22, pp. 330.
- [47]**E. Angela, R. Christian.** *J. Mater., Science Matériels in Medicine*, 1993, pp. 292.
- [48]**O. Nakade, H. Koyama, J. Arai, H. Ariji, J. Takada and T. Kaku.** “Stimulation by low concentrations of fluoride of the proliferation and alkaline phosphatase activity of human dental pulp cells in vitro”. *Archives of oral biology*, 1999, Vol. 44, pp. 89-92.
- [49]**H.W. Kim, S. Y. Lee, C. J. Bae, Y. J. Noh, H. E. Kim, H. M. Kim and J. S. Ko.**“Porous ZrO₂ bone scaffold coated with hydroxyapatite with fluorapatite intermediate layer”. *Biomaterials*, 2003, Vol. 24, pp. 3277-3284.
- [50]**J.F. Osborn, H. Newesely.** “The material science of calcium phosphate ceramics”. *Biomaterials* ,1980, Vol. 1, pp. 108-111.
- [51]**K.B. Steibruegge, Henningsen, R.H. Hopkins, R. Mazelsky, N.T. Melamed, E. Priede, G. W. Roland.**“Calcination and sintering of fluorapatite under argon atmosphere”. *Appl. Optics*, 1972, Vol. 11, p. 999.
- [52]**Ch. Koa, Langmuir.** “Dissolution of fluorapatite-A constant-composition kinetics study”. 1991, Vol. 7, pp. 2175-2179.
- [53]**R.S. Gilmoren, J.L.Katz.** “Elastic properties of apatites”. *J. Mat. Sci.* , 1982, Vol. 17, p. 1131.
- [54]**T. Kanazawa, T. Umegaki.**“Memoirs, Fac. Tech. Tokyo, Metro”. Univ. 1971, Vol. 21, p. 23.
- [55]**R. Mazelsky R., R.H. Hopkins and W.E. Kramer.** *J. Cryst., Growth*, 1968, Vol. 3-4, p. 260.

[56]**S. Amrah-Bouali.** « Etude de la fluoruration gazeuse et aqueuse de l'hydroxyapatite ». Thèse 1993.

[57]**F. Knobel. R. M. Freund.** “Distribution of fluorine in hydroxyapatite studied by infrared spectroscopy”. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1977, Vol. 11, pp. 1136-1140.

[58]**G.Montel.** “Contribution à l'étude des mécanismes de synthèse de la fluorapatite ». Paris, thèse 1958.

[59]**M. Hamad.** « Contribution à l'étude d'un mécanisme réactionnel d'une synthèse de la fluorapatite ». Toulouse : chimie des matériaux, thèse 1980.

[60]**S. Amrah-Bouali.** « Etude de la fluoruration gazeuse et aqueuse de l'hydroxyapatite ». Thèse 1993.

[61]**N. Passuti, G. Daculsi, JM. Rogez, S. Martin.**« Macroporous calcium phosphate ceramic performance in human spine fusion”. 1989.

[62]**B.Viswanathan.**CO oxidation and NO reduction on perovskite oxides: Catalysis Reviews, Vol. 34, pp. 337-354.

[63]**P.Boch.** « Propriétés et applications des céramiques ». Hermès Sciences Publications, 2001.

[64]**H.Abdizadeh.** « Elaboration et caractérisation de composites duplex; Composites Laminaires Tri Couches à base d'Alumine ». Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon- France, 1997.

[65]**P. Boch, J.P. Bonnet, A. Bouquillon, J.M. Gaillard, P. Coursat.** « Matériaux et processus Céramiques », édit. Hermes, 2001.

[66]**H.D. Van Corbach, V.A.C. Haanappel, T. Fransen, P.J. Gelling.**J. Ceram. Proc, 1995, Vol. 54, pp. 41.

[67]**V. K. Khanna, R.K.Nahar.** “Surface conduction mechanism and the electrical properties of Al₂O₃ humidity sensor”. Appl. Surf. Sci., 1987, Vol. 28, pp. 247.

- [68]**M. Jurgen, N. Dieter.**“Efficiency of alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades”. 2003, Vol. 71, pp. 247-251 .
- [69]**J.M. Martinez-Duart, G. Garcia-Ayuso, L. Vazquez, O. Sanchez-Garrido.**1995, J. Ceram. Proc, Vol. 255, pp. 12.
- [70]**B. Lux, C. Colombier, H. Altena, K. Stjernberg.** « Preparation of alumina coatings by chemical vapour deposition”. Thin Solid Films, 1986, Vol. 138, pp. 49-64.
- [71]**Y.C. Jung, H. Muira, K. Ohtani, M. Ishida.** “High-quality silicon/insulator heteroepitaxial structures formed by molecular beam epitaxy using Al₂O₃ and Si”. J. Cryst. Growth, 1999, Vol. 196, pp. 88.
- [72]**N. D. Hoivik, J.W. Elam, R.J. Linderman, V.M. Bright, S.M. George and Y.C. Lee.** “Atomic layer deposited protective coatings for micro-electromechanical systems, Sensors and Actuators A”,2003, Vol. 103, p. 100.
- [73]**P. Mohan, B. Yao, T. Patterson, Y.H. Sohn.**“Electrophoretically deposited alumina as protective overlay for thermal barrier coatings against CMAS degradation”. Surf. Coat. Techn.,2009, Vol. 204, pp. 797-801.
- [74]**Q.Y. Zhang, P.S. Wang, W.J. Zhao, L. Wang.** “Ion beam assisted deposition of Al₂O₃ optical waveguides on silicon”. 2000, Surf. Coat. Techn, Vol. 128, pp. 121.
- [75]**C.E. Kennedy, R.V. Smilgys, D.A. Kirkpatrick, J.S. Ross.** “Optical performance and durability of solar reflectors protected by an alumina coating”. Thin Solid Film, 1997, Vol. 304, pp. 303.
- [76]**R.M. Piluar.** “Porous-surface metallic implants for orthopodic applications”. Journal of Biomedical Materials Research: Applied biomaterials,1987, Vol. 21, pp. 1-33.
- [77]**F. Grundschober, G. Kellner, J. Eschberger and H. Jr.Plenk.** “Long term osseous anchorage of endosseous dental implants made of tantalum and titanium”. Biomaterials, 1980, pp. 365–370.

- [78] **H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo and T. Kawasaki.** "Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials*", 2001, Vol. 22, pp. 1253-1262.
- [79] **Mc. Pherson, R. Ganen.** "Structural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings". 1995, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 6, pp. 327-334.
- [80] **L. Guechennec.** "Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. 2007, *Dent. Mater.*, Vol. 23, pp. 844-854.
- [81] **M. Sabat, M.A. Costa, K. Kozuma.** "Geographic miss: a cause of treatment failure in radio-oncology applied to intra coronary radiation therapy *Circulation*". 2000, Vol. 101, pp. 2467-2471.
- [82] **P. Scand, J. Boffetta.** *J. Work. Environ. Health*, 1993, Vol. 160, p. 67.
- [83] **K. Kawahara, H. Brade, E. Th. Rietschel, U. Zahringer,** *Eur. J. Biochem.*, 1987, Vol. 163, pp. 489-495.
- [84] **J. Ding.** "Structure of HIV-1 reverse transcriptase in a complex with the non-nucleoside inhibitor alpha-APA R 95845. A resolution Structure", 1995, Vol. 3, pp. 365-79.
- [85] **T.N. Kim, Q.L. Feng, J.O. Kim.** "Antimicrobial effects of metal ions in hydroxyapatite". *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1998, Vol. 9, pp. 129-134.
- [86] **J.D. Santos, R.L. Reis, F.J. Monteiro, J.C. Knowles, G.W. Hastings.** "Liquid phase sintering of hydroxyapatite by phosphates and silicates glass additions: structures and properties of the composites". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1995, pp. 348-352.
- [87] **A. Piattelli, L. Manzon, A. Scarano, M. Paolantonio and M. Piattelli.** "Histologic and histo-morphometric analysis of the bone response to machined and sandblasted titanium implants: an experimental study in rabbitsimplants: an experimental study in rabbits". *The International journal of oral & ma& maxillofacial implants*, 1998, Vol. 13, pp. 19.
- [88] **G. Mendonca, D. Mendonça, L. Simoes, A. L. Araujo, E. R. Leite, W. R. Duarte, L. F. Cooper and F. Aragao.** "Nanostructured alumina-coated implant surface: effect on

osteoblast-related gene expression and bone-to-implant contact in vivo". The International journal of oral & maxillofacial implants, 2009, Vol. 24, pp. 205.

[89]**G.N. Andreas, Z. Albert, S. Ulrike and G. H. Hjalmar.** "Ancient Egyptian prosthesis of the big toe". The Lancet, 2000, Vol. 356, pp. 2176-2179.

[90]**T.Gluck.** "Die invaginations method osteo-und Arthropplastik. Berlklin Wochenschr circulation". 1890, Vol. 33, pp. 752-757.

[91]**P. Wiles.** "Resection of dorsal vertebrae in congenital scoliosis".1951, Vol. 33 , pp. 151 - 170 .

[92]**M. Arioua.** « Elaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactif ». 2007, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

[93]**P.I. Brånemark, U. Breine, R. Adell, B. Hansson, J. Lindström and Å. Ohlsson.** "Intra-osseous anchorage of dental prostheses: I. Experimental studies, Scandinavian". Journal of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery, 1969, Vol. 3, pp. 81-100.

[94]**M. Shirkhanzadeh.** "Bioactive calcium phosphate prepared by electro-deposition". Journal of Materials Science Letters, 1991, Vol. 10, pp. 1415-1417.

[95]**M. Shirkhanzadeh.** "Calcium phosphate coatings prepared by electro crystallization from aqueous electrolytes". Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1995, Vol. 6, pp. 90-93.

[96]**P. Baeri, L. Torrisi, N. Marino, G. Foti.** "Ablation of hydroxyapatite by pulsed laser irradiation". Applied Surface Science, 1992 , Vol. 54, pp. 210 -214.

[97]**R.N. Borsa.** « Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux ». Thèse 2008.

[98]**L. Pawlowski.** « Dépôts physiques: techniques, microstructures et propriétés, PPUR presses polytechniques », 2003.

[99]**L.**

Hench, C. Pantano Jr, P. Buscemi and D. Greenspan. “Analysis of bioglass fixation of hip prostheses”. *Journal of Biomedical Materials Research* , 1977, Vol. 11, pp. 267-282.

[100]**R, Geesink.** Experimental and clinical experience with hydroxyapatite-coated hip implants, 1989, Vol. 12, pp. 1239.

[101]**L.Sun, C. C. Berndt, K. A. Gross and A. Kucuk.** “Material fundamentals and clinical performance of plasma sprayed hydroxyapatite coatings”. *Journal of Biomedical Materials Research* , 2001, Vol. 58, pp. 570-592.

[102]**L. Gineste, M. Gineste, X. Ranz, A. Ellefterion, A. Guilhem, N. Rouquet and P. Frayssinet.** “Degradation of hydroxylapatite, fluorapatite, and fluorhydroxyapatite coatings of dental implants in dogs”. *Applied Biomaterials. Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 1999, Vol. 48, pp. 224-234.

[103]**P. Boutin.** « Arthroplastie totale de la hanche par prothèse n alumine frittée-étude expérimentale ». Paris. *Revue de chirurgie orthopédique*, 1972, Vol. 58.

[104]**S. Affatato, M. Goldoni, M. Testoni, A. Toni.** « Mixed oxides prothetic ceramic ball heads. Part 3: effect of the ZrO₂ fraction on the wear of ceramic on ceramic hip joint prostheses”. A long-term in vitro wear study. *Biomaterials*, 2001, Vol. 22, pp. 717 -723.

[105]**J. Breznak, E. Breval et N. H. Macmillan.** « Sliding friction and wear of structural ceramics (part I : Room temperature behaviour)”. *J.Mat. Sci.*, 1998, Vol. 20, pp. 4657-4680.

[106]**B. Gueroult.** « Influence de la microstructure sur la résistance à l'usure des céramiques : étude de traitement post-frittage et développement d 'un essai de rayage ». Thèse de Doctorat, école national supérieure des mines de Paris, 1987.

[107]**J. Hlavac, D. Rohanova, A. Helebrant.** “The effect of tris-buffer on the leaching behaviour of bioactive glass-ceramics Ceram-Silikàty”. 1994, Vol. 38, pp. 119-122.

[108]**S. Falaize, S. Radin, P. Ducheyne.** “In vitro behaviour of silica-based xerogels intended as controlled release carriers”. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, Vol. 82, pp. 969-976.

[109]**D.C. Greenspan, J. P. Zhong.** “The effect of cristallisation on the degradability of sol-gel bioactive glasses Transactions of 25 th Annual Meeting”. Society for Biomaterials, XXII, 1999, pp.346.

[110]**I. Izquierdo-Barba, A. J. Salinas, M. Vallet-Regi.** “Effect of the continuous solution exchange on the in vitro reactivity of a CaO-SiO₂ sol gel glass”. Journal of Biomedical Materials Research, 2000, Vol. 51, pp. 191-199 .

[111]**A. Ramila, M. Vallet-Regi.** “Static and dynamic in vitro study of a sol-gel glass bioactivity”. Biomaterials , 2001, Vol. 22, pp. 2301-2306 .

[112]**J.R. Jones, L.L.Hench.** “Biomedical materials for new millennium: perspective on the future”. Mat. Sci. Tech., 2001, Vol. 17, pp. 891-900. .

[113]. **Ch. Soundrapandian, S. Bharati, D. Basu, S. Datta.** “Studies on novel bioactive glasses and bioactive glass–nano-Hap composites suitable for coating on metallic implants.” Ceram. Int., 2011, Vol. 37 , pp. 759-769.

[114]. **V. Midy, M. Dard and E. Hollande.** “Evaluation of the effect of three calcium phosphate powders on osteoblast cells”. J. Mater. Sci. Mater. Med. , 2001, Vol. 12, pp. 259-65.

[115]**F. Zhao, W.L. Grayson, T. Ma, B. Bunnell and W.W. Lu.**“Effects of hydroxyapatite in 3-D chitosan-gelatin polymer network on human mesenchymal stem cell construct development”. 2006.

[116] **P. Muller, U. Bulnheim, A. Diener, F. Luthen, M. Teller, E.D. Klinkenberg, B. Neumann Nebe, A. Liebold, G. Steinhoff and J. Rychly.** “Calcium phosphate surfaces promote osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells”.J. Cell. Mol. Med., 2008, Vol. 12 , pp. 281-91.

[117]**L. Lin, K. Chow and Y. Leng.** “Study of hydroxyapatite osteoinductivity with an osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells”. J. Biomed. Mater. Res., 2008.

- [118]**S.A. Redey, M. Nardin, D. Bernache-Assolant, C. Rey, P. Delannoy, L. Sedel and P. J. Marie.** “Behavior of human osteoblastic cells on stoichiometric hydroxyapatite and type A carbonate apatite: role of surface energy”. *J. Biomed. Mater. Res*, 2000, Vol. 50 , pp. 353-64.
- [119]**C. Capuccini, P. Torricelli, F. Sima, E. Boanini, C. Ristoscu, B. Bracci, G. Socol, M. Fini, I.N. Mihailescu. and A. Bigi.** “Strontium-substituted hydroxyapatite coatings synthesized by pulsed-laser deposition: in vitro osteoblast and osteoclast response”. *Acta. Biomater.*, 2008, Vol. 4 , pp. 1885-93.
- [120]**E. A. dos Santos, M. Farina, G. A. Soares and k. Anselme.** “Chemical and topographical influence of hydroxyapatite and beta-tricalcium phosphate surfaces on human osteoblastic cell behavior”. *J. Biomed. Mater. Res. A* , 2009, Vol. 89 , pp. 510-20.
- [121]**O. Zinger, K. Anselme, A. Denzer, P. Habersetzer, M. Wieland, J. Jeanfils, P. Hardouin and D. Landolt.** “Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography”. *Biomaterials*, 2004, Vol. 25, pp. 2695-711.
- [122]**J.L. Ricci, J.C. Grew and H. Alexander.** “Connective-tissue responses to defined biomaterial surfaces. I. Growth of rat fibroblast and bone marrow cell colonies on microgrooved substrates”. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2008, Vol. 85, pp. 313-25.
- [123]**J. W. Park, J. Y. Suh and H. J. Chung.** “Effects of calcium ion incorporation on osteoblast gene expression in MC3T3-E1 cells cultured on microstructured titanium surfaces”. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2008, Vol. 86 , pp. 117-26.
- [124]**J.Y. Lim, D.A. Dreiss, Z. Zhou, J.C. Hansen, C.A. Siedlecki, R.W. Hengstebeck, J. Cheng, N. Winograd and H.J. Donahue.** “The regulation of integrin-mediated osteoblast focal adhesion and focal adhesion kinase expression by nanoscale topography”. *Biomaterials*, 2007, Vol. 28, pp. 1787-97.

CHAPITRE II

TECHNIQUES

EXPÉRIMENTALES

I. Introduction

Ce chapitre décrit les différentes techniques d'analyses physico-chimiques, mécaniques et biologiques utilisées pour la caractérisation des matériaux et revêtements élaborés ainsi que les techniques de revêtement par projection thermique.

II. Projection thermique

Plusieurs techniques de projection thermique ont été utilisées dont le principe est le même : il est basé sur l'introduction de la matière à projeter dans une source d'enthalpie dotée d'énergie cinétique. Les matériaux introduits peuvent se présenter sous différentes formes : poudres, baguettes ou fils. La source d'enthalpie peut être obtenue de deux façons principales:

- ✪ par combustion de mélanges gazeux (projection à la flamme ordinaire, à la flamme à haute vitesse (HVOF)) ;
- ✪ par ionisation de gaz de différentes natures (argon, hydrogène, hélium, etc.) à l'aide d'une décharge électrique ou d'une exposition à un rayonnement électromagnétique à haute fréquence (projection plasma à l'arc soufflé ou plasma radio fréquence).

Le matériau qui pénètre dans la source enthalpique subit un transfert thermique et cinétique. Il est fondu et accéléré en direction du substrat pour former un revêtement par empilement successif de particules écrasées et solidifiées [1] [2].

Dans notre travail, deux techniques de projection thermique ont été utilisées: la projection plasma atmosphérique "APS" et la projection à la torche à combustion "HVOF". Mais avant de passer à la description du principe de ces deux techniques, il fallait choisir une poudre de caractéristiques physiques spécifiques et choisir une forme de substrat adaptée aux essais souhaités.

II.1. Choix de la poudre et préparation du substrat

- **Choix de la poudre** : nous avons choisi deux poudres d'alumine : une alumine « Medicoat » sous la référence Medipure 13/8-285 de pureté $\geq 98,9$ % et de granulométrie 22-45 μm , a été utilisée pour la projection thermique "APS"; une alumine « Saint-Gobain » sous la référence E-266 de pureté ≥ 99 % et de granulométrie comprise entre 0,8-7 μm , a été choisi pour la projection thermique "HVOF".

- La poudre de Fluoroapatite (Fap) a été synthétisée par voie liquide avec une granulométrie $63\mu\text{m}$. La poudre d'hydroxyapatite (Hap) est une poudre commerciale « Medicoat » sous la référence HA-15-183. C'est une poudre stœchiométrique ($\text{Ca/P} = 1,66-1,71$) conforme à la norme ISO13779-3 de pureté $\geq 95\%$ et de granulométrie voisine de $15\mu\text{m}$.
- **Préparation du substrat:** les substrats utilisés se présentent sous deux formes:
 - des disques en acier inox 316 L de diamètre 12 mm et d'épaisseur 3 mm; ces pions vont servir aux essais d'adhérence et à l'étude tribologique (figure II.1-a).
 - des coupons rectangulaires de dimensions $60*20*2$ mm ; ils sont destinés à la mesure de la dureté Vickers (figure. II.1-b).

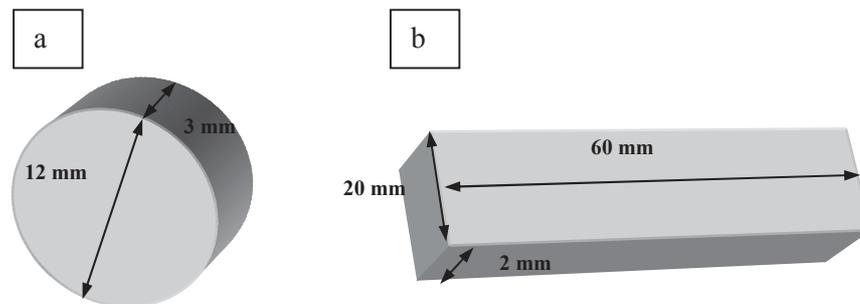


Figure II.1. Les dimensions et les formes des substrats

Le même protocole de préparation de la surface a été adopté pour tous les substrats : après polissage la surface des disques a été nettoyée et dégraissée à l'acétone puis rendue rugueuse par sablage au corindon F150 sous une pression de 2 bars (rugosité arithmétique = $1\mu\text{m}$ environ). Le sablage a pour but de faciliter l'accrochage mécanique des particules fondues.

II.2. Projection plasma atmosphérique (APS)

La première utilisation de cette technique a été réalisée par Reineck et est datée de 1938 [3]. Le principe est basé sur l'introduction de particules solides dans un jet de plasma pour pouvoir les fondre, les accélérer et enfin les déposer sur le substrat. Une décharge électrique est produite entre une anode et une cathode dans la torche de projection grâce à un générateur de courant continu. Le gaz plasmagène, essentiellement constitué d'un mélange d'argon et d'hélium ou d'hydrogène, est injecté entre les électrodes ou l'arc électrique est

produit. Le gaz subit une dissociation moléculaire (pour l'hydrogène) et/ou une ionisation partielle qui produisent une forte expansion et une détente du jet de plasma en sortie de tuyère (Figure II.2).

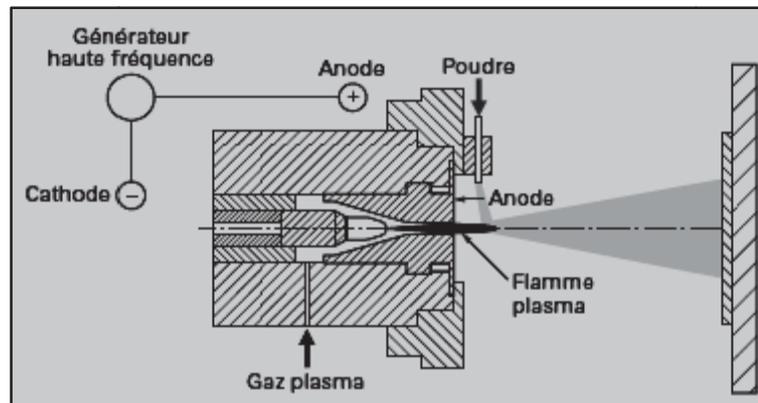


Figure II.2. Schéma de principe de la projection à l'arc soufflé [3]

L'injection de la poudre est effectuée à l'extérieur de la torche ou dans la partie terminale de l'anode, pour certaines applications.

II.2.1. Dispositif expérimental

Une torche à plasma de type F4 fabriquée par la société Sulzer-Meteo a été utilisée. Le principe de de fonctionnement de ce dispositif peut être décomposé en quatre phases [4]:

- génération de la source de chaleur: un arc électrique de forte intensité est créé entre deux électrodes de la torche plasma pour ioniser des gaz et créer le plasma.
- injection de la poudre dans le dard plasma à l'aide d'un injecteur tubulaire dans lequel circule le gaz porteur
- interaction entre les particules de poudre et le plasma : la poudre fondue est transportée en direction du substrat à grande vitesse
- Etalement et solidification des particules sur le substrat. L'empilement des particules forme le revêtement.

Ces étapes ont une influence sur les matériaux élaborés; nous allons donc préciser les paramètres et les conditions de projection pour la fabrication des revêtements.

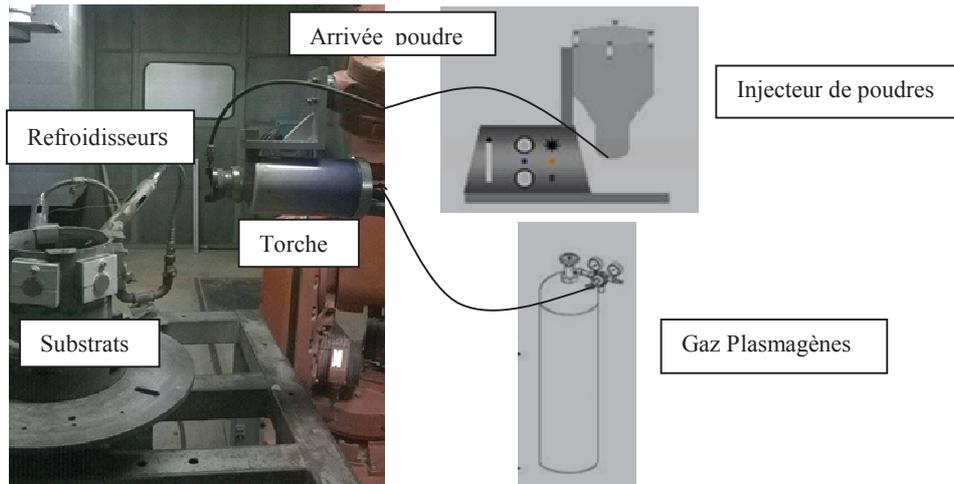


Figure II.2. Photo du système de projection plasma

II.2.2. Paramètres de la projection

Les paramètres de projection retenus après une phase de mise au point pour le dépôt d'alumine seule et de composites alumine-fluoroapatite sont décrits dans les tableaux II.1 et II.2.

Tableau II.1. Paramètres de projection pour la poudre d'alumine.

Poudre Réf: 131106-1	Medipure 13/8	Al ₂ O ₃		
Préparation de surface	Sableuse à dépression	4 bars		
Paramètres de projection	Diamètre injecteur	1,8 mm		
	Distance	120 mm		
	Intensité	600 A		
	Gaz	Argon	35 L/min	
		Hydrogène	8 L/min	
	Gaz porteur	2,7 L/min		
	Rotation plateau poudre	12%		
Agitateur	40%			
Cinématique de projection	Vitesse de balayage du robot	400 mm.s ⁻¹		
	Pas de balayage	2,5 mm		
	Nombre de passes	18 (250µm)		

Tableau II.2: Paramètres de projection les poudres composites Alumine-Fap

Poudre Réf: 131106-2	Medipure 13/8+0,25% F	Al ₂ O ₃ +Fap		
Préparation de surface	Sableuse à dépression	4 bars		
Paramètres de projection	Diamètre injecteur	1,8 mm		
	Distance	120 mm		
	Intensité	600 A		
	Gaz	Argon	35 L/min	
		Hydrogène	8 L/min	
	Gaz porteur	2,7 L/min		
	Rotation plateau poudre	10%		
Agitateur	30%			
Cinématique de projection	Vitesse de balayage du robot	300 mm.s-1		
	Pas de balayage	2,5 mm		
	Nombre de passes	24 (250µm)		
	Collier chauffant 70 °C (35°C)			

II.3. La projection thermique de suspensions

Ce procédé a été à l'origine développé pour des applications biomédicales [5][6]. L'objectif est d'obtenir des revêtements nano structurés aux propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques améliorées. Ce procédé repose à la fois sur la nature des matériaux et les modes d'injection.

La projection à la flamme de type High Velocity Oxy Fuel (HVOF) a été utilisée dans ce travail : le processus utilise une combinaison de l'oxygène (comburant) avec divers gaz (carburants), comme l'hydrogène, le méthane, le propane.

Le principe est basé sur une réaction de combustion à haute pression (0,5 à 0,7 MPa en moyenne) dans une chambre prévue à cet effet. Il en résulte une flamme caractérisée par une température comprise entre 2500 et 3200°C et des écoulements gazeux très énergétiques et

très rapides. Les poudres à pulvériser sont injectées axialement dans la chambre de combustion où elles sont fondues puis accélérées au travers d'une tuyère "convergente-divergente".

Dans notre travail au sein du laboratoire LERMPS, en s'appuyant sur les savoir-faire acquis dans ce domaine, nous avons choisi d'utiliser l'injection d'une suspension de poudres dans un milieu liquide. La suspension est injectée à travers un injecteur-atomiseur positionné directement derrière le convergent de la torche [7][8].

La projection par flamme de liquides suppose de parfaitement maîtriser les caractéristiques du jet, des gouttes ou du spray liquide injecté. Le système d'injection utilisé dans ce travail est un dispositif coaxial de mélange des fluides gazeux et liquide qui permet la formation d'un jet continu et stable (Figure II.3).

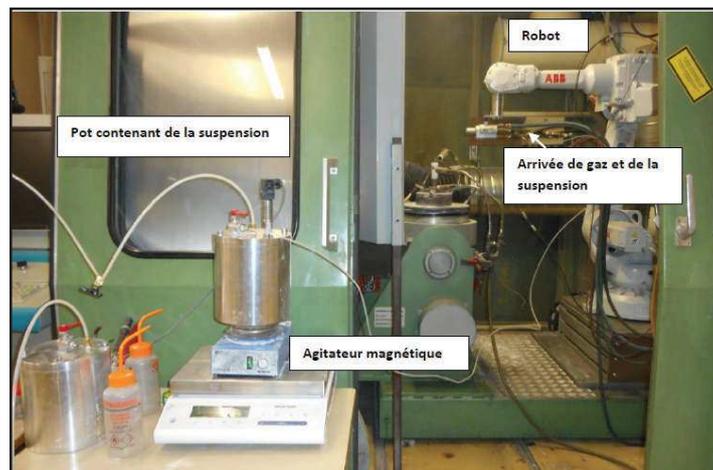


Figure II.3. Dispositif expérimental de projection de suspensions

Les paramètres de la projection en suspension retenus après une phase de mise au point sont décrits dans le tableau II.3.

Tableau II. 3. Paramètres de projection

Poudres	Débit de CH ₄ (L/min)	Débit de N ₂ (L/min)	Débit d'O ₂ (L/min)	Débit de la projection ml/min	Distance de la projection (mm)
Hap-Fap	135	20	270	100	130
Al ₂ O ₃ -Fap	135	20	270	100	130

II.3.1. Préparation de la suspension

La formulation de la suspension est une phase primordiale. Le choix des poudres, la formulation et les techniques de caractérisation de la suspension sont présentés dans cette partie.

II.3.1.1. Choix de la poudre

Le diamètre moyen des particules de poudre utilisées en projection de suspensions doit être compris entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres.

II.3.1.2. Phase liquide et additifs

Les deux phases liquides principales utilisées pour la formulation de la suspension sont l'eau et l'alcool. Le choix entre les deux liquides est dicté leur enthalpie de vaporisation ($2,3 \text{ kJ.g}^{-1}$ pour l'eau contre $0,5 \text{ kJ.g}^{-1}$ pour l'éthanol) et leur tension de surface ($73 \cdot 10^{-3} \text{ mN.m}^{-1}$ pour l'eau contre $25 \cdot 10^{-3} \text{ mN.m}^{-1}$ pour l'éthanol). La première grandeur influe sur le refroidissement du jet lors de l'évaporation du solvant, ce qui va diminuer l'énergie disponible pour fondre les particules ; la seconde retarde la fragmentation des gouttes et leur permet de parvenir jusqu'au cœur du plasma et de profiter de meilleurs échanges thermiques et cinétiques avec le jet.

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser l'eau. En effet l'eau évite une contamination du dépôt par le carbone et permet une stabilisation électrostatique de la suspension avec l'ajout d'un dispersant ionique. De plus elle présente des avantages en termes d'environnement, de coût et de sécurité.

Une étude bibliographique nous a permis de présélectionner des dispersants capables de stabiliser des suspensions composites à base d'alumine et d'apatite. Un critère d'efficacité pour une faible quantité de dispersant nous a orienté vers l'utilisation de polymères.

Les dispersants de type polymère ont une structure qui permet d'avoir un effet de stabilisation stérique. Des polyacrylates, polymères anioniques, sont généralement utilisés pour disperser l'alumine [9]. A $\text{pH} \geq \text{pka}$, ces molécules sont dissociées : les groupes carboxyliques sont chargés négativement et les longues chaînes se déploient dans le solvant. A l'inverse, à $\text{pH} \leq \text{pka}$, les polymères sont peu chargés et se présentent sous forme de pelotes. Les polymères

peuvent s'adsorber à la surface des particules par des liaisons électrostatiques ou des liaisons hydrogène.

Un polyacrylate d'ammonium (PAA) à chaîne courte (pH =7-8), fourni par la société coatex ainsi qu'un polyéthylèneimine ramifié, polymère cationique commercialisé par Alfa Aesar, ont été utilisés. Ce dernier se charge positivement pour les pH acides et reste neutre pour les pH basiques.

II.3.1.3. Mode opératoire

Les suspensions ont été préparées selon le protocole expérimental schématisé sur la figure II.4. Le dispersant choisi est ajouté à la phase liquide (l'eau) puis le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 5 minutes avant d'ajouter progressivement la poudre biocéramique. La suspension est à nouveau laissée sous agitation magnétique pendant une heure. Ensuite elle subit un traitement aux ultrasons (sonotrode UW 2200, Bandelin electronics, avec boîtier de commande SonoPuls HD 2200) de 5 minutes en alternant 0,5 seconde d'ultrasons à une puissance de 100W et 0,5 seconde de repos. Ce traitement aux ultrasons est destiné à désagglomérer les particules afin de permettre au dispersant de les recouvrir avant que de nouveaux agglomérats ne se recréent. L'alternance entre ultrasons et repos évite un échauffement trop important de la suspension. Une étude préalable a montré, pour les charges massiques utilisées (entre 20 et 50%), que ce traitement était aussi efficace qu'un mélange en jarre avec billes de broyage pendant 24 heures. Avant d'être caractérisées et/ou projetées, les suspensions sont mises sous agitation magnétique pendant au moins 1 heure. Elles sont ainsi utilisables jusqu'à 24 heures après leur préparation.

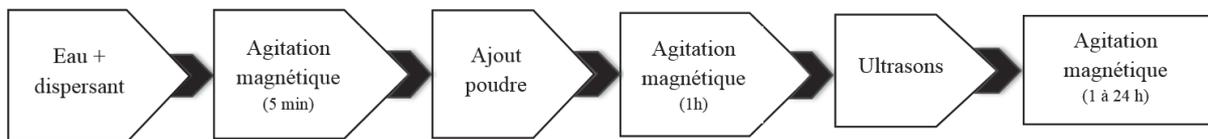


Figure II.4. Schéma du mode opératoire pour la préparation des suspensions

II.3.2. Caractérisation de la suspension

II.3.2.1. Etude rhéologique

Le comportement rhéologique des suspensions a été étudié avec un rhéomètre à rotation (Bohlin, Malvern), muni d'un cylindre mobile conique tournant dans une cuve adiabatique fixe à fond plan permettant de déterminer la viscosité de la suspension (Figure II.5).

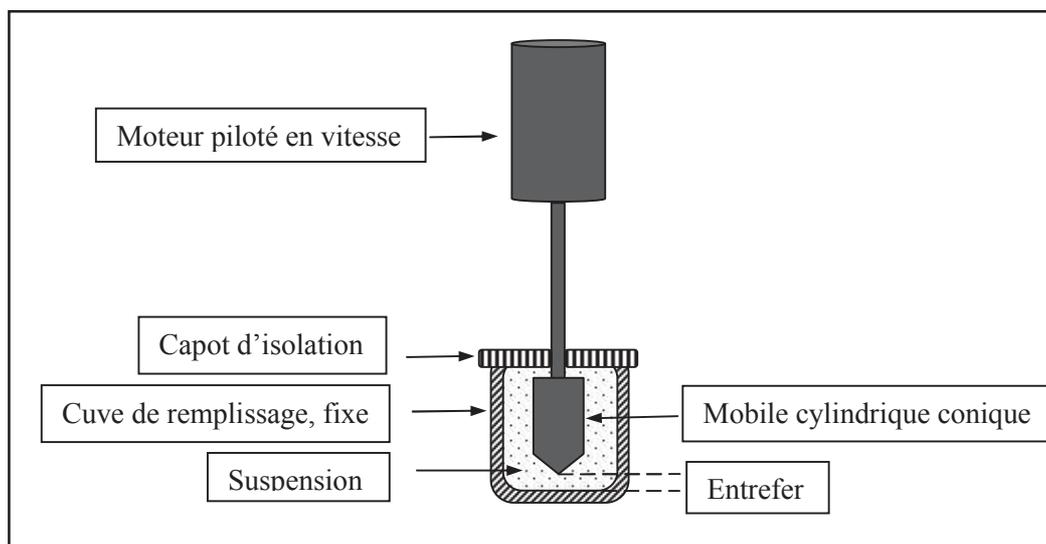


Figure. II.5. Schéma du viscosimètre

II.3.2.2. Potentiel Zêta

Les méthodes électrocinétiques permettent d'évaluer le potentiel existant à l'interface solide-solution. La mobilité des particules chargées dans une suspension dépend de leur charge et de leur cortège ionique. Au sein de la double couche il existe un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zêta « ζ ». La valeur du potentiel zêta est donc inférieure à celle du potentiel de surface ψ_0 calculée à partir de la théorie de la double couche. Toutefois, il est possible de relier ce potentiel à la description chimique de la double couche.

Deux méthodes principales permettent de déterminer le potentiel zêta : l'électrophorèse et le potentiel d'écoulement. Dans ce travail nous avons utilisé la micro électrophorèse qui consiste à mesurer la vitesse de migration des particules en suspension dans un capillaire (la cellule en verre où sont effectuées les mesures) lors de leur déplacement sous l'effet d'un champ électrique. La mesure de la mobilité électrophorétique est faite à partir de l'analyse des trajectoires des particules à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images. L'appareil est constitué d'un microscope optique muni d'un laser.

Le potentiel Zêta exprime par la loi de Smoluchowski [10]

$$\zeta = \frac{f_H m_e \mu}{\varepsilon} \quad (1)$$

ζ : potentiel Zêta (V)

f_H : constante de Henry

m_e : mobilité électrophorétique (m/s)

μ : viscosité du milieu (kg/m.s)

ε : permittivité du milieu (F/m)

Le point iso-électrique (IEP) ou point de charge nulle est défini comme étant la valeur du pH associée à un potentiel nul. En ce qui concerne les poudres d'Hap, de Fap et d'alumine, les IEP ont une valeur comprise entre 4 et 6. Pour un pH dans cette gamme, la stabilité de la suspension sera médiocre. Pour avoir une bonne stabilité il conviendra d'ajuster le pH à une valeur éloignée de celle de l'IEP. Pour des raisons de stabilité d'ordre chimique, il est préférable de se situer au-dessus de l'IEP, à un pH basique.

II.3.2.3. La sédimentation

Le test de sédimentation est une autre manière d'étudier l'état de dispersion de la suspension. La suspension est dite floculée lorsque les agglomérats sédimentent rapidement et forment un sédiment peu dense car leur empilement n'est pas optimal. En revanche, lorsque la suspension est parfaitement dispersée, les particules élémentaires se déposent lentement et s'entassent de manière très compacte. Ainsi, plus la hauteur du sédiment est faible, plus la suspension est dispersée.

Le protocole du test de sédimentation consiste à remplir des tubes à essais avec la suspension puis à les boucher hermétiquement à l'aide d'un film adhésif paraffiné pour éviter l'évaporation. La hauteur initiale de suspension est repérée sur le tube. Les tubes sont alors laissés à décanter jusqu'à ce que le surnageant devienne clair (pendant un mois environ pour la plupart des suspensions) (Figure II.6).



Figure II.6. Test de sédimentation dans des tubes à essai : a : suspensions bien dispersées
b : suspensions flocculées

III. Techniques de caractérisations physico-chimiques

III.1. Analyses physico- chimiques

III.1.1. Microscopie électronique à balayage

Le principe du MEB consiste à utiliser les électrons émis par la surface lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques KeV. Le faisceau d'électron émis par un filament de tungstène est d'abord accéléré puis concentré et un dispositif intermédiaire permet à ce faisceau de balayer la surface à étudier. Au point d'impact, plusieurs rayonnements sont émis, mais seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés contribuent à la formation de l'image topographique de l'échantillon. Cette technique apporte des informations sur la morphologie des échantillons.

Les analyses morphologiques au microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées à l'unité de Service MEB de l'Université de Technologie Belfort-Montbéliard à l'aide d'un microscope de marque JOEL (JSM-5800LV Japon) montré sur la Figure II.7. Il permet d'atteindre des grossissements élevés (plus de 50 000) sans problème de planéité de

l'échantillon. Il est également équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie X (EDX) qui permet l'analyse chimique élémentaire et ainsi de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives de l'échantillon observé ainsi que des cartographies élémentaires.



Figure II.7. Photographie du MEB à la plateforme du laboratoire LERMPS située à Montbéliard

Avant de passer à l'observation microscopique des échantillons, un ensemble d'étapes préparatoires est indispensable : le découpage (observation de la section, des empilements et de l'interface des couches...), l'enrobage à froid ou à chaud, le polissage des surfaces, une attaque chimique pour certains matériaux. Pour rendre l'échantillon conducteur il est quelquefois nécessaire d'effectuer une métallisation en ajoutant une fine couche de métal (ou de carbone) à l'aide d'un appareil SCD005/CEA035, Baltec.

III.1.2. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique qui utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule.

Les particules passent à travers un rayon laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille. La lumière diffractée est recueillie par un détecteur multiéléments. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique appropriés (théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer). Le résultat, illustré sous forme d'une courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en taille (diamètre d'une sphère de volume équivalent). Les mesures de la distribution granulométrique ont été réalisées avec un granulométrie laser MASTERSIZER 2000 (Malvern Instrument Ltd., UK) (Figure.II.8).



Figure II.8. Photographie de l'unité de mesure de granulométrie à la plateforme du laboratoire LERMPS

III.2. Analyse minéralogique

III.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde connue précisément sur un échantillon. Le rayonnement qui pénètre le cristal est diffusé dans toutes les directions, mais les radiations émises par les plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau diffracté plus intense qui pourra être détecté (Figure II.9).

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg (2):

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé

d : espace basal, en angströms.

θ : angle de diffraction.

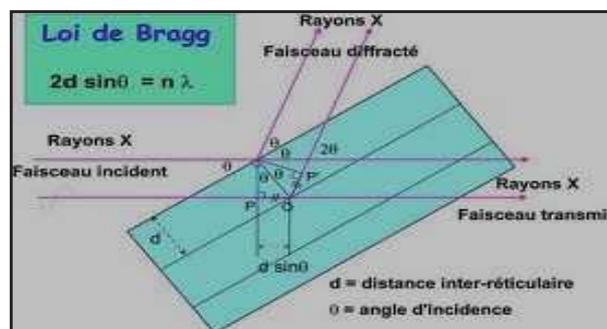


Figure II.9. Principe de la diffraction des rayons X

Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide un appareil de type «*BRUKER-AXS-D8-Advance*» qui permet une acquisition simultanée suivant toutes les valeurs de θ comprises entre 5° et 90° .

L'anticathode utilisée est en cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) et la vitesse de balayage est de $1^\circ/\text{min}$. L'identification des différents pics sur le diffractogramme a été assurée grâce à l'utilisation des fichiers JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard) basée sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) et le logiciel High Score plus.

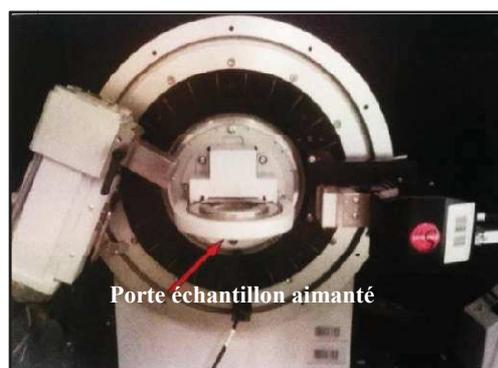


Figure II.10. Photographie de l'unité de mesure de diffraction des rayons X à la plateforme du laboratoire LERMPS (site Montbéliard)

III.2.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés [11]. Quels que soient leurs arrangements, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ils constituent des oscillateurs dont les fréquences sont variables selon la nature des liaisons. Une fois irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence du rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il y a absorption d'énergie électromagnétique. Les spectres IR constituent donc de véritables "empreintes digitales de la matière".

L'enregistrement des spectres a été réalisé à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier FTIR, de type Perkin-Elmer FTIR 783, dans le domaine des nombres d'ondes entre 400 et 4000 cm^{-1} ($2,5$ à $25 \mu\text{m}$).

Le principe consiste à analyser une pastille constituée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à $100\mu\text{m}$ et de bromure de potassium (KBr). Le mélange homogène est mis

dans un moule et pressé à quelques MPa. Des pastilles de diamètre 12,5 mm sont réalisées et permettent l'obtention d'un spectre infrarouge [12] [13] [14]. La transmittance T en % est exprimée en fonction de la fréquence U en cm^{-1} .

III.2.3. Analyse par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'obtenir des informations physiques et chimiques sur des matériaux minéraux complexes. Cette méthode permet d'atteindre la structure électronique autour du noyau (ordre local limité aux premiers, voire seconds voisins). Son avantage par rapport à d'autres techniques spectroscopiques usuelles est de permettre de sélectionner un seul élément du matériau et de pouvoir effectuer des analyses quantitatives. En effet, chaque élément a un comportement très différent, notamment au niveau de la relaxation, par exemple très lent pour ^{29}Si et très rapide pour ^{27}Al et la réponse spectrale impose des conditions analytiques à chaque noyau.

Les analyses ont été effectuées par RMN MAS (Magic Angle Spinning) avec un spectromètre de type Bruker équipé d'un aimant de champ principal 7 T. La mise en rotation de l'échantillon à des vitesses comprises entre 8 KHz et 15 kHz à l'angle magique ($54,7^\circ$) a permis d'annuler les interactions du premier ordre et de minimiser celles du second ordre.

III.3. Analyses thermiques

III.3.1. Analyse thermique différentielle(ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique d'analyse semi-quantitative. Son principe consiste à faire monter en température les échantillons en comparaison avec un témoin inerte. Les réactions induites par la montée en température libèrent ou consomment de l'énergie. Cette méthode a été utilisée pour identifier les phases cristallines des apatites avant et après la projection thermique.

L'appareil utilisé est de type SETARAM de marque SETYS EVOLUTION qui permet d'effectuer simultanément l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrique. La vitesse de montée en température a été fixée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les thermogrammes ont été enregistrés entre la température ambiante et 1600°C sous atmosphère d'hélium.

III.3.2. Analyse thermogravimétrique(ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à déterminer en fonction de la température la perte des constituants volatils dégagés par un échantillon chauffé. L'appareil utilisé est de type Setaram DTA-TG 92. L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance placée dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

IV. Caractérisation mécanique des dépôts

Dans le corps humain un implant est soumis à des sollicitations mécaniques diverses susceptibles d'arracher le dépôt, par exemple en cas de frottements avec le tissu osseux lorsque le patient reprend une activité après la mise en place de l'implant. Ce dernier est également soumis à la réactivité chimique des fluides biologiques ainsi qu'à l'activité cellulaire. Il est donc indispensable de tester la tenue mécanique et le caractère protecteur des revêtements déposés.

IV.1. Etude de l'adhérence mécanique

La liaison dépôt/substrat peut être de différentes natures : accrochage mécanique, liaison chimique, adsorption physique, forces électrostatiques...

La mesure de l'adhérence consiste donc à déterminer la force minimale qui doit être appliquée pour provoquer la rupture de ces liaisons.

L'adhérence des revêtements déposés par projection thermique sur un substrat métallique est généralement quantifiée en mesurant la contrainte à la rupture du système revêtement/substrat sous l'effet d'une force perpendiculaire à l'interface (ASTM C633, ISO 13779-4). La résistance à la rupture (σ_R) en MPa est déterminée par la formule suivante (3):

$$\sigma_R = \frac{F}{S} \quad (3)$$

La force nécessaire à la rupture de l'interface substrat-dépôt (F) (en N) et l'aire de contact du dépôt avec le substrat (S) (en mm²) permettent d'accéder à l'adhérence. Le schéma de principe du test d'adhérence est donné sur la Figure II.11. Deux cylindres de fixation

(diamètre = 25 mm) sont collés de part et d'autre de l'échantillon revêtu et l'ensemble est placé entre les mors d'une machine de traction.

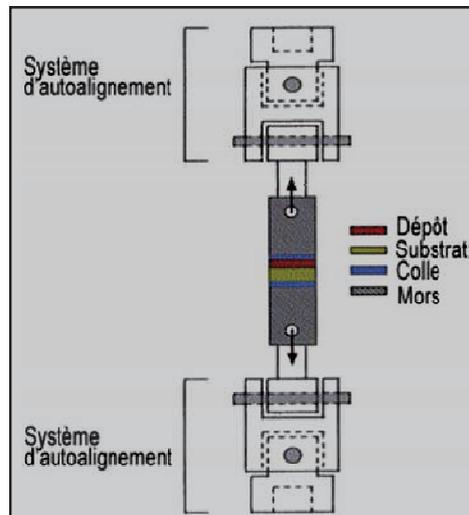


Figure II.11. Dispositif de mesure de l'adhérence revêtement/substrat (ASTM C633-01)

Ce test relatif à la détermination de l'adhérence en traction de revêtements phosphocalciques pour applications biomédicales est normé (ASTM C633-01). Cependant, il présente des limitations attribuables principalement au collage des éprouvettes et à leur alignement. Dans le cas des dépôts poreux, une diffusion excessive de la colle dans le dépôt vers le substrat peut induire des résultats surestimés. Un mauvais alignement introduira quant à lui une composante de cisaillement abaissant la valeur de la contrainte à rupture. Ce procédé ne permet en outre de mesurer que des valeurs d'adhérence intermédiaires car la résistance limitée des colles utilisées (inférieure à 80 MPa) peut conduire à des ruptures colle-fixation ou colle-dépôt et non à une rupture à l'interface que l'on souhaite caractériser. L'épaisseur minimale du revêtement doit être de 45 μm (NF S94-072). Il n'existe pas encore de norme associée à cette méthode pour mesurer l'adhérence des dépôts plus minces car des problèmes liés à la diffusion de la colle perturbent fortement l'interprétation des résultats.

➤ Préparation des échantillons

Selon la norme ASTM C633-01 les substrats utilisés doivent être sous forme de disques de diamètre 25 mm. La préparation des coupons à tester est réalisée par collage des différentes parties à l'aide d'une colle spéciale référencée « FM1000 » à base d'époxy qui s'applique à chaud ($200^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) pendant 90 à 100 minutes. Les surfaces à encoller des échantillons sont

nettoyées avec un solvant. Les tests d'adhésion sont effectués avec une machine de traction dont la vitesse de déplacement est fixée à 1,26 mm/min.



Figure II.12. Photographie de l'unité de mesure de l'adhérence mécanique à la plateforme du laboratoire LERMPS (site Sevenans)

IV.2. Mesure du Module de Young

Plusieurs méthodes permettent de déterminer les constantes d'élasticité d'un matériau [15] [16]. Les techniques conventionnelles (mécaniques) comme les essais de compression et de traction sont destructives, peu précises et ne permettent l'obtention que de quelques constantes d'élasticité. Plusieurs échantillons prélevés dans des directions particulières sont alors nécessaires pour obtenir l'ensemble du tenseur d'élasticité du matériau. En revanche la méthode vibratoire utilisant des ultrasons permettant de déterminer des constantes d'élasticité des matériaux par des mesures de vitesses, est une méthode non destructive et présente l'avantage de conserver l'intégrité de l'échantillon après la mesure et donc de permettre un suivi in situ de leur évolution.

Les ultrasons sont des vibrations élastiques de fréquence comprise entre 20 kHz et 100 MHz qui se propagent dans des milieux solides ou liquides. L'onde ultrasonore subit plusieurs phénomènes tels que la réfraction, la réflexion, la diffusion et l'interférence. Une onde ultrasonore traversant un milieu déterminé peut être caractérisée d'une part par sa célérité, d'autre part par la perte d'énergie qu'elle subit par unité de longueur de milieu traversé, c'est-à-dire par un coefficient d'absorption.

Il existe deux modes de propagation de l'onde dans un milieu :

- un mode longitudinal (compression) pour lequel la direction du mouvement de la particule du milieu est parallèle à la direction de propagation de l'onde (Figure II.13-a) [17]. Le passage d'une onde longitudinale plane fait varier la distance entre deux plans parallèles. Donc, le volume occupé par un nombre donné de particules varie, ce qui engendre des fronts de compression-dilatation.

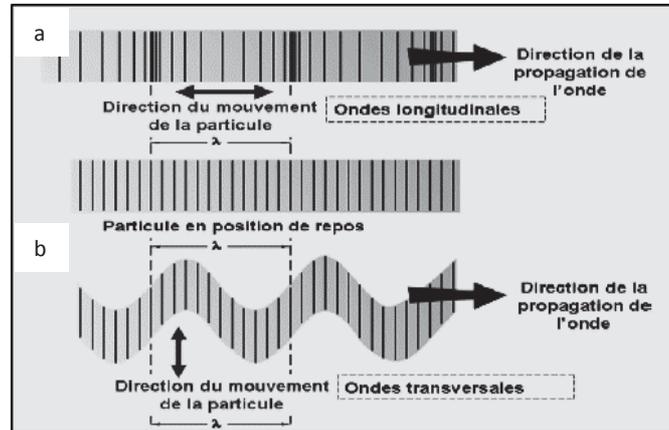


Figure II.13. Polarisation et vecteur d'onde des modes de propagation des ondes ultrasonores [15]

- un mode transversal (cisaillement) pour lequel la direction de mouvement des particules du solide est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Le volume occupé par un nombre donné de particules ne varie pas (Figure II.13-b).

Les mesures ont été effectuées par la technique échographique. L'onde incidente produite par un transducteur en contact direct avec l'échantillon est réfléchiée par les deux surfaces. Lorsque l'onde réfléchiée par la face inférieure atteint la surface supérieure, un signal d'écho est acquis (Figure II.14-a).

Une série de signaux d'écho peut ainsi être obtenue par réflexion entre les deux surfaces, avec des amplitudes qui diminuent en fonction du temps (Figure II.14-b).

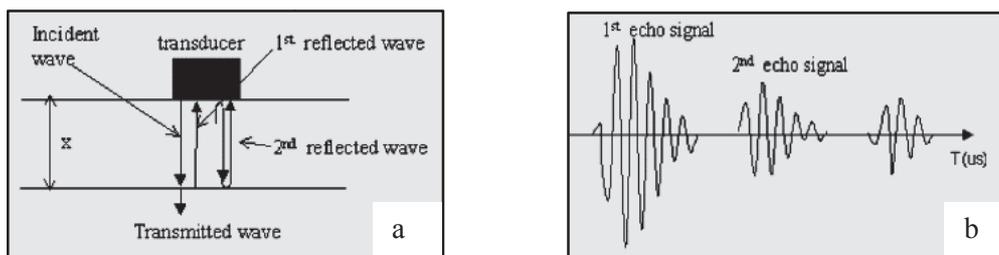


Figure II.14. Principe la technique échographique : a : schéma de propagation des ultrasons ; b : Signaux d'écho d'ultrasons

IV.3. Etude de l'interface dépôt/substrat

Nous nous sommes attachés à caractériser l'interface dépôt/substrat car la création d'un dépôt sur la surface va générer une interface qui constitue généralement une zone de faiblesse pour l'implant. L'état de l'interface entre le métal et le dépôt est lié aux conditions de projection [18] et à la préparation du substrat. L'examen de la jonction substrat/revêtement a été réalisé sur des coupes perpendiculaires au plan de l'interface (coupe transverse).

IV.3.1. Préparation des échantillons

Les échantillons sont tronçonnés au moyen d'un disque diamanté (Struers) puis enrobés dans une résine époxy avant un polissage minutieux. Afin de ne pas altérer la microstructure des dépôts, en créant une fissuration inter-faciale par exemple, les papiers abrasifs grossiers ne sont pas utilisés. Les échantillons ont donc été polis manuellement au moyen de disques abrasifs en carbure de silicium de grade 800, 1200 et 2400, puis 4000 pour un effet poli miroir. Ils sont observés par la suite par microscopie binoculaire.

IV.3.2. Micro-indentation et micro-dureté

La dureté est la capacité d'un matériau à résister à une déformation. Elle se mesure principalement par la résistance à la pénétration locale du matériau par un indentateur (l'unité de mesure de la dureté est Méga-pascal (MPa)).

La micro-indentation est une technique qui permet d'enregistrer en continu les efforts (F) et les profondeurs (h) de pénétration d'un indentateur avec une excellente résolution, sur un cycle complet de mise en charge et décharge (Figure II.15). A partir de cet enregistrement, nous avons accès à la dureté et aussi au module d'élasticité du matériau indenté [19].

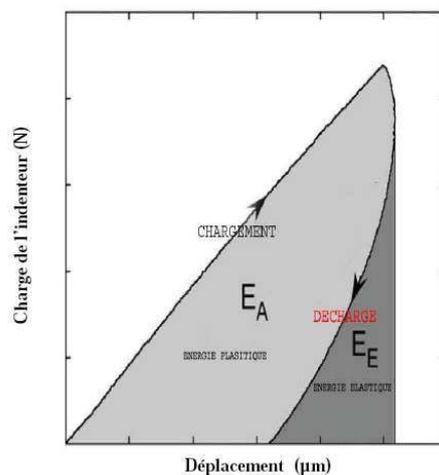


Figure II.15. Courbe de micro-indentation

L'avantage de la micro-indentation est sa capacité à mesurer avec une résolution micrométrique la profondeur de pénétration. A cette échelle les indentations permettent d'évaluer les propriétés mécaniques des films minces sans qu'elles soient influencées par le substrat. La dureté, H, et le module d'élasticité, E, sont déduits de l'analyse des courbes charge-déplacement

Il existe différentes méthodes pour la mesure de la micro-dureté suivant la forme du pénétrateur. L'appareil utilisé dans notre travail est un modèle LEICA de référence (M09) (Figure II.16). Cet appareil permet de réaliser des mesures de dureté de type Vickers et Knoop.

La dureté Vickers Hv est le quotient de la charge d'essai (F) par l'aire (s) de l'empreinte de diagonale (d) selon l'équation (4) :

$$\frac{F}{S} * 0,102 = \frac{2 * 0,102 * F * \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} = 1,8544 * 0,102 * \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

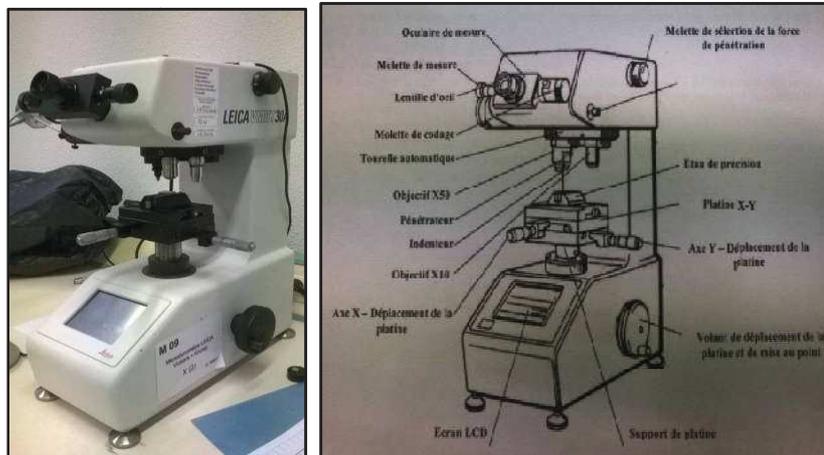


Figure II.16. Descriptif de l'appareil de mesure de la micro-dureté.

L'essai Vickers consiste à appliquer une force F (Newton) sur une pyramide à base carrée en diamant d'angle au sommet 136°, à maintenir la pression pendant 15 s puis à mesurer la diagonale d (mm). On en déduit la valeur de Hv en MPa par la formule indiquée au par avant (4).

L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est que la loi de similitude est automatiquement respectée; quand on fait varier la charge, on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc des valeurs identiques pour la dureté. De plus, l'avantage du diamant est l'absence de déformation du pénétrateur quand on mesure des duretés élevées.

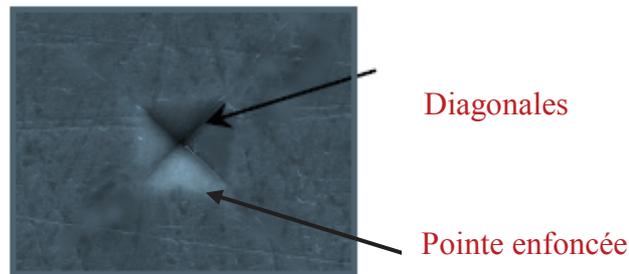


Figure II.17. Technique de mesure de la dureté Vickers

- L'essai est effectué à température constante
- La charge est appliquée progressivement sans choc, ni vibration et maintenue à sa valeur finale pendant 10 à 15 secondes
- L'épaisseur de la pièce est supérieure à 1,5 diamètre ($e \geq 1,5*d$)
- La pièce doit reposer sur un support rigide

IV.3.3. Mesure de la porosité des dépôts

La méthode utilisée pour estimer le taux de porosité des échantillons est l'analyse d'image qui permet de quantifier le taux surfacique d'un constituant par rapport au reste de l'échantillon.

Les étapes de l'analyse sont comme suit: après préparation des échantillons selon le protocole décrit dans le paragraphe (III.3), les images sont acquises soit par microscopie optique soit par MEB. Une fois que la micrographie est acquise sous forme numérique, l'image peut être traitée par un logiciel adapté afin d'en extraire le taux surfacique de porosité. Dans cette étude nous avons utilisé le logiciel ImageJ du N.I.H. (National Institutes of Health) (USA). La porosité est alors déterminée pour chaque image en tant que rapport entre l'aire des surfaces noires "pores" et l'aire totale de l'image [20].

IV.3.4. Mesure de la rugosité

La rugosité des revêtements de prothèses est un facteur important pour le développement cellulaire. La rugosité du dépôt dépend essentiellement de celle du substrat et des conditions expérimentales pour effectuer le dépôt. Dans ce travail, la rugosité initiale est fixée par le sablage du substrat tandis que la rugosité du dépôt évolue en fonction de l'épaisseur et de la nature du matériau projeté. La mesure de rugosité a été effectuée à l'aide d'un profilomètre 3D.

Le profilomètre utilisé est de type « Altisurf 500 d'Altimet » qui permet de réaliser par voie optique des microtopographies de surfaces ou des profils par balayage (logiciel Altisurf 500) avec reconstructions 2D et 3D, calcul de paramètres standard de rugosité selon les normes (logiciel Altimap), mesure de hauteurs de marche, etc. La méthode est rapide et non destructive.



Figure II.18. Photographie du profilomètre 3D à la plateforme du laboratoire LERMPS (site Montbéliard)

V. Étude tribologique

Le coefficient de frottement et le taux d'usure sont des caractéristiques essentielles pour caractériser le comportement tribologique des matériaux. Dans cette partie nous allons décrire les conditions opératoires pour déterminer le coefficient de friction d'un revêtement déposé sur la surface d'un substrat. Le tribomètre utilisé pour les essais se trouve au sein du laboratoire LERMPS, site de Montbéliard ; il s'agit d'un tribomètre pion/plan (CSM Instruments, référencé M 27). Les essais de frottement ont été réalisés selon la géométrie pion-plan (Figure II.19) en utilisant une bille d'alumine.

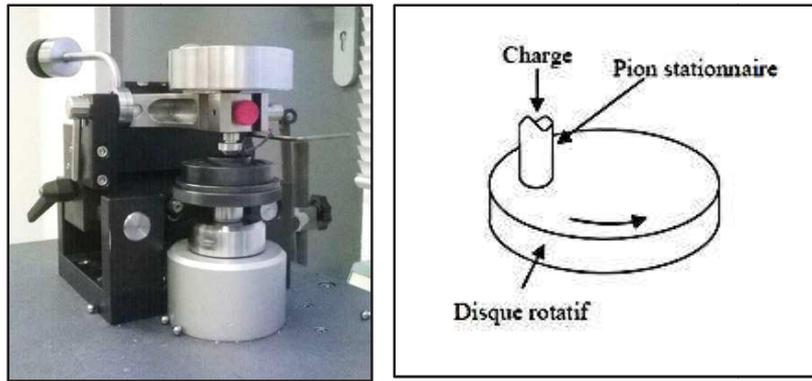


Figure II.19. Photo du tribomètre pion/plan utilisé pour mesurer le coefficient de friction

Les conditions opératoires pour mesurer le coefficient de friction sont indiquées dans le tableau II.4

Tableau II.4. Conditions opératoires pour mesurer le coefficient de friction

Bille	Alumine de 6 mm de diamètre
Charge	5 N
Rayon de piste	4 mm
Vitesse de rotation	10 cms^{-1}
Nombre de tours	30 000

V.1. Mesure de frottement

Le tribomètre exerce un mouvement relatif sous une force normale F_N donnée entre deux corps solides. Cette force normale F_N est généralement maintenue constante ; elle permet néanmoins d'ajuster la pression de contact à un niveau déterminé. Le couple de frottement est mesuré par l'intermédiaire de deux capteurs de flexion disposés par rapport à l'axe de la machine. L'effort tangentiel F_T transmis à l'échantillon est calculé en tenant compte du rayon moyen de la piste de frottement. Le coefficient de friction s'obtient à partir de la force tangentielle (Figure II.20) et de l'aire de contact macroscopique ou apparente A_a (5):

$$\mu = F_T / F_N \text{ et } \tau = F_N / A_a \quad (5)$$

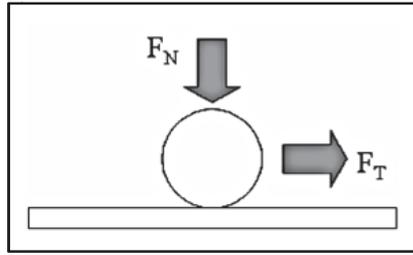


Figure II.20. Détermination du coefficient de friction.

V.2. Evaluation de l'usure

Pour les matériaux fragiles l'usure est contrôlée essentiellement par les mécanismes de rupture attendu que l'enlèvement de matière se produit par l'intersection des fissures latérales ou par leur propagation jusqu'à la surface. Une évaluation de l'usure du revêtement permet de mieux comprendre le comportement mécanique de la surface après un test de frottement. Pour ce faire nous avons utilisé un profilomètre 3D équipé par un capteur inductif, dont la description est présentée dans le paragraphe précédent. Le logiciel Altimap offre tout un panel de possibilités de traitement de données : calculs de volume de creux ou de pics, reconstructions de surfaces 3D et extraction de profils.

En utilisant ce logiciel et après avoir mesuré les surfaces spécifiques des revêtements, nous avons quantifié le taux d'usure en utilisant la formule (6) :

$$T = V / (F * d) \quad (6)$$

T : taux d'usure en (mm³/N.m)

V : Volume de creux donné par la formule « $2\pi r$ » en mm³ (r : rayon de piste)

F : Force en N

d : Distance parcourue par la bille en m (c'est le nombre de tours multiplié par le périmètre de la piste).

VI. Etude biologique

VI.1. Etude *In-vitro*

VI.1.1. Préparation du SBF (Simulated Body Fluid)

La solution d'immersion la plus utilisée est le SBF (Simulated Body Fluid), dont la composition chimique s'approche de celle du fluide physiologique réel et contient les

éléments nécessaires à la réactivité des échantillons et à la formation des couches de liaison à l'os.

Le tableau II.5 présente les concentrations des ions présents dans le SBF.

Tableau II.5. Composition ionique en mmol par litre du Simulated Body Fluid (SBF) et du plasma humain

Concentration ionique (mmol/l)	Solution SBF	Plasma du corps
Na ⁺	142	142
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	4,2
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5
pH	7,25-7,42	7,24-7,40

Pour sa préparation un volume de 700 ml d'eau déminéralisée, placé dans une fiole de 1000 ml, est chauffé à 37°C sous agitation magnétique à l'aide d'une plaque chauffante équipée d'une sonde de température (Figure II.20). Une quantité bien déterminée des réactifs est ensuite ajoutée en suivant l'ordre indiqué dans le tableau II.6 [21][22].

Tableau II.6. Ordre et quantité des réactifs pour la préparation d'un litre de SBF

Réactifs	Quantité
(1) Na Cl, chlorure de sodium de pureté 99,5%	8,035 g
(2) NaHCO ₃ , hydrogénocarbonate de sodium de pureté 99,7%	0,355 g
(3) KCl, chlorure de potassium de pureté 99%	0,255 g
(4) K ₂ HPO ₄ , 3H ₂ O, hydro-génophosphate de potassium trihydraté de pureté 99.5%	0,231 g
(5) MgCl ₂ ,2H ₂ O, chlorure de calcium dihydraté de pureté 99%	0,311 g
(6) 1M-HCl, Chlorure d'hydrogène	39 ml
(7) CaCl ₂ , chlorure decalcium de pureté de 99%	0,292 g
(8) Na ₂ SO ₄ , sulfate de sodium de pureté 99%	0,072 g
(9) Tris, trishydroxy-méthyl-amino-méthane de pureté 99%	6,118 g
(10) 1M-HCl	1,5 ml

Le mélange est tamponné au pH normal du plasma humain (pH=7,40) à l'aide de Tris et d'acide chlorhydrique et complété à un litre avec de l'eau déminéralisée.

La solution est ensuite filtrée sur une membrane Millipore de 0,22 µm pour éliminer les éventuelles bactéries avant d'être refroidie jusqu'à 20°C puis conservée à une température entre 5 et 10°C.

La préparation du SBF a été réalisée dans le laboratoire de travaux pratiques de chimie de l'université de Technologie de Belfort –Montbéliard (UTBM).



Figure II.21.Préparation de la solution SBF

VI.1. 2. Protocole expérimental d'immersion dans le SBF

L'idée est de maintenir une surface de contact constante entre le revêtement et le fluide physiologique. En effet, pour que les mesures soient efficaces, il faut maintenir un rapport surface du revêtement (S) / volume de SBF (V) constant. De ce fait, nous avons préparé des échantillons revêtus strictement identiques entre eux, de forme rectangulaire et de dimensions 12*6*2 mm comme le montre la figure II.22.

Plusieurs travaux font référence à des volumes très différents de SBF. Les rapports S/V peuvent aller de 0,005 à 0,5 cm⁻¹ [23] [24]. Le but est d'apporter à l'échantillon les quantités d'ions qu'il recevrait dans le milieu naturel, à savoir des flux constants en calcium et phosphore nécessaires aux réactions de surface.

Deux types de manipulations sont alors possibles, soit utiliser de faibles volumes de SBF, renouvelés régulièrement par changement de la solution, soit utiliser des volumes de fluides plus importants qui, dans ce cas, ne subiront pas de modification de concentration.

Nous avons porté notre choix sur un rapport S/V égal à 0,025 cm⁻¹, ce qui correspond à un volume de 100 ml de SBF. Cette quantité relativement importante permet d'éviter le renouvellement du SBF, ce qui simplifie la manipulation et la rend parfaitement reproductible.

Pour reproduire entièrement le milieu vivant, il faut placer les échantillons dans une étuve à une température de 37°C, la température normale du corps humain.

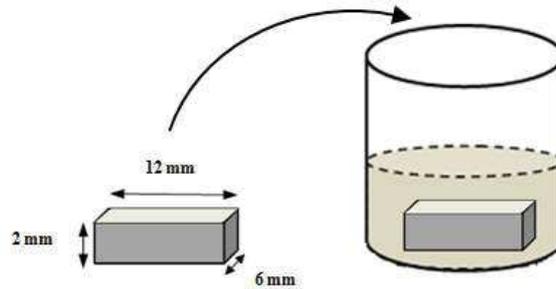


Figure II.22. Disposition de l'échantillon revêtu dans la solution SBF

VI.1.3. Caractérisation de la surface après l'immersion dans le SBF

Les échantillons ont été immergés dans le SBF à 37°C pendant des durées allant de 1h à 28 jours. Après immersion, ils sont rincés à l'eau permutée puis à l'acétone pour bloquer la réaction sur la surface et enfin séchés à l'air. Ils sont par la suite soumis à une caractérisation par diffraction des rayons X et à des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de contrôler et suivre l'évolution des phases présentes au cours du temps d'immersion.

VI.2. Etude *in vivo* chez un lapin

L'implantation a été réalisée chez les lapins au sein du laboratoire d'orthopédie et de traumatologie à l'hôpital Habib Bourguiba à Sfax en présence d'une équipe de chirurgiens dans une salle de chirurgie désinfectée.

VI.2.1. Implantation

La forme et les dimensions des prothèses ont été choisies après plusieurs essais de greffe comme le montre la figure II. 23. Les tiges les mieux adaptées, dont les dimensions sont données la figure, ont été revêtues par des composites d'apatites en suspension à l'aide de la projection par flamme « HVOF ».

Les figures II.24 et II.25 présentent la description des étapes méthodologiques du revêtement des prothèses. Ces dernières sont été ensuite stérilisées par irradiation aux rayons gamma par ^{60}Co (Equinox, Royaume-Uni) (Figure II.26).

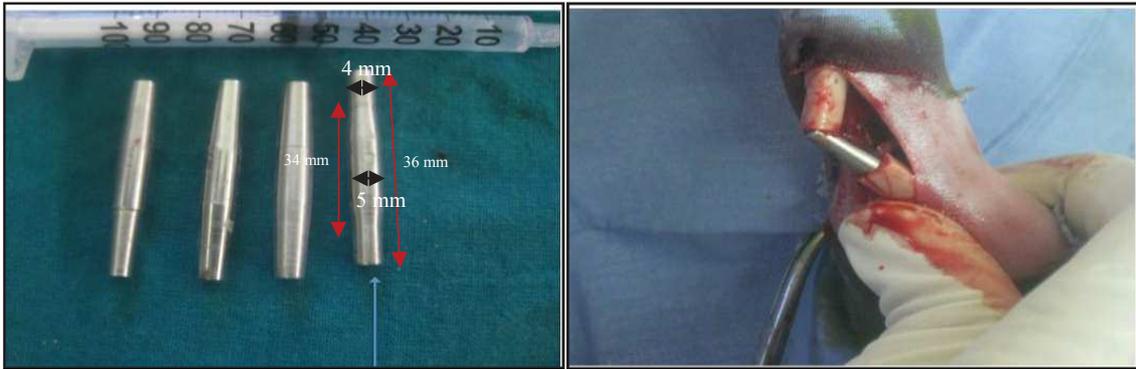


Figure II.23. Choix de la tige la mieux adaptée pour l'implantation

Tableau II. 7. Paramètres choisis de la projection SHVOF des prothèses

Poudre	10%	Al ₂ O ₃ /Fap	Hap/Fap		
Préparation de surface	Sableuse à dépression	3 bars	3 bars		
Paramètres de projection	Diamètre de buse	3 puces	3 puces		
	Distance	165mm	165mm		
	Pression	2,6 bars	2,6 bars		
	Gaz (L/min)	O ₂	25	O ₂	25
		N ₂		N ₂	
		O ₂	270	320	
		CH ₄	135	100	
Débit de liquide	50ml/min	50ml/min			
Paramètres du Robot	Vitesse de rotation plateau	300 tours/min	300 tours/min		
	Largeur	50mm	50mm		
	Hauteur	65mm	65mm		
	Pas de balayage	2,5 mm	2,5 mm		
	Nombre de passes	70 (200µm)	85 (200µm)		

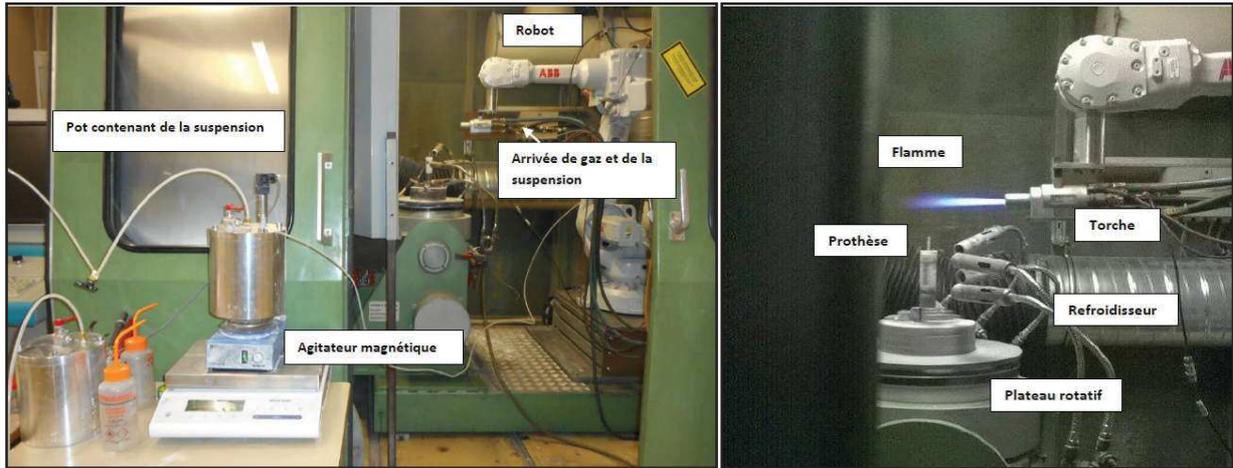
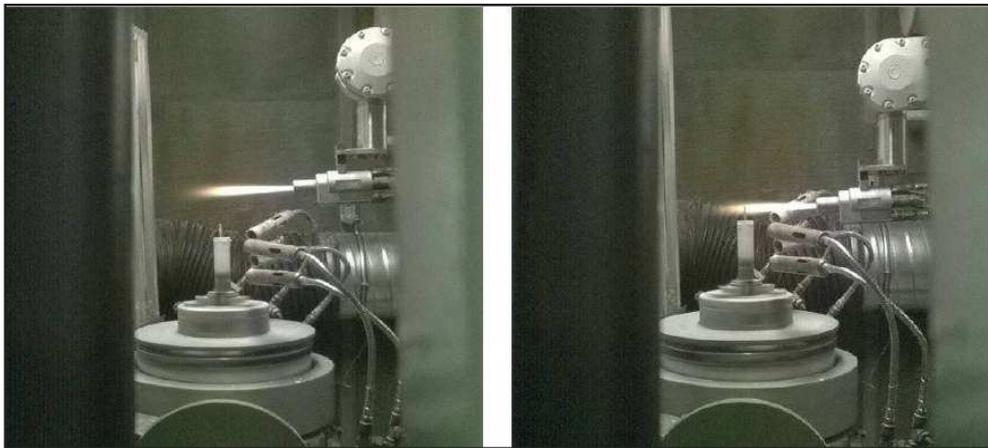


Figure II. 24. Dispositif expérimental de la projection thermique de suspension "HVOF"



Figures II.25. Photos prises en cours de la projection thermique de suspension « HVOF »



Figure II.26. Stérilisation des biomatériaux par exposition aux rayons gamma (^{60}Co)

✓ **Avant l'opération**

Les lapins ont été anesthésiés avec un mélange xylozine / kétamine. Après l'injection, l'animal a été placé les yeux fermés au calme pendant environ 20 minutes. Une anesthésie locale à l'aide de dexylocaine (unicaine, 2%, UNIMED) a été associée.

Chaque lapin a été installé sur la table chirurgicale en décubitus dorsal, ses quatre membres maintenus en extension à l'aide de lacettes fixées à la table. Deux techniques d'implantation ont été utilisées :

- Une première technique (T1) consiste à effectuer une incision interne de la jambe puis une résection d'un segment osseux de 1 cm de longueur. La perte de substance osseuse est alors comblée par l'implant.
- La deuxième technique (T2) consiste à faire un abord antérieur en regard du tendon patellaire, puis une perforation de l'os au niveau de la TTA (Tubérosité Tibiale Antérieure) à l'aide d'un foret de taille adaptée aux dimensions du substitut osseux préformé. La vitesse de rotation utilisée est faible pour éviter un écrasement et un échauffement des travées osseuses. Après un élargissement de cet orifice les substituts osseux ont été insérés dans le trou de forage.

La bonne coaptation de l'implant a été vérifiée puis une suture cutanée a été réalisée au fil non résorbable. Le pansement postopératoire a été fait avec une compresse stérile passée sur les différentes plaies opératoires après application locale de Bétadine gel. Le pansement a été changé trois jours après l'opération. Les plaies ont été nettoyées au sérum physiologique et à la Bétadine gel.

L'examen post-opératoire a permis d'évaluer l'état général de l'animal, de suivre son comportement envers les aliments et envers le manipulateur et d'observer l'animal en mouvement afin d'évaluer sa prise d'appui sur le membre opéré.

Après 28 jours les lapins ont été sacrifiés et les implants extraits. Les échantillons ont été conservés dans une solution à base de formol appelée BB'S puis inclus en résine méthacrylique pour servir aux tests radiologiques et à la confection des coupes histologiques des tissus osseux.

VI.2.2. Caractérisation des implants après sacrifice

VI.2.2.1. Radiographie aux rayons X

La radiographie aux rayons X a été réalisée à l'aide d'un système Faxitron X-ray (Edimex, Angers, France) équipé d'une caméra (5X5 CCD). Le voltage été fixé à 30KV et le courant à 30 mA (Figure II.27).



Figure II. 27. Photo du système Faxitron Model MX-20

VI.2.2.2. Etudes histologiques et histomorphométriques

✓ **Fixation et infiltration**

Après prélèvement les pièces osseuses ont été marquées de façon à distinguer la partie distale et la partie proximale. Elles ont été fixées dans le BB'S pendant 24 heures, transférées ensuite dans des tubes en verre avec bouchon en bakélite vissé, puis déshydratées dans un bain d'acétone d'un volume de 5 ml environ et infiltrées après environ une heure par du MMA (méthyle-méthacrylate) avec agitation constante en vitesse lentedurant 1 heure. Tous les bains ont été réalisés à température ambiante.

✓ **Inclusion et démoulage des blocs**

Le bain (formé la veille) est ensuite transvasé dans un godet en plastique (Peel-A-Way) ou la polymérisation va s'effectuer progressivement à 4°C. Au préalable la pièce est déposée sur un petit fragment de mousse polyester et recouverte du mélange d'inclusion de façon à former un ménisque. Le prélèvement est identifié avec une étiquette portant la

référence de la pièce. Le godet est ensuite bouché et deux plaques de verre sont posées sur le bouchon ; l'ensemble permet de créer une atmosphère anaérobie nécessaire à la polymérisation. Les godets sont enfin placés dans un réfrigérateur et de l'eau est mise dans le plateau jusqu'à mi-hauteur du godet ce qui permet de limiter le pic thermique au cours de la polymérisation. Après 24 h les blocs peuvent être démoulés et coupés.

✓ **Coupe des blocs**

Une fois les pièces osseuses incluses, des coupes ont été réalisées au niveau de la zone d'intérêt (plan de coupe sagittal). Soit des coupes « épaisses » d'environ 70 μm qui permettent l'observation en lumière polarisée des fibres organisées de collagène, soit des coupes « fines » de 6 à 10 μm pour des colorations biochimiques spécifiques. L'autre partie du bloc de résine contenant la zone d'intérêt est polie et métallisée pour observation en microscopie électronique. Les coupes ont été récupérées dans l'eau à l'aide d'une bande de papier humide, bande de la largeur de la coupe. Les lames sont ensuite serrées à l'aide de pinces en bois pour éviter le phénomène de plissement. Cette procédure a été décrite par Chappard et coll. [25].

✓ **Colorations**

La technique trichrome de Goldner a été utilisée. Cette technique permet de distinguer le tissu ostéoïde du tissu minéralisé.

La première étape consiste à incuber les coupes pendant 1 heure dans l'acide picrique saturé puis à rincer abondamment dans l'eau distillée. La coloration s'effectue avec l'Hemalum de Meyer pendant 15 min puis la différenciation dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1N (3,6%) jusqu'à ce que l'os devienne rose pâle. Un rinçage à l'eau courante et un virage de l'Hemalum de Meyer au bleu dans le carbonate de lithium permettant ainsi donner aux noyaux de la coupe une teinte bleuâtre.

L'étape suivante consiste à placer la coupe pendant 20 min dans une solution de Fushine Ponceau. Après un rinçage à l'eau acétifiée les coupes sont placées pendant 6 min dans l'acide phospho-molybdique-Orange G pour décolorer partiellement les tissus osseux rouges. Ensuite les coupes sont égouttées sans rinçage puis placées pendant 15 min dans le fast green FCF 0.1% pour la coloration. Après un rinçage 3 fois dans l'eau acétifiée, une déshydratation dans 3 bains de 2-propanol puis 2 bains de méthylcyclohexane est réalisé.

La troisième étape utilise une technique de coloration au bleu de toluidine borax éosine. Le processus de cette coloration est comme suit:

- Coloration pendant 15 dans le bleu de toluidine borax.
 - Rinçage à l'eau.
 - Coloration pendant 10 min à l'éosine 1%.
 - Rinçage à l'eau.
 - Déshydratation dans 3 bains de 3- propanol et 2 bains de métyhlcyclohexane.
 - Montage au Néontallen
- ✓ **Exploration histomorphométrique des pièces osseuses :**

L'histomorphométrie est la méthode permettant la compréhension de la physiologie et de la physiopathologie du remodelage osseux. C'est une méthode quantitative qui permet d'évaluer à la fois l'activité cellulaire et tissulaire *in vivo*. Les échantillons d'os prélevés chez les lapins ont été étudiés sans préalable après inclusion dans une résine méthacrylique.

Références

- [1] **L. Pawlowski**. "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings". New York, 1995.
- [2] **C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider**. "Quo vadis thermal spraying. Thermal Spray: New Surfaces for a New Millennium". P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs. Ed., 2001, Pub. ASM international, Materials Park, OH-USA, pp. 1-32.
- [3] **R. W. Smith**. "Plasma spray processing, the state of the art and future from a surface to a materials processing technology". Switzerland: Plasma-Technik-Symposium Lucerne, 1991, Vol. 1, pp. 17-38.
- [4] **P. Fauchais, M. Vardelle**. "Plasma spraying: present and future". Pure and Applied Chemistry, 1994, Vol. 66, pp. 1247-1258.
- [5] **E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. Boulos**. "Suspension plasma spraying for hydroxyapatite powder preparation by RF plasma". IEEE Transactions on Plasma Science, 1997, Vol. 25, pp. 1066-1072.
- [6] **E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. Boulos**. "The suspension plasma spraying of bioceramics by induction plasma". JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 1997, Vol. 49, pp. 58-62.
- [7] **R. Hui, Z. Wang, O. Kesler, L. Rose, J. Jankovic, S. Yick, R. Maric, D. Ghosh**. "Thermal plasma spraying for SOFC: Applications, potential advantages, and challenges". Journal of Power Sources, 2007, Vol. 170, pp. 308-323.
- [8] **D. Kesler, O. Waldbilligand**. "Characterization of metal-supported axial injection plasma sprayed solid oxide fuel cells with aqueous suspension plasma sprayed electrolyte layers". Journal of Power Sources, 2009, Vol. 191, pp. 320-329.
- [9] **A. Lasalle**. "Les céramiques venues du froid: Formulation, congélation et structuration par ice-templating". Lyon. Juin 2011.
- [10] **J. Wiley**. "Principes of Ceramics processing, second edition". REED, J.S. 1995, p. 658.
- [11] **C.A. Jouenne**. "Traité de céramiques et matériaux minéraux". Septima. Paris 2001, pp. 657.
- [12] **M.J. Wilson**. "Infrared methods. A Handbook of determinative methods in clay mineralogy". J.D, Russel. New York, 1987, pp. 133-172.

- [13] **J.R. Ferraro**. "The Sadtler Infrared Spectra Handbook of minerals and clays". London: saddler/heyden, 1982, pp. 260.
- [14] **M. Avram, G.H. Maatesc**. "Spectroscopie Infra-rouge". Paris: Dunod, 1970, pp. 180.
- [15] **G.A. Every**. "Determination of the elastic constants of anisotropic solids". Nondestructive Testing and Evaluation International, 1994, Vol. 27, pp. 3-10.
- [16] **W. Every A.G. Sachse**. "Determination of the elastic constants of anisotropic solids from acoustic-wave group-velocity measurements". Phys. Rev. B., 1990, Vol. 42, pp. 8196-8205.
- [17] **D. Dieulesaint. E. Royer**. "Ondes élastiques dans les solides". Paris: Masson, 1974, pp. 375.
- [18] **Y.C. Yang, E. Chang**. "Influence of residual stress on bonding strength and fracture of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrate". Biomaterials, 2001, Vol. 22, pp. 1827-1836.
- [19] **L. Carpentier**. "Caractérisation micro-mécanique de matériaux composites anisotropes par indentation instrumentée". Thèse 1994.
- [20] **X. Xu, S. Xu, L. Jin, E Song**. "Characteristic analysis of Ostuthreshold and its application". Pattern Recognition letters, mai 2011, Vol. 32, pp. 956-961.
- [21] **T. Kokubo, H. Kushitani, C. Ohtsuki, K. Sakka, T. Yamamuro**. "Effects of ions dissolved from bioactive glass-ceramics on surface apatite formation". J. Mater. Sci. Mater. Med., 1992, Vol. 3, pp. 1-3.
- [22] **T. Kokubo, H. Kushitani, C. Ohtsuki, K. Sakka, T. Yamamuro**. "Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with simulated body fluid". 1992, Vol. 3, pp. 78-83.
- [23] **E. Dietrich**. "Synthèse et études physico-chimiques de verres bioactifs denses et poreux. Applications en tant que biomatériaux en sites osseux". Université de Renne, Thèse 2008.
- [24] **M. Bohner, J. Lemaitre**. "Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?". Biomaterials, 2009, Vol. 30, pp. 2175–2179.
- [25] **D. Chappard, JF. Rossi, R. Bataille, C. Alexandre**. "Histopathology of lytic bone lesions in multiple myeloma and other B cell malignancies". J. Exp. Clin. Cancer. Res., 1991, Vol. 10, pp. 277-281.

CHAPITRE III :

SYNTHÈSE ET

CARACTÉRISATION DES

MATÉRIAUX

I. Introduction

Dans ce chapitre nous traitons d'une part la synthèse et la caractérisation de la poudre de fluoroapatite et d'autre part de la préparation de composites Fap-Alumine et Fap-Hap chimiquement en vue de leur utilisation pour la réalisation de dépôts par projection thermique.

II. Synthèse et caractérisation de la fluoroapatite

II.1. Synthèse

La fluoroapatite (Fap) utilisée dans le cadre de ces travaux a été synthétisée par voie humide [1] [2] au sein du laboratoire « Chimie Industrielle » de l'ENIS (Figure. III.1).

Tout d'abord nous avons préparé séparément deux solutions A et B de la façon suivante :

Solution A : Dans un ballon de 2 l on dissout du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 750 ml d'eau distillée préalablement dégazée afin de la débarrasser du gaz carbonique dissout.

Solution B : Dans un ballon de 2 l on introduit successivement du di-ammonium hydrogénophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et du fluorure d'ammonium (NH_4F) dans 750ml d'eau distillée dégazée.

La solution A est ajoutée goutte à goutte, à l'aide d'une pompe péristaltique, à la solution B. Le schéma réactionnel de la synthèse est le suivant (1):



Au cours de la synthèse le pH du milieu réactionnel est contrôlé à des intervalles du temps réguliers et chaque fois que nécessaire des corrections sont opérées par ajout d'une quantité convenable d'ammoniaque jusqu'à ce que le pH soit compris entre 8 et 9. Le précipité obtenu est filtré à chaud, lavé avec de l'eau chaude et séché à l'étuve à 70°C pendant 12 heures.

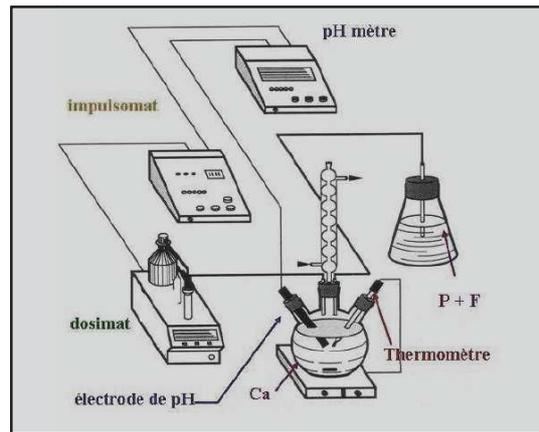


Figure III.1. Montage utilisé pour la synthèse de la Fap par précipitation à pH constant : schéma d'après Demanti [3]

II.2. Analyse granulométrique:

Les distributions granulométriques de la poudre de fluoroapatite synthétisée avant et après tamisage $\leq 63\mu\text{m}$ sont obtenues par granulométrie laser « Mastersizer S » (par Voie humide) et sont présentées sur la figure III. 2

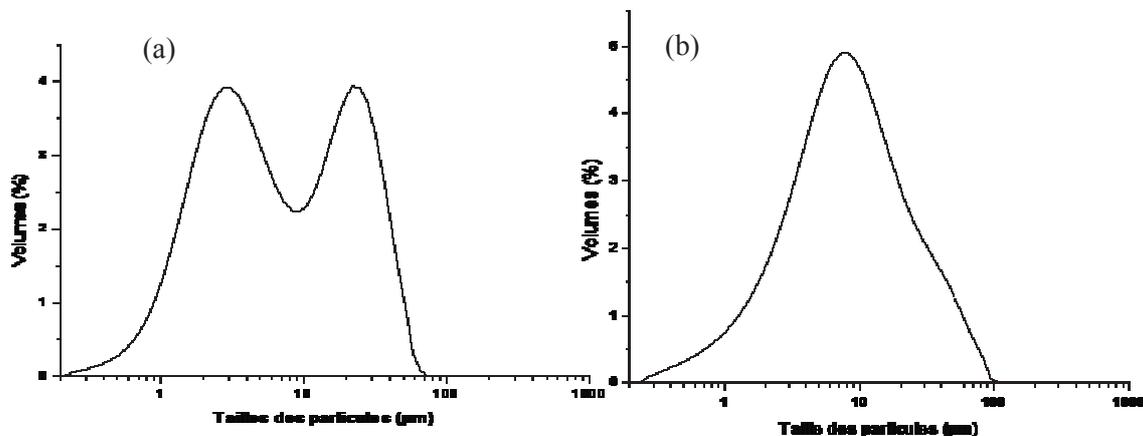


Figure III.2. Répartition granulométrique de la poudre de fluoroapatite synthétisée : (a) : avant tamisage ; (b) : après tamisage

Avant tamisage (figure III.2-(a)) la distribution granulométrique est bimodale et comprise entre 0,5 et 80 μm , avec un diamètre moyen de particules : $d_{0.5}$ (moyen) de 6,47 μm et une surface spécifique de 1,66 m^2/g . La poudre deFap tamisée ($\leq 63\mu\text{m}$) présente une distribution granulométrique monomodale comprise entre 0,3 et 80 μm , un diamètre moyen de particules : $d_{0.5}$ (moyen) de 8,7 μm et une surface spécifique de 1,36 m^2/g (Figure.III.2-(b)).

II.3. Observations au microscope « MEB »

Les observations au microscope électronique à balayage permettent de visualiser la morphologie des grains (figure III.3) qui apparaissent constitués de fines particules agglomérées. Le diamètre de ces agglomérats est compris entre 5 μm et 100 μm .

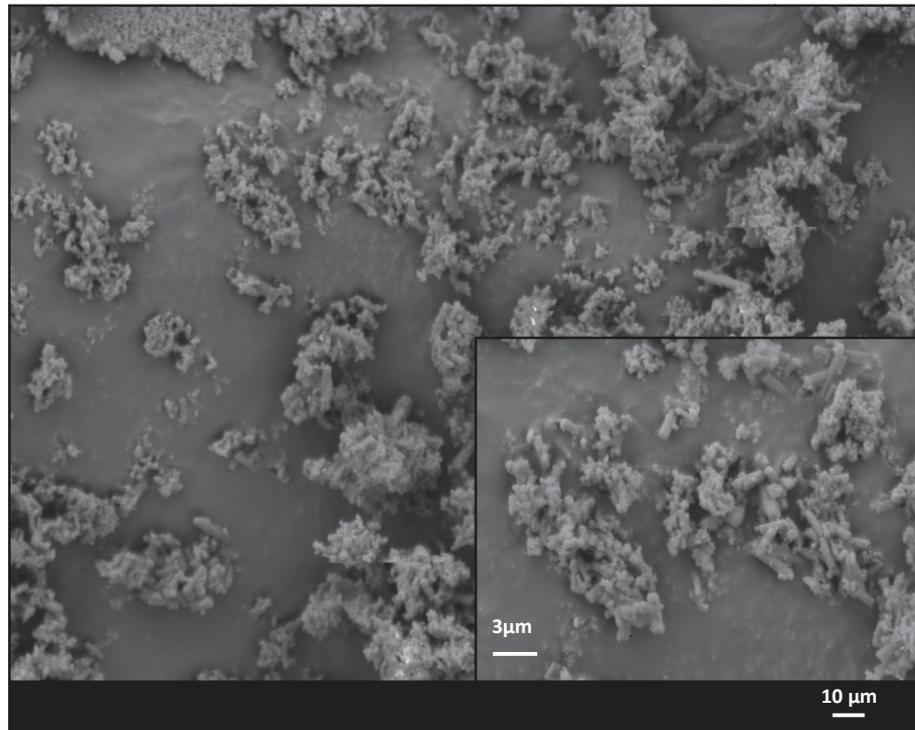


Figure III.3. Images MEB des particules de la poudre de fluoroapatite

II.4. Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de Fap calcinée à 500°C pendant une heure est présenté sur la figure III.4. L'analyse de la position des raies à l'aide des fichiers ICDD indique la présence de Fap (01-071-0880) et de traces de CaO (JCPDS fiche 74-1226). La chaux est probablement produite par une réaction entre H_2O et CaF_2 , composé présent en tant que impureté de synthèse, selon l'équation suivante [4] (2):



Il est à remarquer que la fluorine (CaF_2) n'a pas été détectée par les rayons X, mais ceci n'infirme pas sa présence. En effet, il est bien connu que la diffraction X est inapte à détecter la présence d'impuretés en très faible quantité ou ayant une faible cristallinité [5]. Par ailleurs l'obtention d'une apatite stœchiométrique est très difficile, avec la possibilité de formation,

lors de la synthèse, de composés secondaires tels que la fluorine (CaF_2) ou la chaux (CaO) [6]. La présence de CaO a été confirmée par un test à la phénolphtaléine [7].

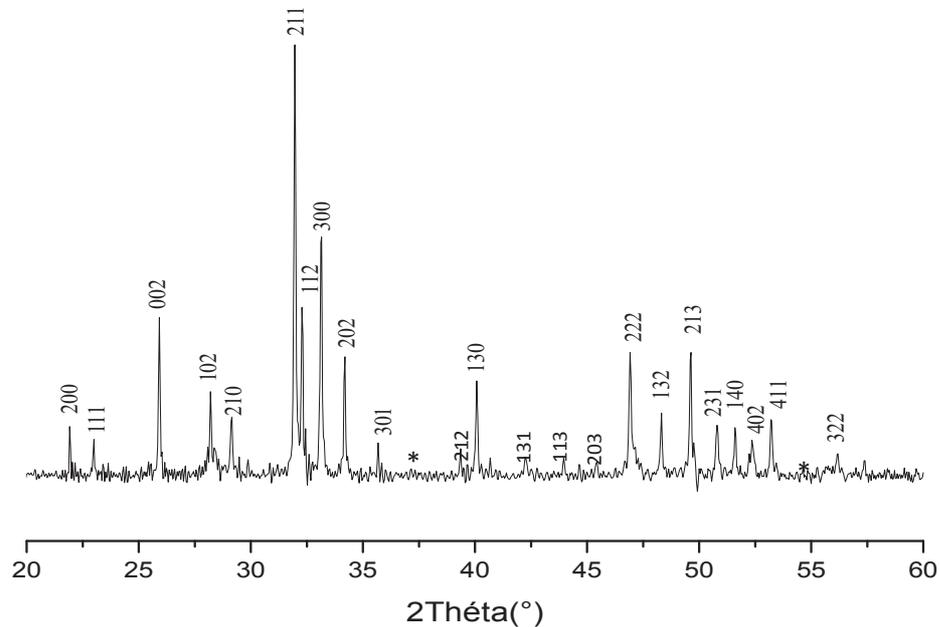


Figure III.4. Diagramme de diffraction des rayons X de la Fap synthétisée: *: CaO

II.5. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectroscopie infra-rouge de la Fap synthétisée dans le domaine spectral 4000 et 400 cm^{-1} a permis d'identifier les différentes liaisons chimiques des groupements phosphate et hydroxyle dans ce matériau (Figure III.5):

- Les bandes $468, 569, 596,$ et $950-1100 \text{ cm}^{-1}$ sont relatives aux groupements phosphate PO_4^{3-} [8].
- Les bandes 1665 et 3185 cm^{-1} correspondent à la molécule d'eau adsorbée.
- Les bandes 873 et 1389 cm^{-1} sont attribuées aux groupements HPO_4^{2-} et CO_3^{2-} , présents dans la poudre comme impuretés [9] [10].

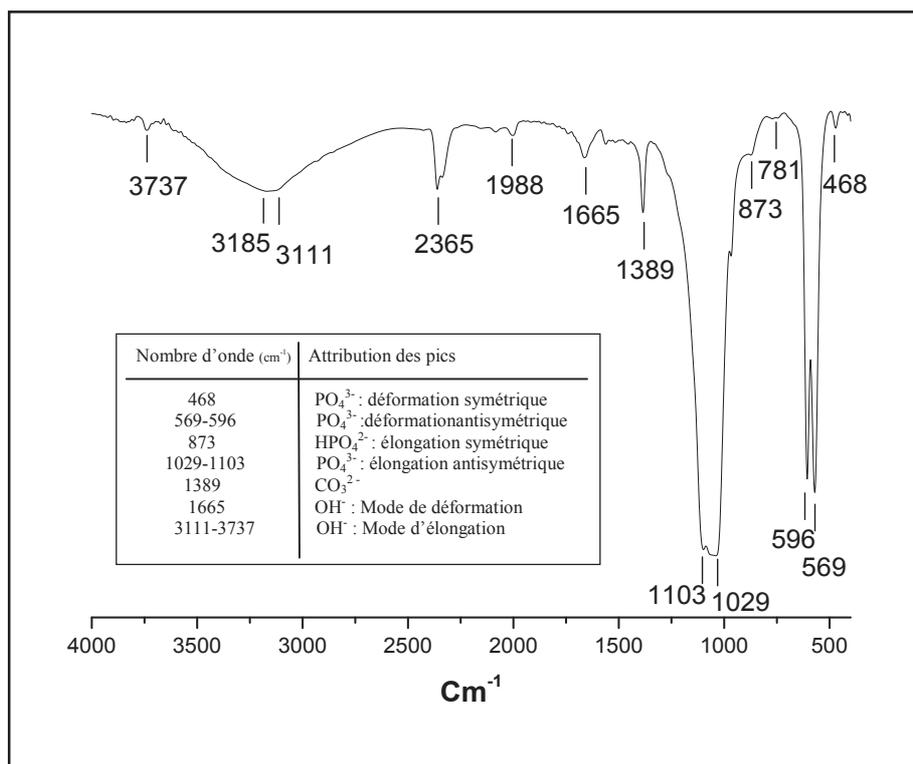


Figure III.5. Spectre FTIR de Fap synthétisée

II.6. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE SOLIDE DU ^{31}P

Le spectre RMN de solide du ^{31}P de la poudre de Fap synthétisée est présenté sur la figure III.6. L'analyse montre un pic vers 2,81 ppm, ce qui implique l'existence d'un seul environnement tétra-hydrique autour du noyau du phosphore dans la fluoroapatite.

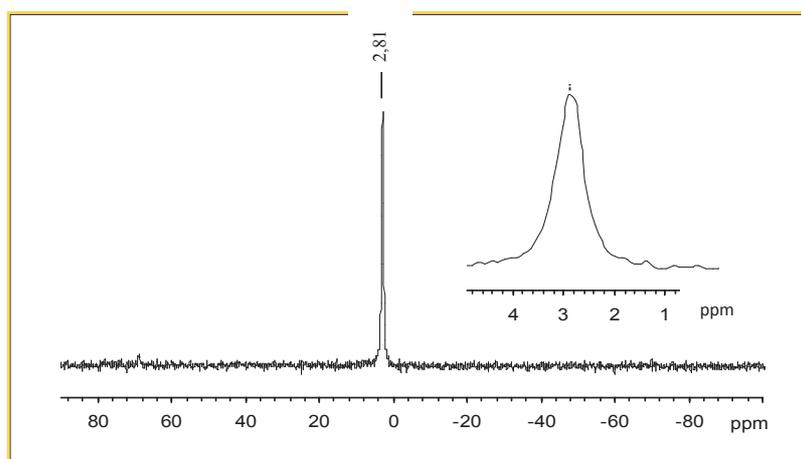


Figure III.6. Spectre RMN de solide du ^{31}P de Fap synthétisée

II.7. ANALYSE THERMIQUE (ATD ET ATG)

L'évolution thermique d'une poudre préalablement calcinée à 500°C pendant une heure et traitée jusqu'à 1400°C est présentée sur la figure III.7. Sur la courbe ATG nous remarquons la présence de deux pertes de masse. La première, de l'ordre de 0,4%, se produisant entre l'ambiante et 200°C, est relative au départ de l'eau adsorbée. La deuxième, ayant lieu entre 250 et 850°C, correspond à la décomposition des ions nitrates et des ions HPO_4^{2-} non éliminés lors du lavage de la poudre et pendant la calcination à 500°C ; la perte de masse correspondante est de l'ordre de 0,5%. La courbe ATD comporte quant à elle deux pics endothermiques ; le premier se situe vers 205°C et correspond au départ d'eau d'hydratation ; le second apparaît à 1200°C et pourrait correspondre à la formation d'une phase liquide. Cette hypothèse est corroborée par l'aspect brillant de l'échantillon après refroidissement et son adhérence à la nacelle. Comme le point de fusion de la fluorapatite est très élevé (1640°C), cette phase liquide résulterait soit de la fusion d'un composé présent dans la poudre en tant qu'impureté soit d'un eutectique entre la fluorapatite et un autre composé. Effectivement, le diagramme binaire fluorine-phosphate tricalcique présente un eutectique entre CaF_2 et la fluorapatite à $1210 \pm 5^\circ\text{C}$ (Figure III. 8) [11]. Un tel eutectique peut se former si on suppose que la fluorine est présente dans la poudre comme sous-produit de la réaction de synthèse. De fait la fluorine est transparente au rayonnement infrarouge et son non détection par les rayons X serait liée à sa faible quantité. Il est à noter que la décomposition des ions NO_3^- et HPO_4^{2-} ne s'accompagne pas d'un effet thermique suffisant pour être détecté par ATD [11].

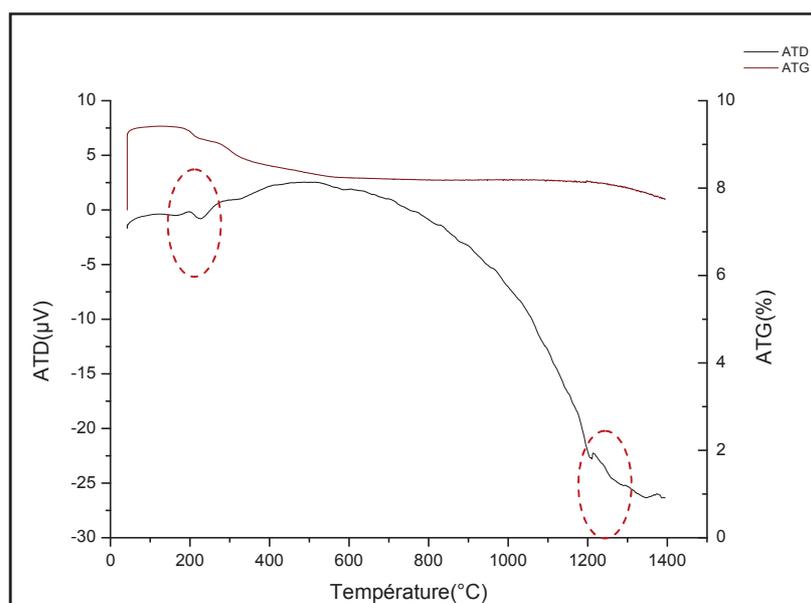


Figure III.7. Courbes ATD (a) et ATG (b) de la Fap synthétisée

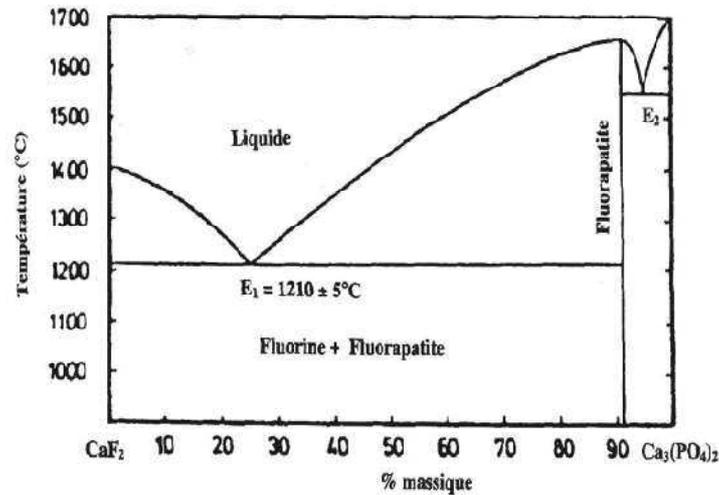


Figure III.8. Diagramme binaire fluorine-phosphate tricalcique [11]

III. Caractérisation de l'alumine

III.1. Description de la poudre d'alumine

L'efficacité du procédé de projection thermique et les caractéristiques du dépôt obtenu sont influencées par les propriétés physiques de la poudre injectée dans la torche, ainsi que par sa morphologie et sa distribution granulométrique (Figure III.9). En outre le choix de la méthode de projection (APS ou SHVOF) implique aussi une adaptation de ces caractéristiques.

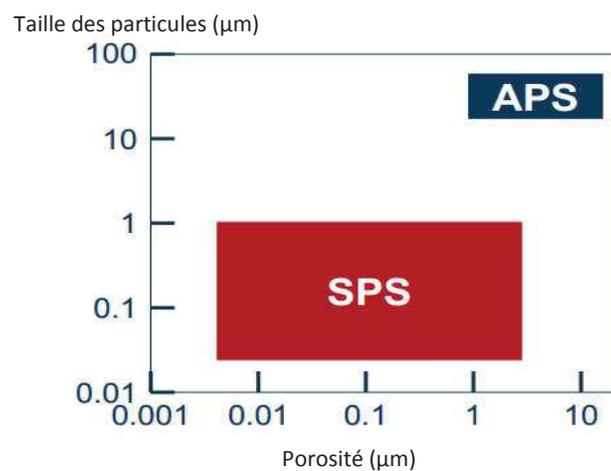


Figure III.9. Répartition granulométrique de la poudre d'alumine selon la méthode de projection thermique

Deux types d'alumine ont été étudiés dans le cadre de ces travaux : la première (A) est une poudre commercialisée par l'entreprise «Medicoat» sous la référence Medipure 13/8-285, de pureté ≥ 98.9 % et de granulométrie comprise entre 22 et 45 μm . Cette alumine sera projetée par la méthode « APS ».

La deuxième (S) est une poudre fabriquée par l'entreprise « Saint-Gobain » sous la référence E-266, de pureté ≥ 99 % et de granulométrie comprise entre 0,8 et 7 μm . Cette alumine sera utilisée pour la projection thermique d'une suspension par HVOF.

III.2. Analyse granulométrique:

Les deux lots de poudres ont été analysés par granulométrie laser « Mastersizer S », par voie humide.

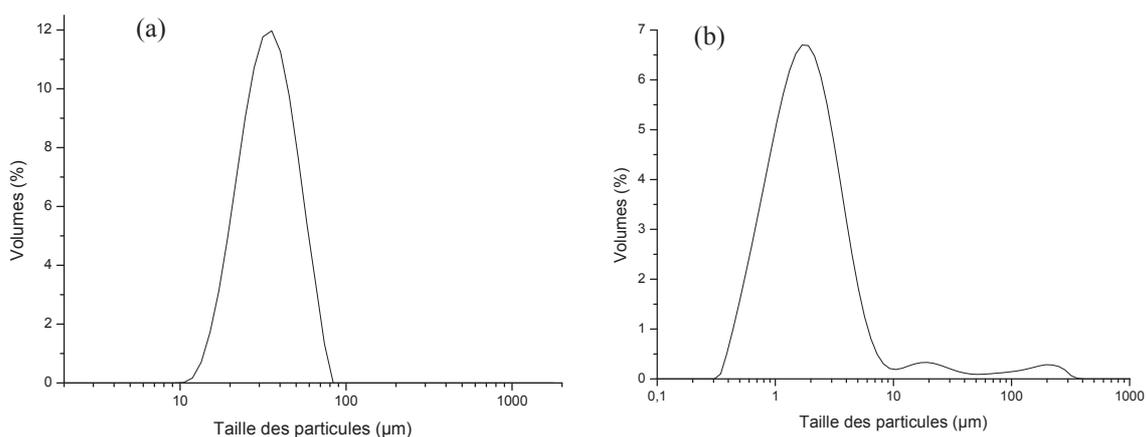


Figure III.10. Répartition granulométrique des poudres d'alumine (a) : "A" et (b) : "S"

Dans la figure III.10-(a) nous distinguons la présence d'une seule population dans la poudre d'alumine (A); elle présente des particules d'un diamètre moyen de 41 μm . Le diamètre médian (D_{50}), qui correspond au calibre de particule pour lequel 50% des particules de l'échantillon ont une taille inférieure et 50% ont une taille supérieure, est de 34 μm . Une telle répartition est bien adaptée à la projection APS.

L'alumine (S) (figure III.10-(b)) présente une distribution granulométrique comprise entre 0,3 et 8 μm avec un $d_{0.5}$ (moyen) de 1,9 μm . Nous observons la présence d'une faible quantité (en volume) de grosses particules, correspondant probablement à des agglomérats résiduels, mais ceci n'empêche pas que cette poudre soit utilisée pour la préparation d'une suspension.

III.2. Observation microscopique

La morphologie des grains de la poudre d'alumine « A » observée par microscopie électronique à balayage (MEB) est présentée dans la figure III.11. Les particules apparaissent de formes irrégulières.

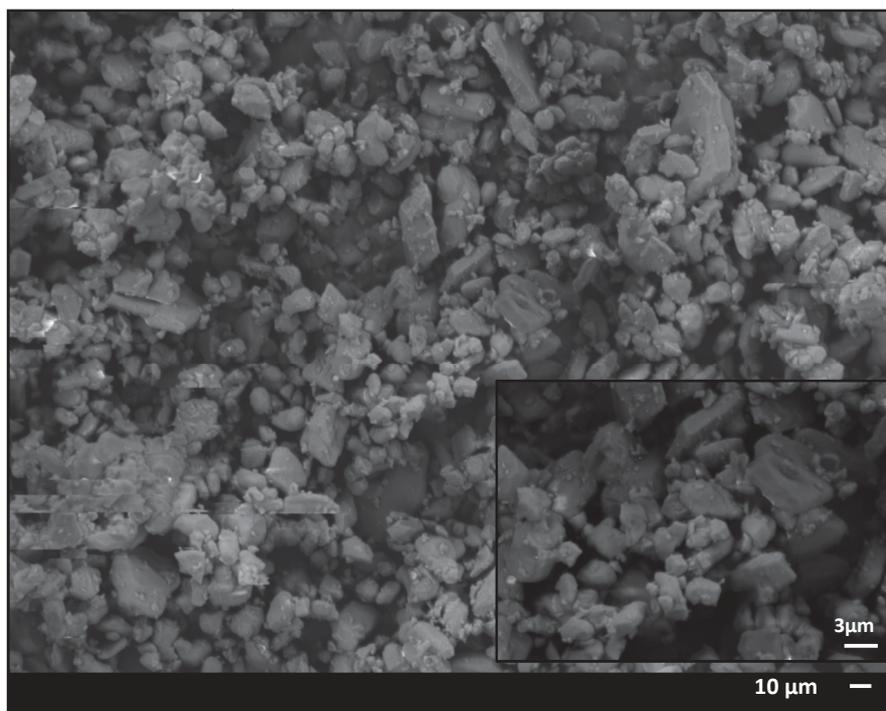


Figure III.11. Observation microscopique de la poudre d'alumine « A »

III.3. DIFFRACTION DES RAYONS X

Le diffractogramme de la poudre d'alumine « A », présenté sur la figure III.12, indique la présence d'une seule phase minéralogique correspondant à l'alumine α (ICDD 00-042-1468).

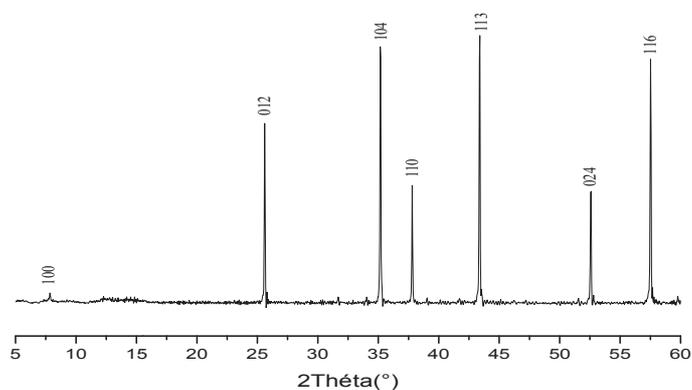


Figure III.12. Diffractogramme des RX de la poudre d'alumine « A »

III.4. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectroscopie infra-rouge de la poudre d'alumine « A » (figure III.13) montre la présence des bandes caractéristiques de l'aluminium octaédrique AlO_6 de l'alumine α . La bande d'absorption située vers 412 cm^{-1} correspond à la liaison Al-O en mode de déformation tandis que les bandes d'absorption situées à 449, 559, 596, 643, 688 et 781 cm^{-1} sont relatives à la liaison Al-O en mode d'élongation [12] [13].

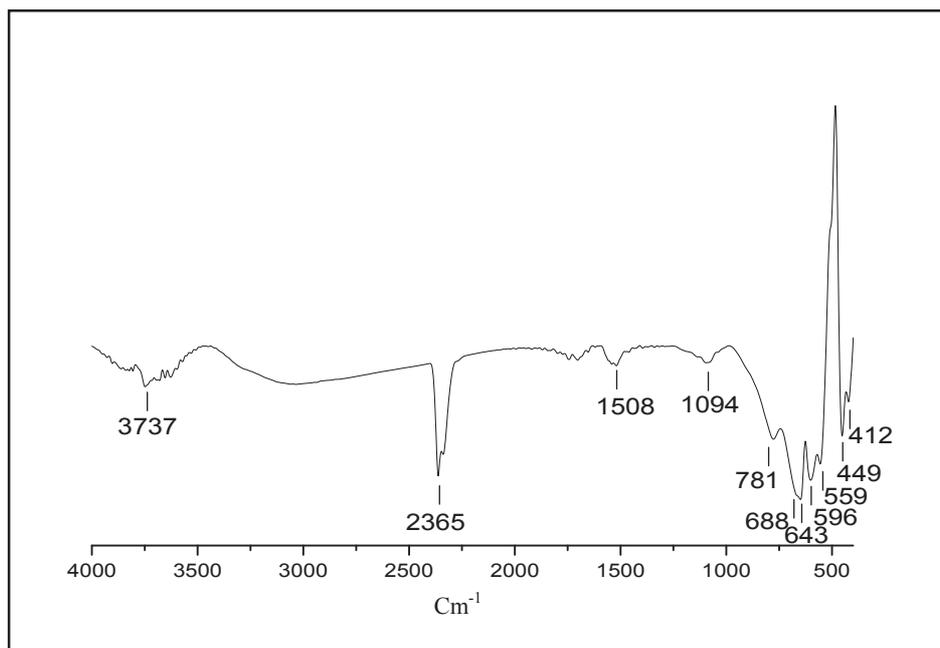


Figure III.13. Spectre IR de la poudre d'alumine « A »

III.5. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE SOLIDE DU ^{27}Al

Le spectre RMN de solide de ^{27}Al dans la poudre « A » est présenté sur la figure III.14. Sur cette figure trois pics peuvent être distingués : les deux premiers situés vers 8,43 et 14,42 ppm, sont relatifs à l'aluminium en coordination octaédrique ; le troisième, situé vers 39,6 ppm, correspond à l'aluminium en coordination pentaédrique.

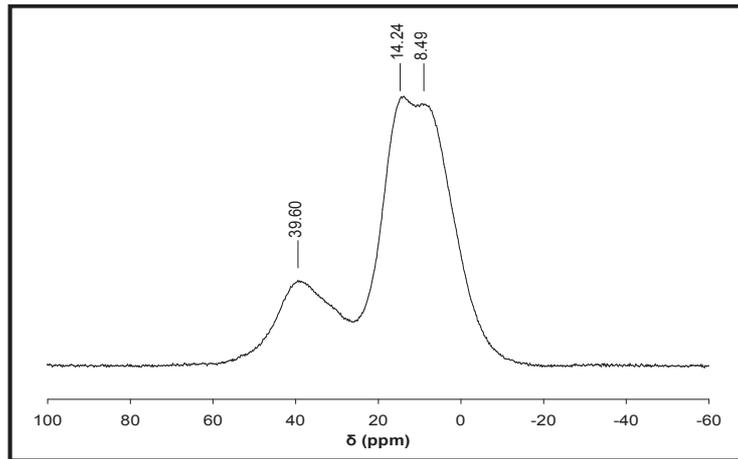


Figure III.14. Spectre RMN de solide de ^{27}Al dans la poudre « A »

III.6. Analyse thermique (ATD et ATG) de la poudre A

Sur les courbes de la figure III.15 nous remarquons la présence d'un seul pic endothermique vers 230 °C accompagné par une perte de masse relative au départ de l'eau adsorbée (de l'ordre de 0,4%).

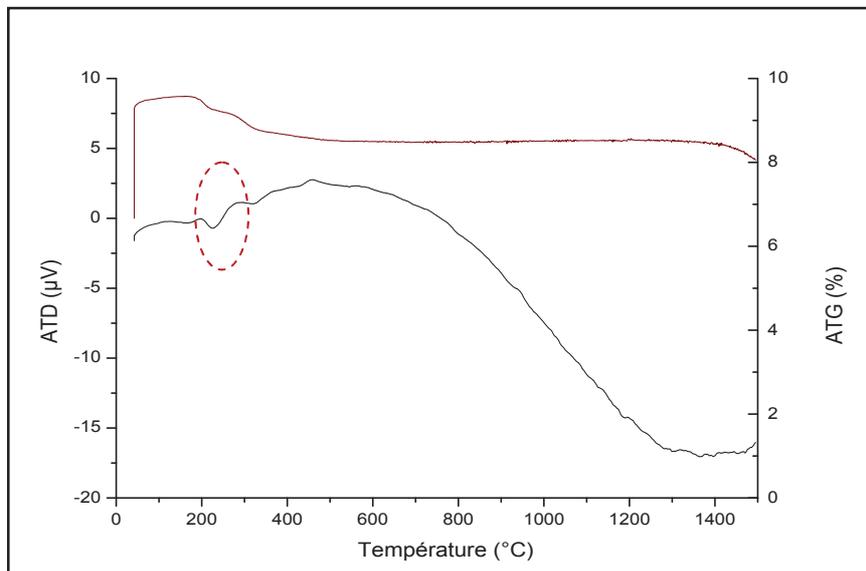


Figure III.15. Analyse thermique ATD (a) et ATG (b) de la poudre d'alumine « A »

IV. Synthèse et caractérisation des composites (Alumine-Fap)

L'alumine a été choisie comme matrice pour ses performances mécaniques. La fluoroapatite, qui constitue la phase additionnelle, est utilisée dans le but d'améliorer la bio-

activité du matériau. Plusieurs mélanges d'alumine et de fluoroapatite avec des pourcentages en fluoroapatite de 6,68% ; 13,26 ; 19,89 % et 26,52 % correspondant à des teneurs en fluor de 0,25 % ; 0,5% ; 0,75% et 1% dans le composite ont été élaborés comme décrit dans le chapitre II et étudiés dans le but de mettre en valeur l'influence de la fluoroapatite sur le comportement mécanique, physico-chimique et biologique du composite après la projection thermique.

IV.1. Diffraction des rayons X du composite alumine-fluoroapatite:

Les diagrammes de diffraction des rayons X des composites alumine-Fap présentés dans la figure III.16 mettent en évidence des raies bien définies caractéristiques des phases minéralogiques de l'alumine α et de la fluoroapatite. Des phases étrangères, à savoir la fluorine (Fn) et la chaux CaO (*) sont aussi détectées. Les intensités des pics correspondant à ces impuretés augmentent naturellement en fonction de l'augmentation du pourcentage en Fap.

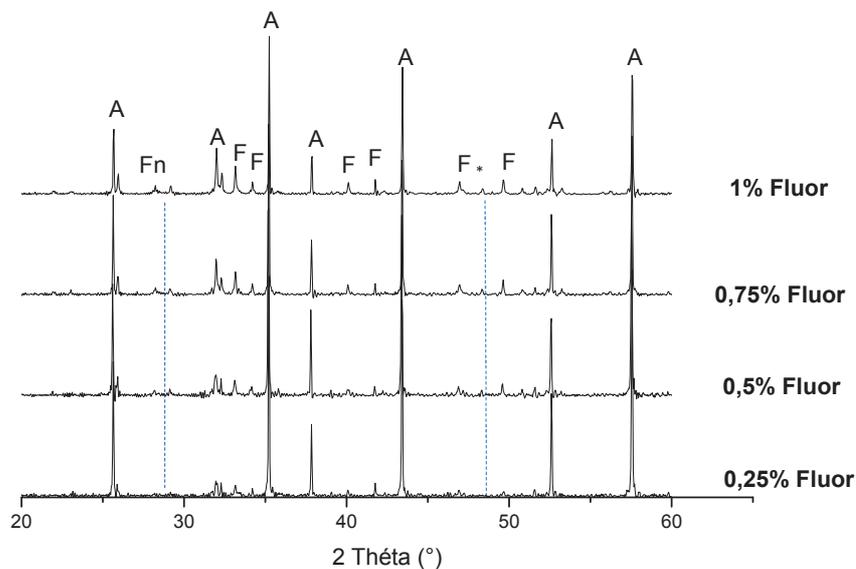


Figure III.16. Diffractogramme des composites (Alumine-Fap) : A : Alumine α ; F: Fluoroapatite; Fn: Fluorine; *: CaO

IV.2. Observation microscopique MEB des composites alumine-Fap

Les observations au microscope électronique à balayage des poudres de composites Al_2O_3 -Fap sont présentées dans la figure III.17. Les particules de fluoroapatite sont dispersées dans la matrice d'alumine sous forme d'agglomérats. Les vues au même grandissement pour tous les composites Al_2O_3 -Fap mettent en évidence la morphologie

irrégulière des particules. Naturellement, les agglomérats de Fap dans les composites ayant des teneurs en fluor élevées sont plus nombreux.

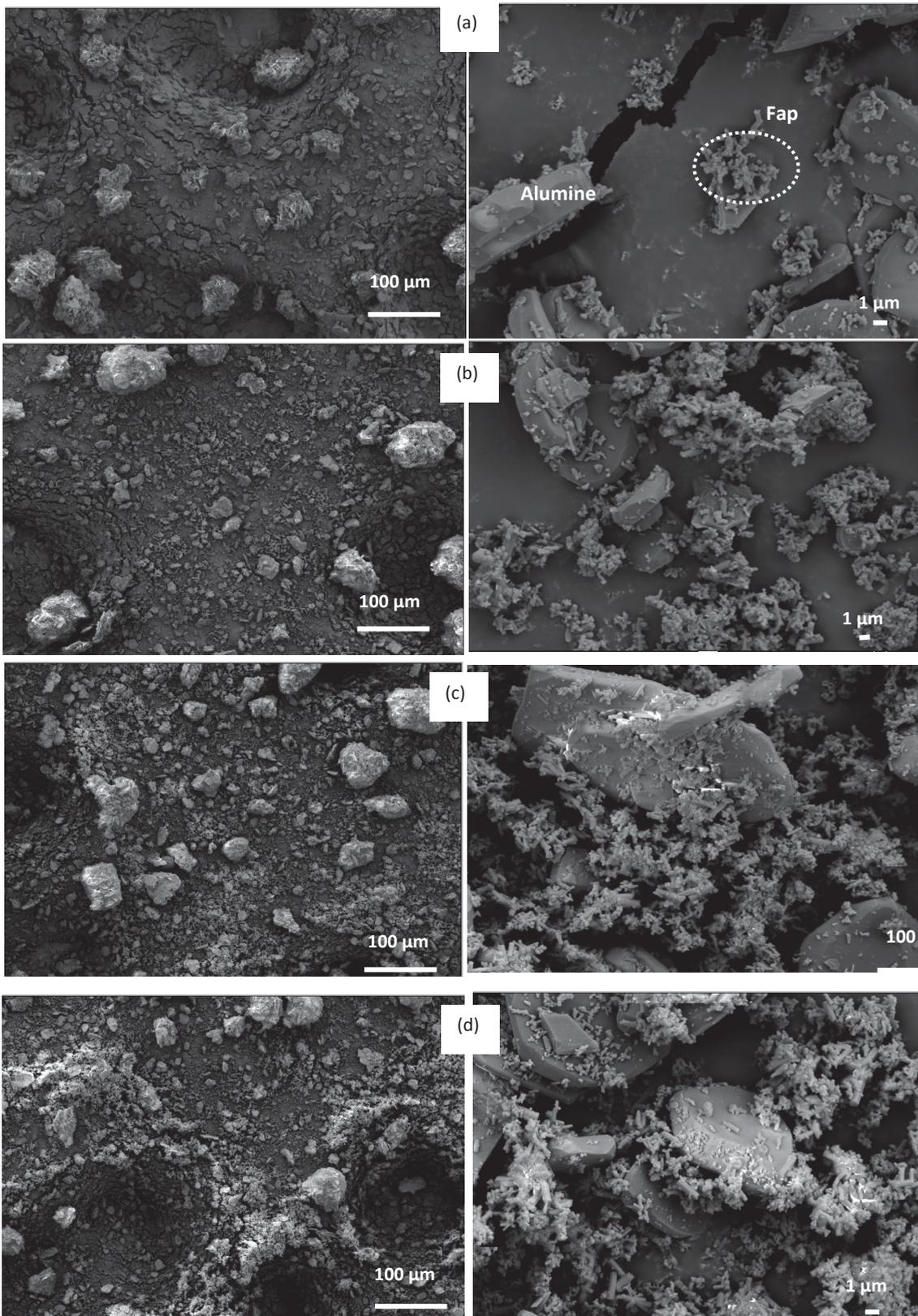


Figure III.17. Images MEB des particules de composites Alumine-Fap avec différents pourcentages en fluor (a : 0,25 % F; b: 0,5 % F; c: 0,75 % F et d: 1 % F)

IV.3. Analyse thermique des composites: alumine-fluoroapatite:

L'analyse thermique par ATD/ATG des composites a été réalisée dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 1500°C (Figure III.18). Quelle que soit la teneur en fluor, la courbe ATG montre la présence d'une perte de masse se produisant entre l'ambiante et 250°C ; cette perte relative au départ de l'eau adsorbée est de l'ordre de 0,5% pour toutes les teneurs en fluor.

La courbe ATD comporte deux pics endothermiques : le premier se situe vers 220°C et correspond au départ de l'eau d'hydratation ; le second, qui apparaît à 1350°C, est dû soit à la formation d'une phase liquide, déjà évoquée dans le cas de la Fap pure, soit à la formation d'aluminates de calcium, suite à une réaction entre l'alumine et la fluoroapatite, qui a lieu à des températures comprises entre 1200 et 1400 °C [14] [15].

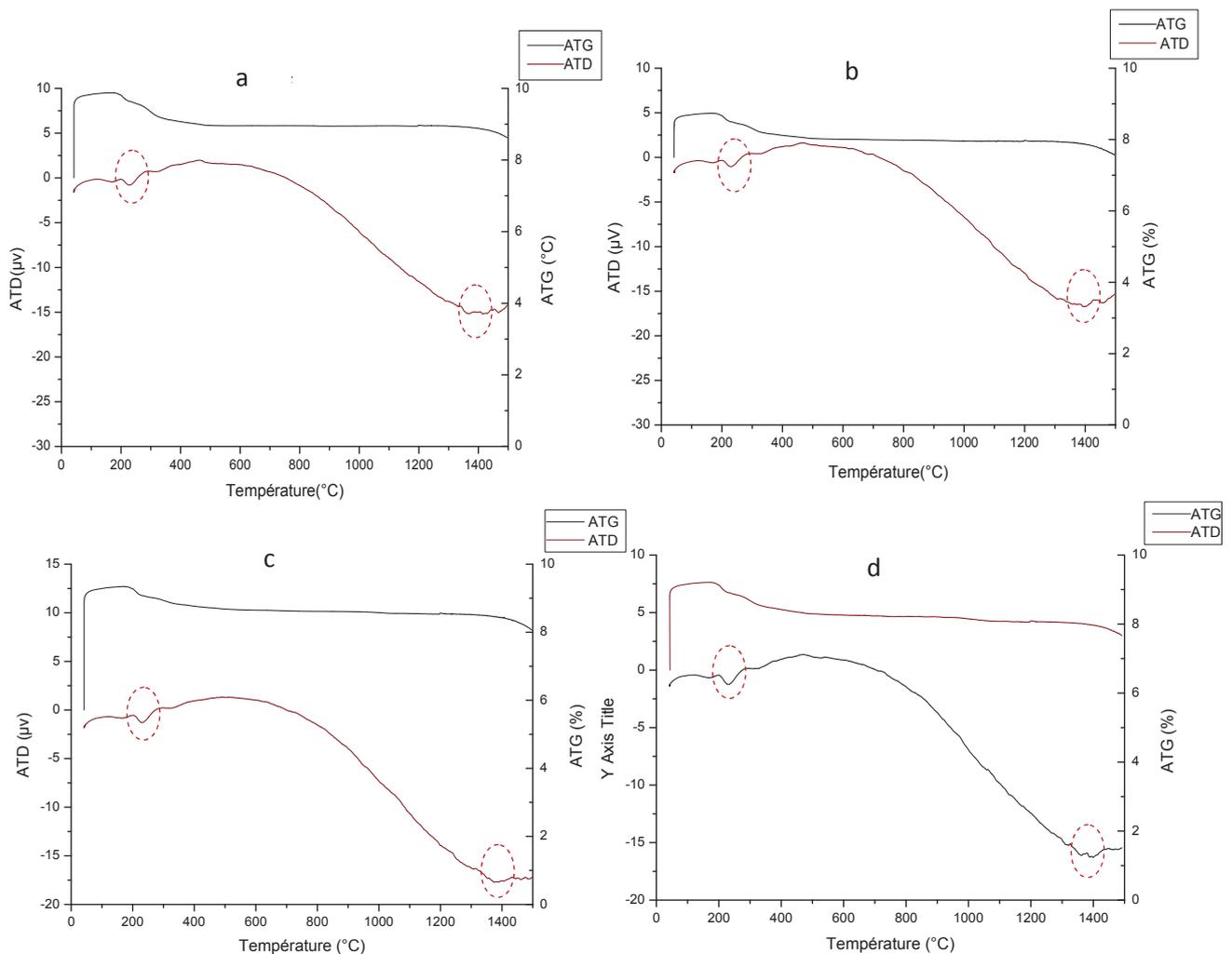


Figure III.18. Courbes ATD et ATG des composites Alumine-Fap avec différents pourcentages en fluor (a : 0,25 % F; b: 0,5 % F; c: 0,75 % F et d:1 % F)

IV.4. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique des composites Al_2O_3 -Fap présentée dans la figure III.19 montre des distributions bimodales avec deux populations : une première qui présente des particules avec des diamètres moyens de l'ordre $5\mu\text{m}$ et une deuxième moins importante qui présente des particules ayant des diamètres moyens de $75\mu\text{m}$. Les diamètres médians (D_{50}) sont de l'ordre de 15 à $20\mu\text{m}$.

La taille moyenne de grain des composites Al_2O_3 -Fap varie donc peu en fonction du pourcentage en fluor. La deuxième population de particules pour ces composites est probablement formée suite à une agglomération des fines particules de Fap qui entourent les grains d'alumine. Ceci pourra causer un problème de coulabilité de la poudre au cours de la projection APS.

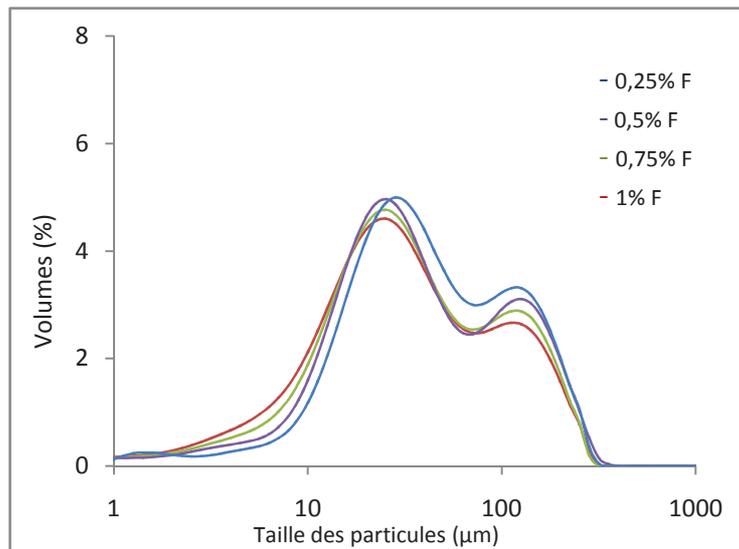


Figure III.19. Distributions granulométriques des poudres de composites Al_2O_3 -Fap(0,25; 0,5; 0,75 et 1% en fluor)

V. Synthèse et caractérisation du composite (Hap-Fap)

V.1. Description de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) utilisée au cours de ce travail est une poudre commercialisée par l'entreprise «Medicoat» sous la référence HA-15-183 ayant une pureté qui dépasse 95 %. C'est une poudre stœchiométrique ($\text{Ca/P} = 1,66-1,71$) conforme à la norme ISO13779-3.

V.1.1. Observations MEB

La morphologie des particules d'hydroxyapatite présentée dans la figure III.20 a été observée par Microscopie électronique à Balayage (MEB). Les particules se présentent sous la forme d'agglomérats arrondis de tailles différentes.

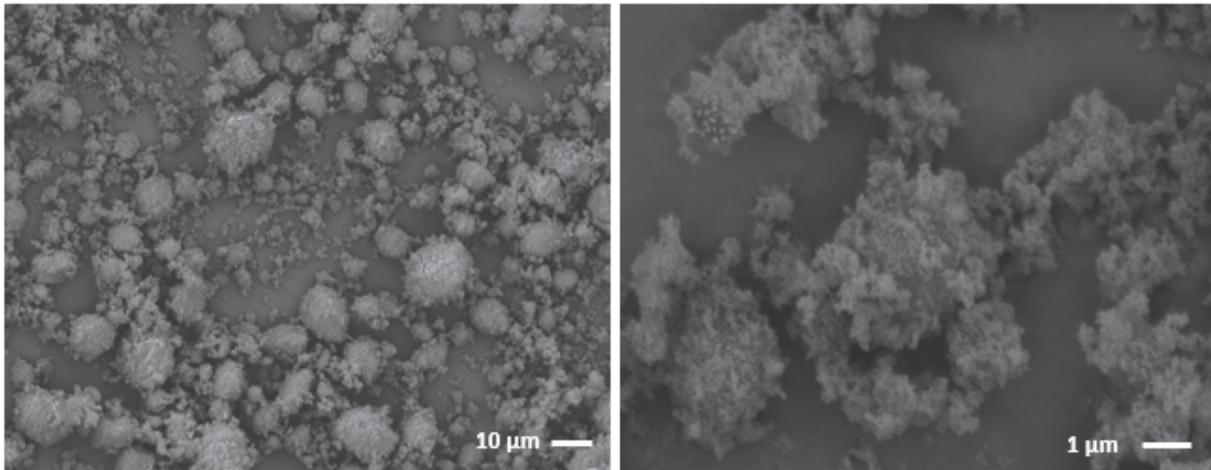


Figure III.20. Images MEB des particules de la poudre d'hydroxyapatite (MedicoatHA-15-183)

V.1.2. Distribution granulométrique

L'analyse granulométrique de la poudre d'hydroxyapatite, donnée dans la figure III.21, montre une distribution monomodale comprise entre 0,5 et 50 µm, un $d_{0.5}$ (moyen) = 6.57 µm, et un diamètre moyen en volume de 9,9 µm. La surface spécifique de la poudre est de 1,58 m²/g.

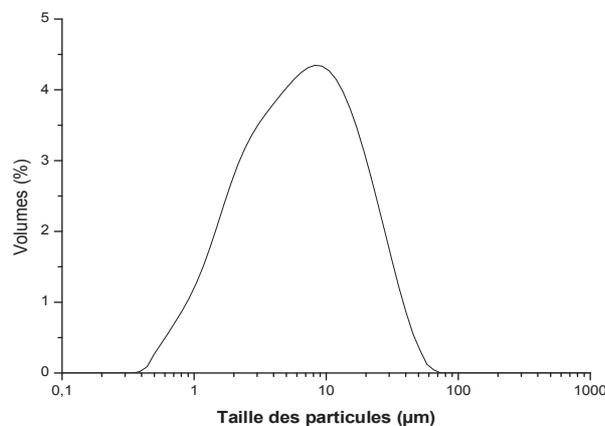


Figure III.21. Distribution granulométrique de la poudre d'hydroxyapatite (MedicoatHA-15-183)

V.2. OBSERVATION AU MICROSCOPIQUE MEB DES COMPOSITES HAP-FAP:

Les observations au microscope électronique à balayage des composites Hap-Fap sont présentées dans la figure III.22. Elles montrent l'irrégularité des particules de fluoroapatite qui sont dispersées dans la matrice d'hydroxyapatite sous forme d'agglomérats. Ces micrographies mettent aussi en évidence la morphologie arrondie des particules d'hydroxyapatite entourées par les fines particules de Fap.

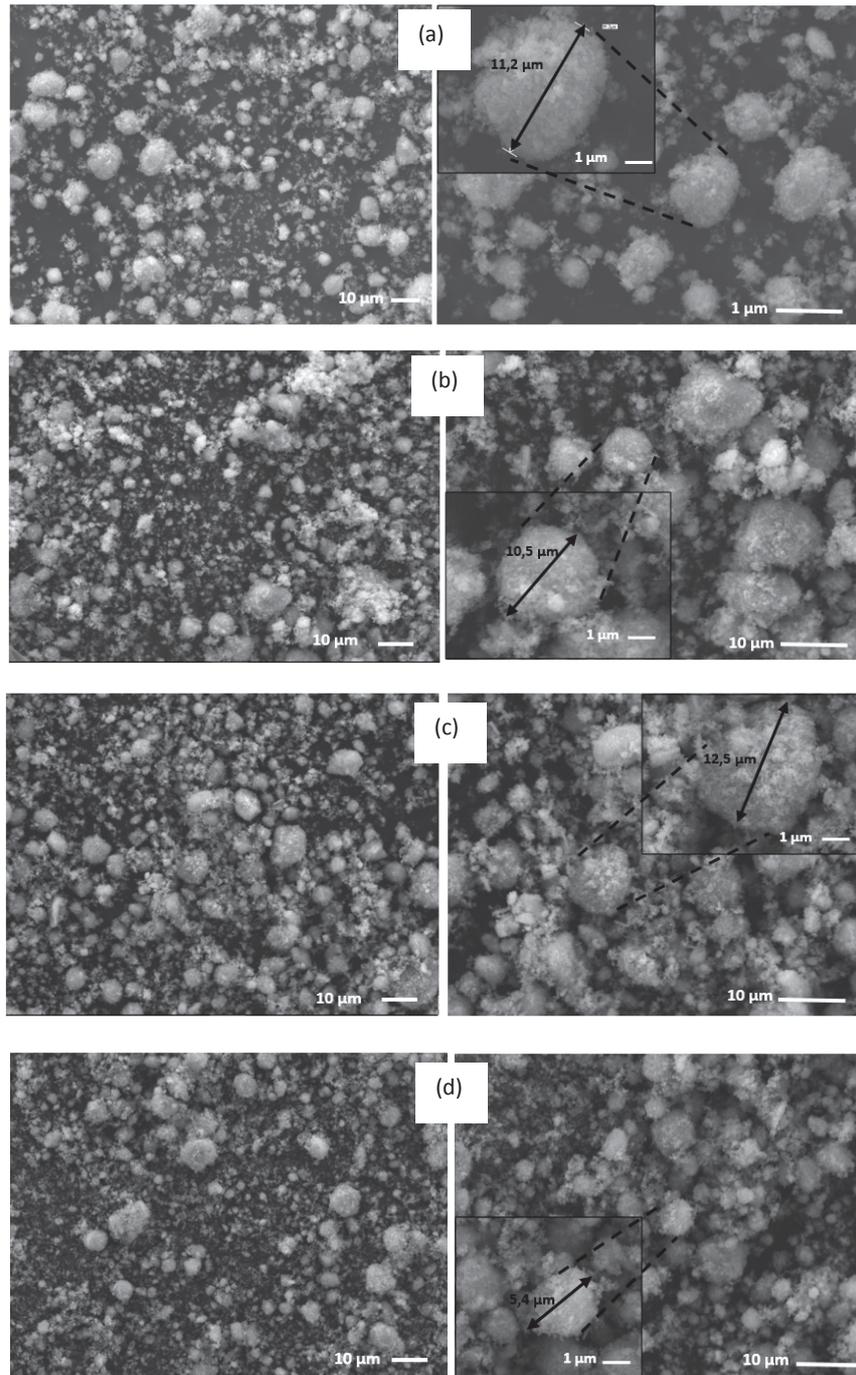


Figure III.22. Images MEB des particules des composites Hap-Fap avec différents pourcentages en fluor (a : 0,25 % F; b: 0,5 % F; c: 0,75 % F et d: 1 % F)

V.3. Analyse granulométrique des composites Hap-Fap

Les distributions granulométriques des composites Hap-Fap, présentées dans la figure III.23, montrent que les particules possèdent des diamètres moyens de 5,44; 7,23 et 5,09 μm et des surfaces spécifiques de 1,76 ; 1,48 et 1,82 m^2/g respectivement.

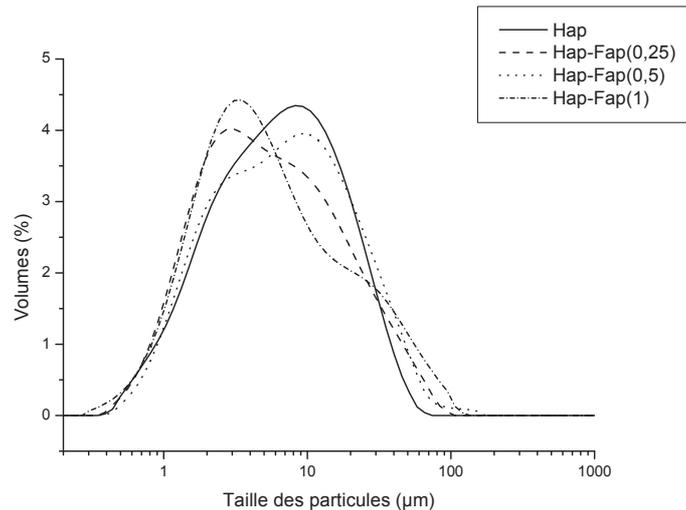


Figure III.23. Distributions granulométriques des composites Hap-Fap (0,25; 0,5; 0,75 et 1% en fluor)

V.4. DIFFRACTION DES RAYONS X DES COMPOSITES HAP-FAP

Les spectres de diffraction des rayons X des composites Hap-Fap présentés dans la figure III.24 montrent la présence des raies bien définies caractéristiques des phases minéralogiques de l'hydroxyapatite de structure hexagonale (ICSD 01-089-6440) et de la fluoroapatite (01-070-1464).

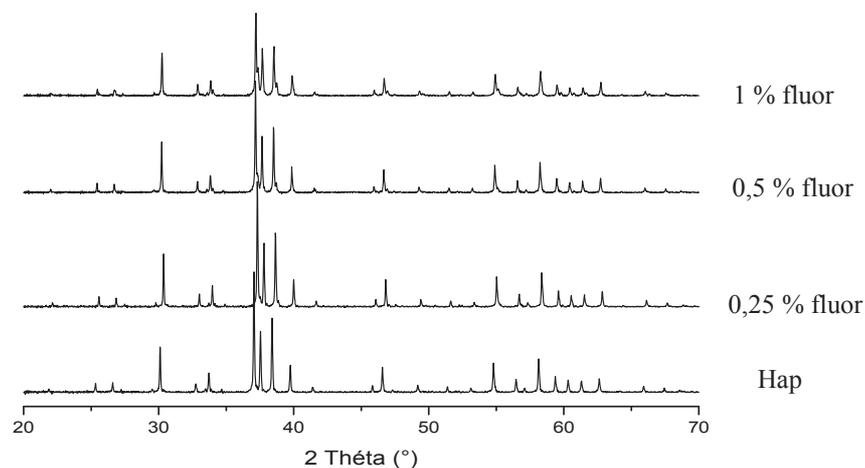


Figure III.24. Diffractogramme des composites (Hap-Fap) avec différents pourcentages en fluor

Les résultats obtenus dans cette partie montrent que l'ajout de petites quantités de poudre de Fap dans la poudre de Hap ne perturbe pas la distribution granulométrique qui reste monomodale. De ce fait, ces poudres sont bien adaptées à la projection thermique.

VI. Conclusion

La synthèse et la caractérisation de la poudre constitue une étape décisive dans le procédé d'élaboration de revêtements par projection thermique. En effet, l'utilisation de poudres dont la distribution de taille des particules est poly-dispersée conduit à des dépôts peu homogènes : les fines particules ne pénètrent pas le dard plasma alors que les plus grosses le franchissent de part en part, ce qui induit des histoires thermo-cinétiques différentes ; de ce fait, un bon compromis justifiera d'utiliser des poudres ayant une distribution granulométrique monomodale avec des diamètres de particules de quelques dizaines de micromètres.

Dans ce chapitre nous avons préparé et déterminé les caractéristiques physiques et chimiques des poudres destinées à la projection thermique.

Dans un premier temps nous avons synthétisé et caractérisé la poudre de Fap puis élaboré des composites alumine-Fap.

Dans un deuxième temps nous avons élaboré et caractérisé des composites d'apatites (Hap-Fap) en faisant varier le pourcentage de Fap. La caractérisation physico-chimique atteste de la bonne cristallinité ainsi que la stœchiométrie de la poudre de Fap synthétisée. Toutefois ses propriétés physiques, notamment faible coulabilité, présentent un handicap à son utilisation pour la projection thermique classique. De fait, la poudre synthétisée contient quelques impuretés, mais elle présente une meilleure stabilité thermique que l'hydroxyapatite.

L'analyse des composites Alumine-Fap a montré la formation d'un aluminat de calcium à des températures élevées suite à une réaction entre l'alumine et la chaux présente sous forme de traces dans la poudre de Fap. Cette nouvelle phase d'aluminat de calcium pourrait influencer les propriétés mécaniques et améliorer la biocompatibilité des biomatériaux [16].

Ainsi, après avoir préparé et étudié différents composites, nous avons pu constater que les caractéristiques physico-chimiques et thermiques des composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fap}$ et Hap/Fap , promettent des dépôts homogènes de bonnes propriétés.

Références

- [1] **H. Ji, D. P. Moore, M. A. Blomberg, L. T. Braiterman, D. F. Voytas, G. Natsoulis, and J. D. Boeke.** "Molecular Biology and Genetics". University School of Medicine Baltimore, Maryland. 1993, Vol. 73, pp. 1007-1018.
- [2] **F. Ben Ayed, J. Bouaziz, K. Bouzouita.** "Pressureless Sintering Of Fluorapatite Under Oxygen Atmosphere". Journal of European Ceramic Society", 2000, Vol. 20, No. 8, pp. 1069-1067.
- [3] **I. Demnati.** "Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux," Institut Carnot CIRIMAT, Sciences de la Matière (SDM)". Thèse 2011.
- [4] **D. Santhiya, S. Subramanian, K.A. Natarajan, S.G. Malghan.** "Surface chemical Studies on Alumina Suspensions Using Ammonium Poly (Methacrylate)". Coll. Surf. A: Phys. Eng. Aspects, 2000, pp. 143-154.
- [5] **R.Z. Legeros.** "Crystallography Studies of the Carbonate Substitution in the apatite structure". New York, 1967.
- [6] **J. C. Heughebaert.** « Contribution à l'étude de l'évolution des orthophosphates decalcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques », Thèse 1977.
- [7] **F. Ben Ayed, J. Bouaziz, K. Bouzina.** "Résistance mécanique de la Fluoroapatite ». Ann. Chim. Science Material, 2006, Vol. 24, pp.393-406.
- [8] **I. Khattech.** Thèse d'état de l'université de Tunis, 1996.
- [9] **M. Hidouri, K. Bouzouita, A. Aissa, M. Debbabi.** « Etude structurale des fluoroapatites contenant du magnésium en substitution ». C. R. Chimie, 2004, pp. 699-705.
- [10] **M. Razavi, M.H. Fathi, M. Meratian.** "Fabrication and characterization of magnesium-fluoroapatite nanocomposite for biomedical applications". Mater. Charact, 2010, Vol. 61, pp. 1363-1370.
- [11] **J.S. Prener.** "The luminescent properties of antimony in calcium halophosphates". J. Electro-chem. Soc., 1997, pp. 114.

- [12] **D. Santhiya, S. Subramanian, K.A. Natarajan, S.G. Malghan.** “Surface chemical studies on alumina suspensions using ammonium poly (methacrylate)”. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect*, 164, 2000, p. 143-154.
- [13] **A. Boumaza, L. Favaro, J. Ledion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, V. Huntz, P. Roy, R. Tétot.** “Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite”: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid. Chem.*, 2009, Vol. 182, pp. 1171-1176.
- [14] **E. Adolfsson, M. Nygren, L. Hermansson.** “Decomposition mechanisms in aluminum oxide–apatite systems”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999(a), Vol. 82, pp. 2909–2912.
- [15] **J. Huaxia, P.M. Marquis.** “Sintering behavior of Hydroxyapatite reinforced with 20 wt% Al₂O₃”. *J. Mater. Sci.*, 1993, Vol. 28, pp. 1941– 1945.
- [16] **R. Ramachandra, T.S. Kannan.** «*Mater. Sci. Eng.*, 2002, Vol.20, pp.187.

CHAPITRE IV :

ÉLABORATION ET

CARACTÉRISATION DE

REVÊTEMENTS

Introduction

La projection thermique est une technique très polyvalente. Elle permet une application rapide du matériau projeté avec une épaisseur de quelques centièmes à quelques dizaines de millimètres sur des substrats de différentes formes et tailles. Ce procédé est fréquemment utilisé pour la réalisation des revêtements avec d'excellentes propriétés telles que la résistance mécanique, la résistance à l'oxydation, la résistance à la corrosion...

Plusieurs paramètres entrent en jeu dans le procédé. Parmi eux la taille et la distribution de taille des particules de la poudre ainsi que sa coulabilité. En général, une taille de particules d'environ 20 à 100 μm est considérée comme préférable, les plus petites particules risquant de se volatiliser et les particules de grande taille de ne fondre qu'en surface ce qui provoque des inclusions dans le dépôt.

Le développement de poudres composées de nanoparticules dans les années 90 s'est heurté à un problème physique de pénétration des fines particules agglomérées dans un jet de plasma. Ceci a amené les chercheurs à explorer la voie de la projection de suspensions liquides, à l'origine pour développer des applications biomédicales [1-2]. Outre les caractéristiques de la suspension, le procédé doit prendre en compte le mode d'injection. De méthodes principales d'injection sont utilisés : l'injection radiale qui est un système très semblable à une injection de poudre classique et l'injection axiale qui nécessite des torches spéciales bi ou tri-cathodes. [3-4].

La projection de suspensions suppose de parfaitement maîtriser et connaître les caractéristiques du jet et du spray liquide injecté quel que soit le mode d'injection choisi.

Le système d'injection utilisé dans cette étude est un dispositif coaxial de mélange des fluides gaz et liquide qui permet aussi bien la formation d'un jet continu que d'un spray de gouttes. Le laboratoire LERMPS possède les moyens et les connaissances pour s'engager dans cette voie. Les conditions expérimentales ont été décrites dans le chapitre II.

Partie. 1 : Projection thermique par plasma « APS »

I. Elaboration des dépôts

Des dépôts d'alumine et d'alumine-Fap (avec 0,25% en fluor) ont été élaborés à l'aide d'une torche de projection APS. Selon les conditions décrites dans le chapitre II. Cette opération a été effectuée par des balayages horizontaux à l'aide d'un robot pour répartir la poudre projetée sur la totalité du substrat. Le nombre de balayages détermine l'épaisseur de revêtement.

Les dépôts de composites Al_2O_3 -Fap avec des teneurs en fluor supérieures à 0,25 % n'ont pas pu être réalisés par projection APS par suite d'une coulabilité des poudres insuffisante. C'est pourquoi nous avons développé la projection de suspensions qui sera exposée dans la partie suivante « Partie.2 »

L'examen à l'œil nu des dépôts permet d'observer une bonne homogénéité sur toute la surface du substrat métallique.



Figure IV.2. Photographie d'un échantillon d'acier inoxydable revêtu de composite Al_2O_3 -Fap par projection "APS"

II. Caractérisation de la surface

L'état de la surface est un facteur déterminant pour la bioactivité des matériaux implantés.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été employées : la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de la rugosité de surface à l'aide d'un rugosimètre et la mesure de porosité par traitement d'image.

II.1.Morphologie des dépôts

L'observation au microscope électronique à balayage des surfaces des dépôts d' Al_2O_3 et d' Al_2O_3 -Fap (Figure IV.3), présente un aspect caractéristique des revêtements obtenus par projection plasma. Nous observons des surfaces rugueuses avec la présence de pores et de particules de différentes formes et dimensions. Aucune fissure n'a été observée. Les surfaces des dépôts obtenus avec la poudre d'alumine seule présentent un aspect plus lisse que les dépôts d'alumine-Fap.

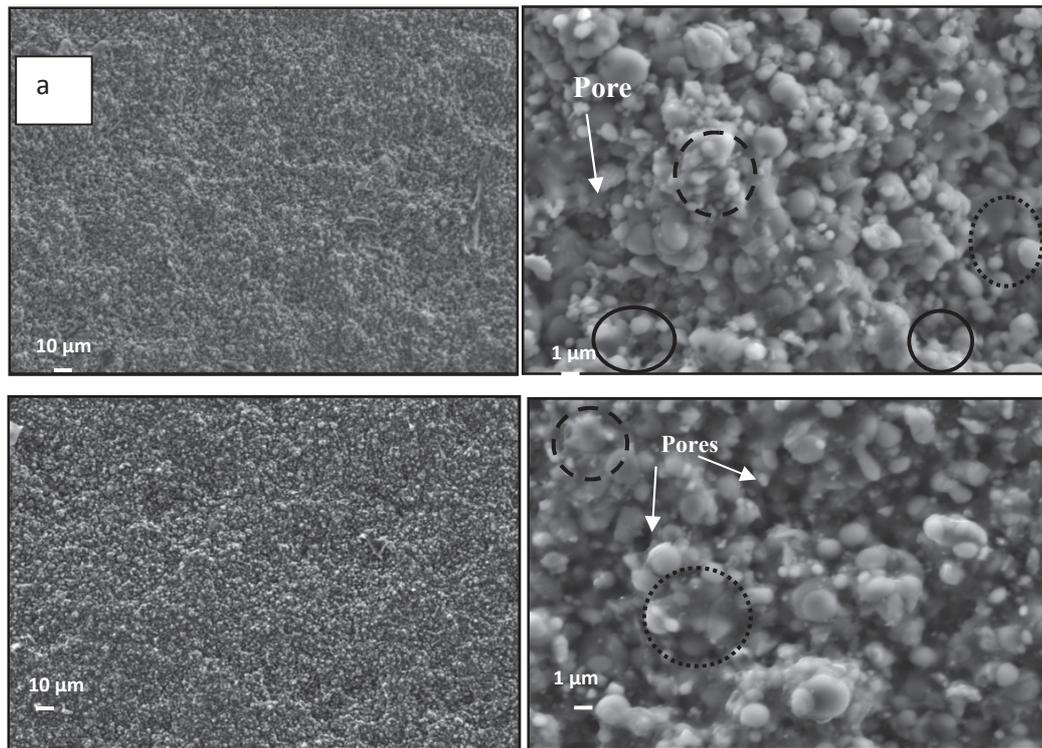


Figure IV.3. Micrographies MEB des dépôts d' Al_2O_3 (a) et d' Al_2O_3 -Fap (0,25%F)

II.2.Mesure de la rugosité

La rugosité des revêtements de prothèses est un facteur important pour le développement des cellules osseuses. La rugosité du dépôt dépend de la rugosité initiale du substrat, de la nature des matériaux déposés (Alumine ou Fluoroapatite) et des paramètres de projection. La rugosité du substrat (316L) résulte d'un sablage à l'aide d'une sableuse à dépression.

La mesure de la rugosité a été effectuée à l'aide d'un interféromètre optique. Les images 2D/3D des surfaces du substrat 316 L, du substrat sablé non revêtu ainsi que des dépôts

d'alumine et de composite Al_2O_3 -Fap (0,25% F) montrant les profils des surfaces analysées sont présentées dans la figure IV.4

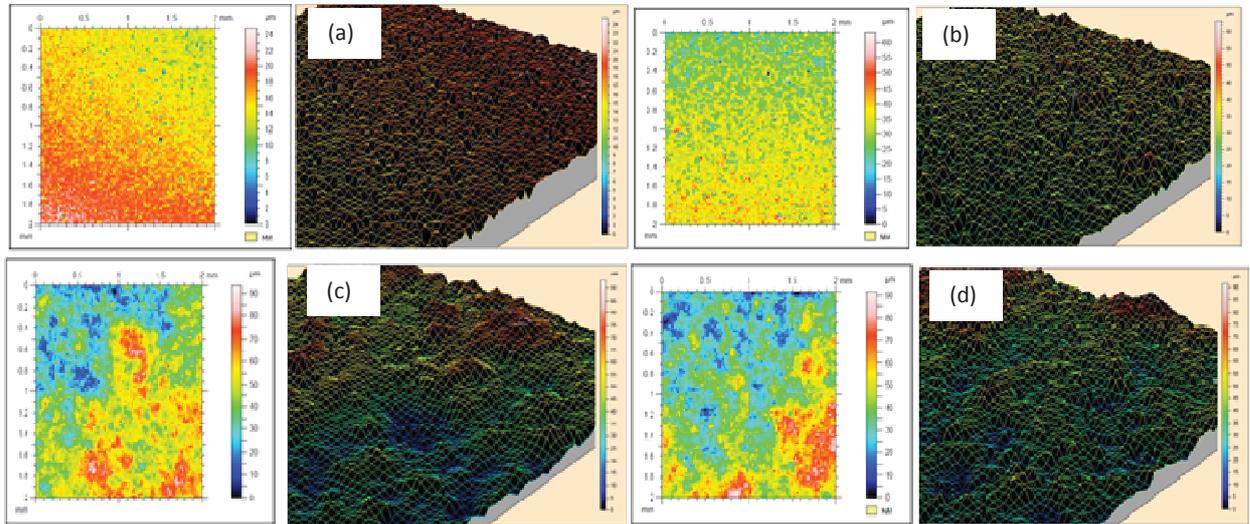


Figure IV.4. Images 2D/3D des surfaces du substrat 316 L (a), du substrat sablé non revêtu (b) des dépôts d'alumine (c) et de composite Al_2O_3 -Fap (d) (0,25% F)

Des mesures complémentaires de la rugosité des dépôts d'alumine et d'alumine-Fap (0,25%F) ont été effectuées à l'aide d'un rugosimètre Mitutoyo (ISO 1997) ; les résultats sont récapitulés dans le tableau IV.1

Tableau IV.1. Mesure des paramètres d'amplitude de rugosité:

Vitesse (m/s)	0,5				
Longueur de l'échantonnage (mm)	2,5 x2				
Echantillons	Etalon	Substrat 316L	Substrat sablé	Alumine	Alumine-Fap (0,25%F)
Ra (μm)	2,94	0,60	2,98	5,66	6,61
Rq (μm)	3,27	0,75	3,74	6,94	8,63
Rz (μm)	9,63	4,79	21,25	34,24	42,64

Le diagramme présenté sur la Figure IV.5 illustre la variation de la rugosité de la surface avant et après la projection thermique. L'analyse permet de constater d'une part que la rugosité enregistre un saut brusque après le sablage et également après la projection thermique. D'autre part, nous remarquons que les valeurs de Ra, Rq et Rz du revêtement du composite alumine-fluoroaphte sont plus élevées que celles mesurées pour le revêtement d'alumine seule.

Il ressort de ces mesures que les revêtements composés d' Al_2O_3 -Fap (0,25% F) semblent plus intéressants pour avoir une bonne adhésion osteoblastique parce que la rugosité de la surface permet d'augmenter la surface d'échange entre l'implant et les ostéoblastes. Elle favorise par conséquent l'accrochage mécanique des cellules osseuses.

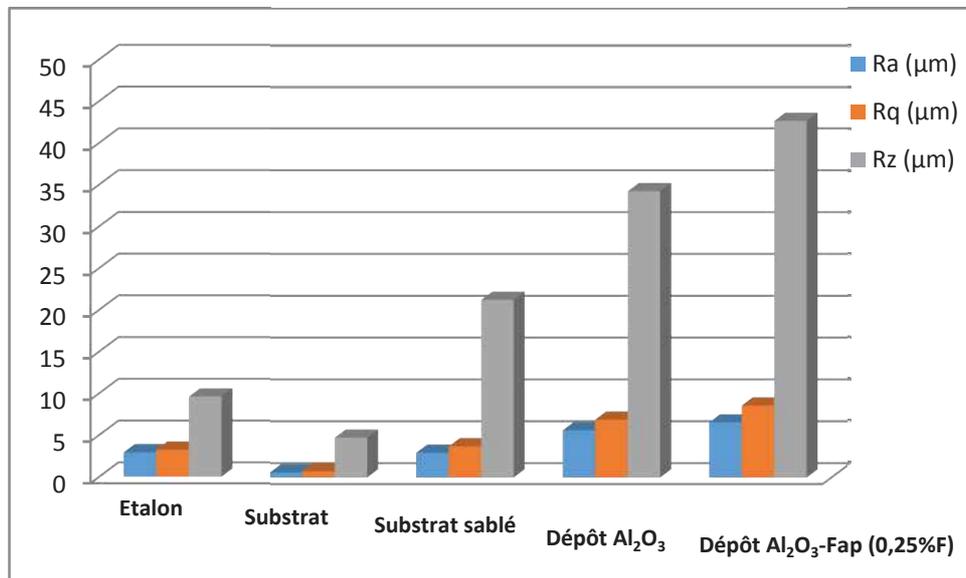


Figure IV.5. Variation de la rugosité de surface des dépôts d' Al_2O_3 et Al_2O_3 -Fap (0,25% F) et du substrat avant et après traitement.

II.3. Conclusion

Les observations réalisées par microscopie (MEB) sur les dépôts d' Al_2O_3 et d' Al_2O_3 -Fap montrent que l'ajout d'un faible pourcentage de fluoroapatite à la poudre de l'alumine donne lieu à des dépôts moins denses et plus rugueux.

III. Etude structurale des dépôts

III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La détermination des phases par diffraction des rayons X a été menée directement sur les dépôts. A partir des diffractogrammes de la figure IV.6a, nous distinguons, pour les dépôts d'alumine seule, la présence d'une phase minéralogique relative à l'alumine α (Corundum) de structure hexagonale [00-046-1212] et l'apparition d'une nouvelle phase correspondant à une δ -alumine [01-074-2206].

Les travaux de Mc Pherson [5-6] ont déjà montré que les dépôts d'alumine APS sont constitués principalement d'alumine alpha (α) et gamma (δ). Il a été démontré que l'origine de δ -alumine provient de la faible énergie de nucléation de cette phase qui est ainsi formée quand

les particules fondues sont rapidement solidifiées. La proportion dépend de la densité et de la quantité de mouvement du plasma ainsi que du traitement thermique des particules injectées. La présence de la phase α dans le dépôt est liée à l'existence de nucléus α - Al_2O_3 introduits au sein du dépôt par des particules partiellement fondues.

Pour les dépôts de composite alumine-fluoroapatite (0,25% de fluor) (figure VI.6b), nous constatons la présence de pics correspondant à la fluoroapatite (Fap) de structure hexagonale [00-015-0876] et de ceux relatifs aux deux variétés d'alumine (α et δ). En outre, on observe la présence de pics attribuables à la fluorite " CaF_2 " (Ft) [00-035-0816] et d'autres attribuables à l'aluminate de calcium ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$) [52-1722].

Dans une étude d'Asmi et al. [7], plusieurs phases d'aluminate de calcium ont été mentionnées comme produites à des températures élevées par la décomposition de l'hydroxyapatite "Hap" ou de la fluoroapatite "Fap" en CaO et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ suivie d'une réaction avec de l'alumine pour former des aluminates de calcium. Comme nous ne détectons pas de produits de décomposition de la Fap, on peut déduire que la formation des aluminates de calcium est probablement due à une réaction entre CaO , qui est une impureté présente dans la poudre primaire de Fap et Al_2O_3 . Cette réaction est décrite comme suit [8] (1):

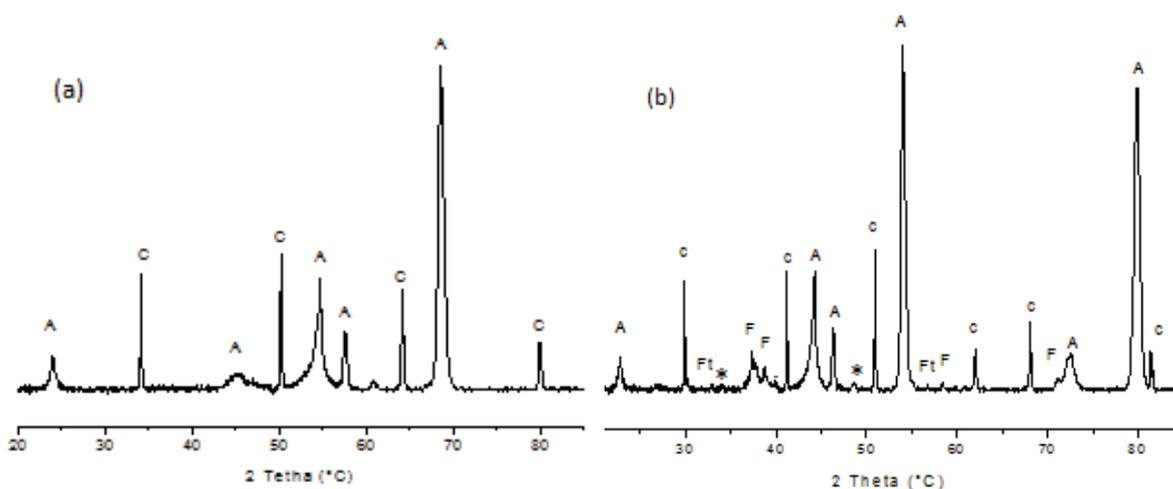


Figure IV.6. Diffractogramme des revêtements d' Al_2O_3 (a) et d' Al_2O_3 -Fap (0,25% F) (b)

A: Alumine (δ - Al_2O_3) [01-074-2206]; C: Corundum (α - Al_2O_3) [00-046-1212]; F: Fluoroapatite($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) [00-015-0876]; Ft: Fluorite (CaF_2) [00-035-0816]. (: Aluminate de calcium ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$)) [52-1722].*

➤ **Détermination du rapport de cristallinité des revêtements**

L'étude de la « cristallinité » des revêtements a été effectuée sur des dépôts isolés selon la norme ISO 13779-3 :2008. Le rapport de cristallinité est déterminé par la mesure des intensités intégrées de 10 raies de diffraction du diagramme des dépôts de Fap comparées à celles d'une Fap de référence comme l'indique l'équation (2).

$$Rc = \frac{\sum(hkl)A}{\sum(hkl)A'} * 100 \quad (2)$$

Rc est le rapport de cristallinité en %. $\Sigma (hkl) A$ et $\Sigma (hkl) A'$ représentent respectivement la somme des intensités intégrées des 10 raies de diffraction du dépôt de Fap et de la poudre de Fap de référence [01-083-0556].

Nous avons calculé le rapport de cristallinité des dépôts à base de fluoroapatite obtenus après 12 passages de la torche à plasma : les 10 raies de diffraction sélectionnées sont indiquées dans le Tableau IV.4. Le rapport de cristallinité de la Fap (RFap) dans les dépôts d'Al₂O₃-Fap s'établit ainsi à 85%.

Le dépôt APS réalisé dans ce travail présente donc un bon rapport de cristallinité en comparaison avec celui de l'hydroxyapatite (Hap) obtenue par Demanti [9]. Ce rapport est conforme aux exigences de la norme. Ce résultat permet de déduire d'une part que les paramètres de projection ont été correctement maîtrisés et d'autre part que nous avons très peu de phase amorphe dans notre dépôt.

Tableau IV.4: Raies de diffraction X sélectionnées pour le calcul du rapport de cristallinité des dépôts

Raies de diffraction de dépôt Fap	Raies de diffraction de la Fap de référence (83-0557)
102	002
210	211
211	112
112	202
202	130
211	222
300	132
202	140
222	402
213	322

➤ Détection d'oxyde de calcium (CaO)

La présence d'oxyde de calcium CaO a été vérifiée à l'aide d'un simple test colorimétrique. Il est à noter que l'oxyde de calcium CaO, irritant très puissant (pH 12,5 à saturation dans l'eau) se trouve dans les céramiques phosphocalciques par suite de la décomposition du CaCO₃ aux environs de 900°C. Nous avons utilisé un indicateur coloré de pH sous forme liquide : la phénolphthaléine en solution dans l'éthanol (95%). La zone de virage vers le rose vif, située à pH 8,2, a été détectée. Ceci indique la présence de d'oxyde de calcium.

III.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectroscopie IR des revêtements d'alumine et de composite "alumine-fluoroapatite" a été réalisée sur le dépôt isolé et réduit en poudre. Les spectres d'absorption FTIR obtenus sont rassemblés dans la Figure IV.7.

Un premier examen des spectres obtenus dans la région spectrale comprise entre 1100 et 1000 cm⁻¹ (ν₃PO₄) et 650-580 cm⁻¹ (ν₄PO₄) correspondant aux modes de vibration des groupements phosphates révèle des bandes plus larges et moins bien résolues que celles des poudres initiales, ainsi qu'une disparition des bandes du domaine ν₂PO₄ à 430 cm⁻¹. Pour le dépôt d'alumine, les bandes entre 800 et 450 cm⁻¹ sont relatives aux groupements Al-O. Les bandes vers 3000 cm⁻¹ correspondant aux molécules d'eau qui étaient présentes avant la projection disparaissent après projection.

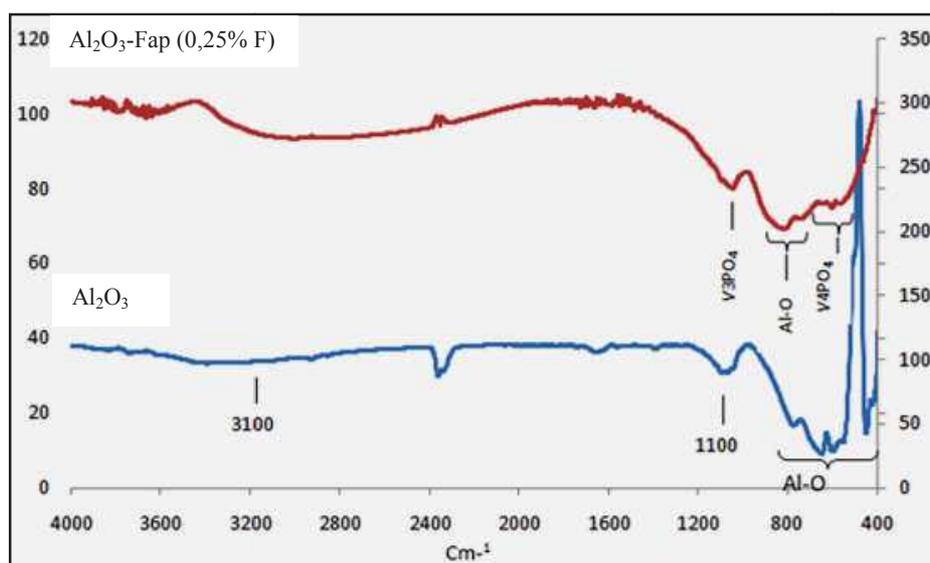


Figure IV.7. IR des revêtements d'Al₂O₃ et de composite "Al₂O₃-Fap (0,25%F)"

III.3. Conclusion

Les analyses physico-chimiques réalisées sur les dépôts d'alumine et d'alumine-Fap obtenus à l'aide de la torche plasma "APS" montrent que les dépôts obtenus sont bien cristallisés et exempts de phases étrangères issues de la décomposition de la Fap.

IV. Etude de l'interface dépôt/substrat

Généralement l'interface entre le dépôt et le substrat constitue une zone de faiblesse pour l'implant. Nous nous sommes intéressés dans cette partie à la caractérisation de cette interface. L'examen a été réalisé sur des coupes perpendiculaires au plan de l'interface.

IV. 1. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été tronçonnés avec un disque diamanté (Struers) puis enrobés dans une résine époxy. Un polissage minutieux a ensuite été effectué au moyen de disques abrasifs en carbure de silicium de grade 120 à 4000 puis sur des feutres à pâte diamantée au grains de 1 μm , avec rotation de l'échantillon, et finalement un drap de feutre imbibé de silice colloïdale. Cette dernière permet d'éviter les phénomènes d'arrachement aux voisinages des porosités

IV. 2. Observation microscopique

Les coupes transversales ont été observées à l'aide d'un microscope optique à platine inversée (M04 O. RIBET). Les micrographies montrent des structures lamellaires (Figures IV.8). Les deux types de dépôts, d'épaisseur environ de 250 μm , sont homogènes et adhérents au substrat. Un grandissement plus important révèle la présence de pores et de petites zones de décohésion de formes irrégulières ainsi que d'agglomérats de particules qui ne sont pas parfaitement fusionnées (cercle blanc).

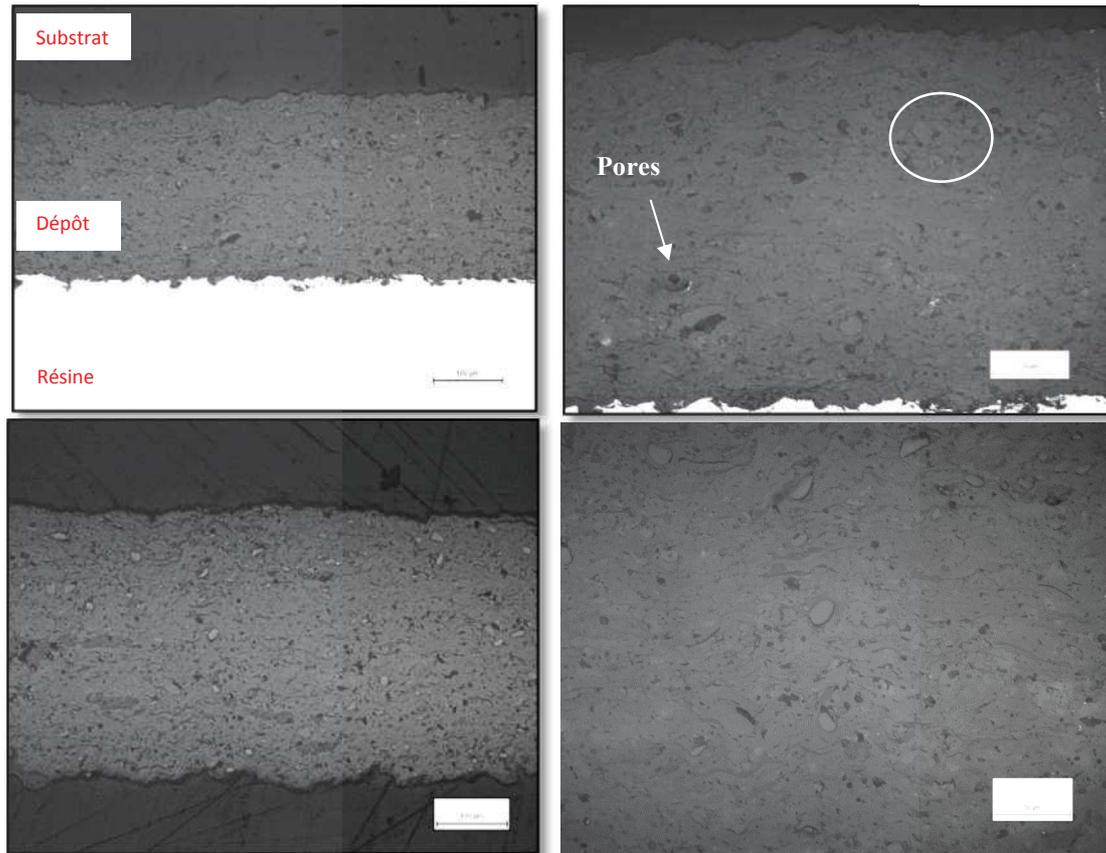


Figure IV.8. Images microscopiques de coupes transversales de dépôts d'alumine (a) et d'alumine-Fap (b) sur l'acier inox (316l)

IV.3. Observations par microscopie électronique à balayage

L'examen de l'interface céramique/métal par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisé sur des coupes perpendiculaires au plan de l'interface (figures IV.9 et IV.10). En premier lieu on observe un contact intime entre le substrat métallique et les dépôts. Les tâches sombres apparaissant sur les dépôts sont attribuables à la présence de pores dont certains ont pu être formés lors du polissage (Figure IV.9-a) [10].

Les particules de fluoroapatite apparaissent en blanc sur les dépôts de composite (Al_2O_3 -6,68% Fap). Ces particules sont bien dispersées dans l'alumine (figure IV.10-a).

L'analyse EDX réalisée sur différents points du dépôt d'alumine confirme bien sûr la présence des éléments chimiques relatifs à cette phase (Figure IV.9-b) ainsi que la présence

« classique » des éléments "Silice et Carbone" (Figure IV.9-c) provenant de l'enrobage et du polissage des échantillons.

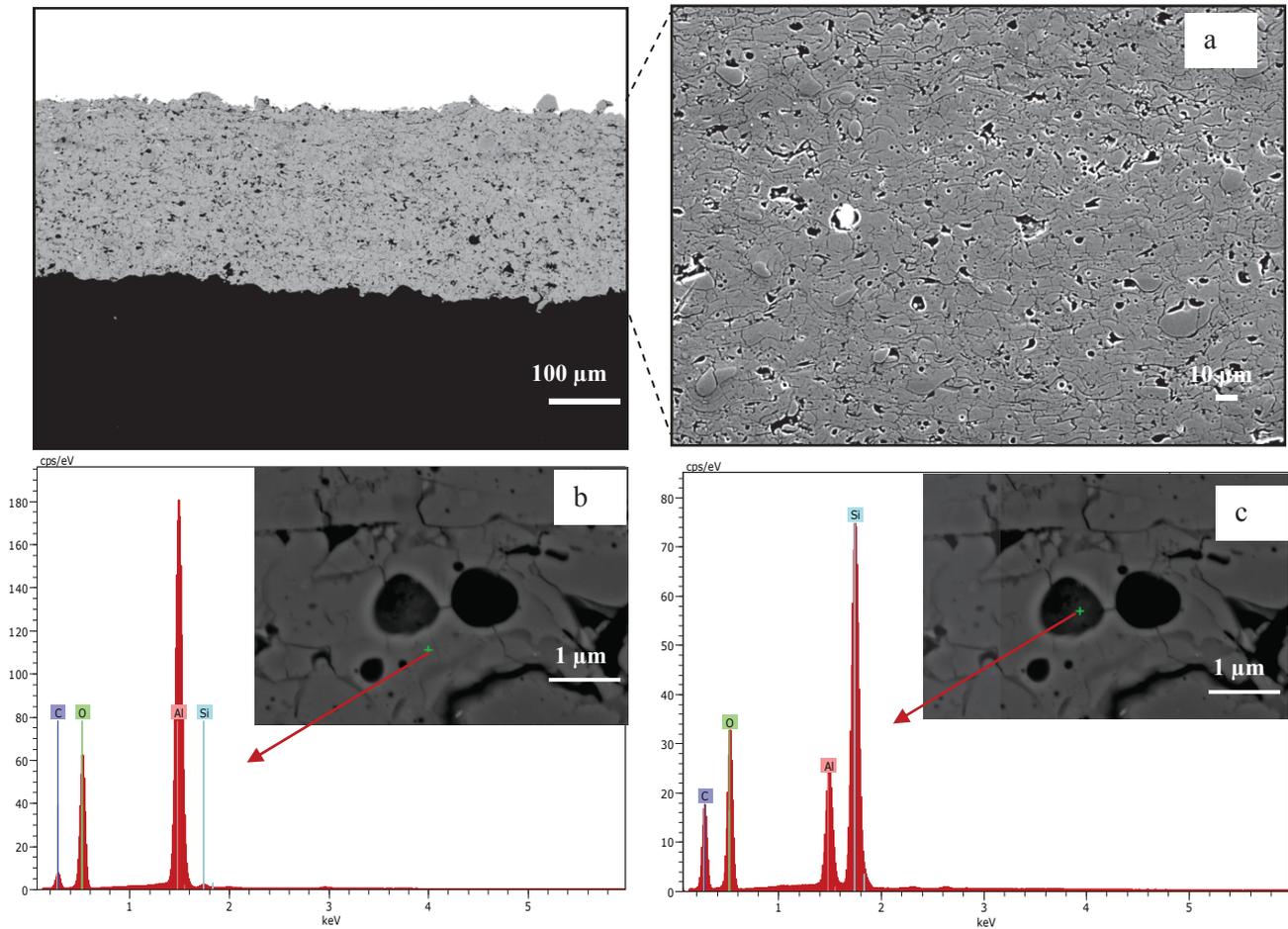


Figure IV.9. Micrographies MEB et analyses EDX à l'interface de dépôt d'alumine : a : vue d'ensemble du dépôt ; b : analyse EDS dans le dépôt et c : analyse EDS dans les pores.

Pour les dépôts alumine/fluoroapatite (Figure IV.10-b-c-d) et tableau IV.5, les observations sont les mêmes. A fort grandissement on observe aussi la présence de zones d'interaction entre les particules de Fap et d'alumine.

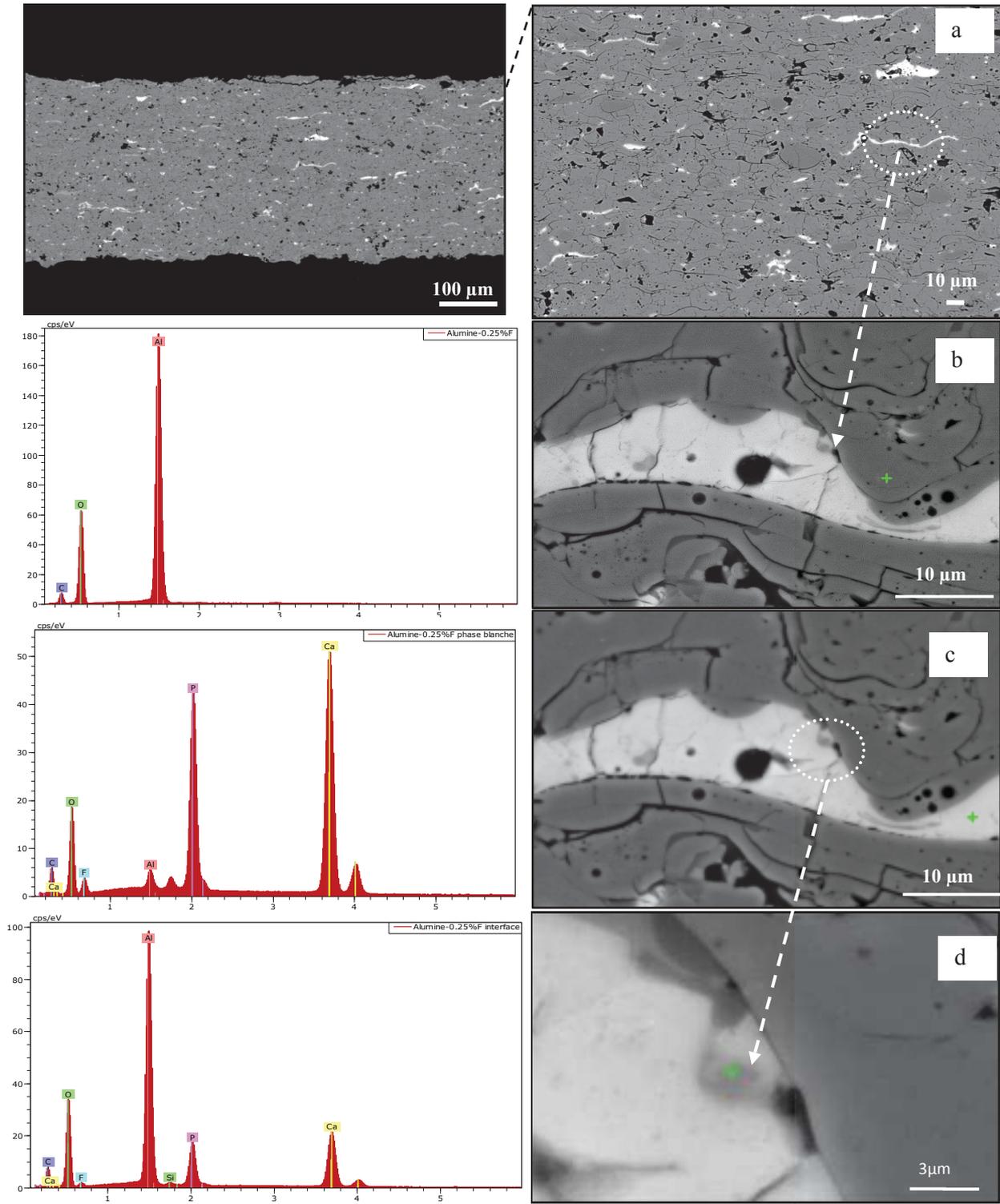


Figure IV.10. Micrographies MEB et analyses EDX du dépôt de Al_2O_3 -Fap (0,25%F) : a : vue d'ensemble du dépôt ; b : analyse EDX dans la phase sombre du dépôt correspondant à l'alumine ; c : analyse EDX dans la phase blanche correspondant à la Fap et c : analyse EDX à l'interface des deux phases.

Tableau IV.5. Composition chimique en pourcentages massiques d'alumine et d'alumine-Fap (0,25% F):

[W. %]	Alumine	Alumine-Fap (0,25%F)
Aluminium	41,21	23,9
Oxygène	49,28	38,92
Carbone	9,51	5,97
Fluor	–	0,21
Phosphore	–	9,93
Calcium	–	21,07
Silicium	–	–

IV.4. Mesure de la porosité

Pour déterminer la porosité nous avons utilisé la méthode de traitement d'image à l'aide du logiciel Image J (chapitre II).

Sur les images capturées (figures IV.11 et IV.12) à l'aide d'un microscope optique, nous remarquons une répartition spatiale homogène de micropores de formes irrégulières avec des tailles allant de 1 à 10 μm que nous qualifierons de micropores ainsi que de pores de plus grandes de dimensions (100-600 μm) que nous qualifierons de macropores. Les valeurs de la porosité moyenne des dépôts sont regroupées dans le tableau IV.6.

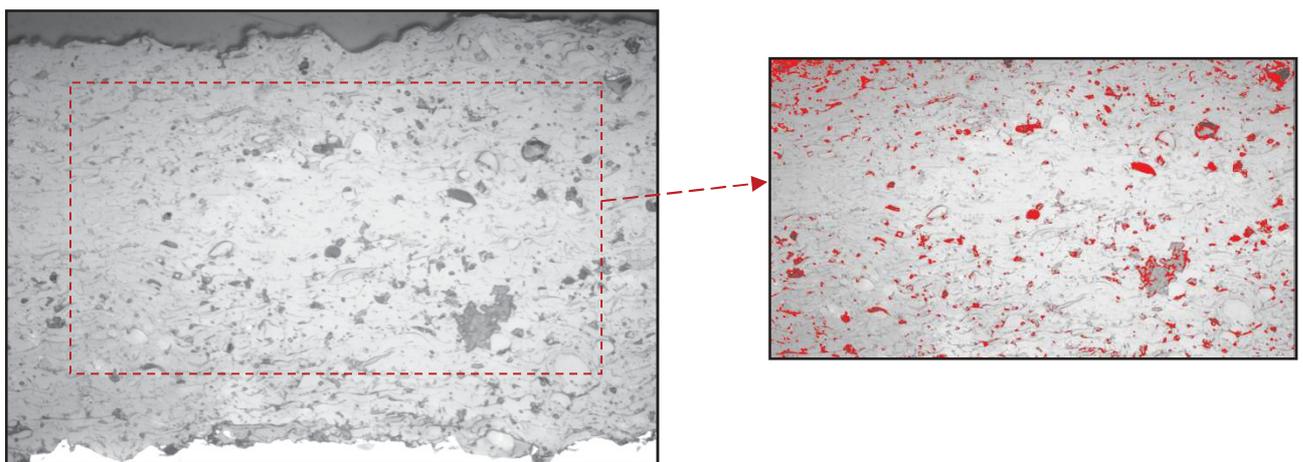


Figure IV.11. Image optique d'un dépôt d'alumine pour le calcul de la porosité

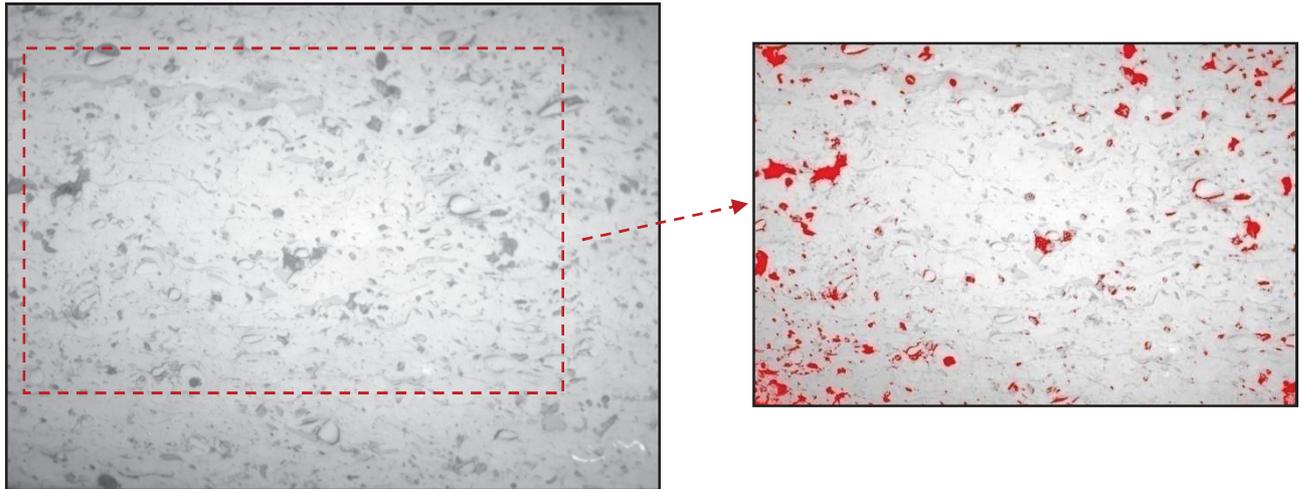


Figure IV.12. Image optique d'un dépôt de composite Alumine-fluoroapatite pour le calcul de la porosité

Il ressort de l'analyse quantitative que le taux de porosité dans les dépôts d' Al_2O_3 -Fap (0,25% F) est plus important que dans le dépôt d'alumine. Cette augmentation pourrait être bénéfique pour l'accrochage mécanique des cellules osseuses sur la surface des implants [11-12].

Tableau IV.6. Mesure de taux de porosité de dépôts:

Dépôts	Alumine	Alumine-Fap (0,25% F)
% de porosité	4,85 ±0,4	5,3 ±0,5

V. Caractérisations mécaniques

V.1. Etude de l'adhérence mécanique

Une fois placé dans le corps, l'implant est soumis à des sollicitations mécaniques diverses telles que le frottement avec le tissu osseux. Ces sollicitations sont susceptibles d'arracher le dépôt. Il est donc important de tester la résistance mécanique des revêtements déposés.

La mesure de l'adhérence consiste à déterminer la force minimale à partir de laquelle il y a une rupture à l'interface dépôt/substrat (cf. Chapitre II).

V.1.1. Mesure de l'adhérence

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.13. Au vu de cette figure nous constatons que la résistance du revêtement d'alumine à l'arrachement (15 MPa) est plus importante que celle du composite Al_2O_3 -Fap (0,25 %F) (10 MPa). Toutefois cette dernière valeur demeure supérieure à celle indiquée par Demanti [9] pour un dépôt d'hydroxyapatite (8,9 MPa).

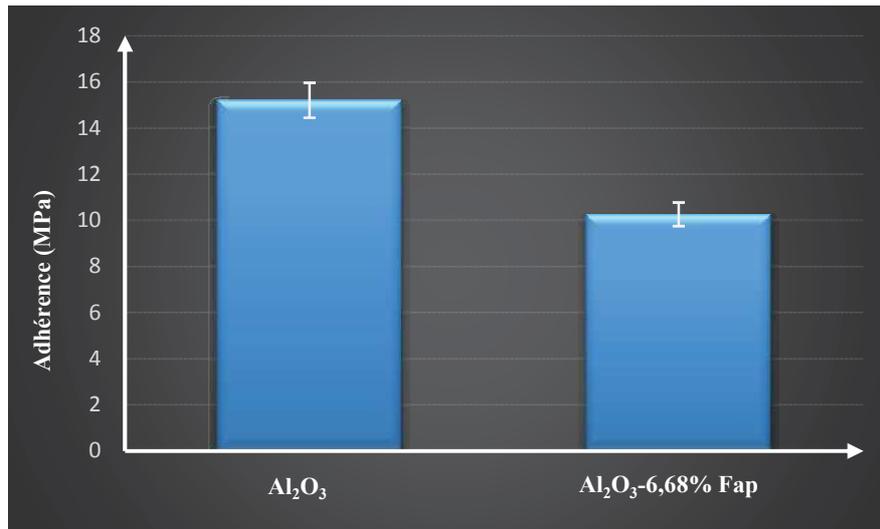


Figure IV.13. Résistance à la rupture en traction des dépôts d'alumine et de composite (Al_2O_3 -Fap)

V.1.2. Etude du faciès de rupture Apatite/Métal

Les observations à l'œil nu et au MEB (Figures IV.14 et IV.15) ont permis de constater que le revêtement d'alumine se rompt au niveau de l'interface entre le substrat et le dépôt, il s'agit donc d'une rupture adhésive. Le revêtement de composite Al_2O_3 -Fap (0,25%F) se rompt par contre au sein du dépôt; sa cohésion est donc inférieure à l'adhésion au substrat. Une analyse plus approfondie au MEB des faciès de rupture révèle la présence de deux contrastes dans le dépôt d'alumine : un contraste clair majoritaire relatif en acier inox (figure IV.14-a), et un contraste sombre, attribuable au dépôt d'alumine (figure IV.14-b). Ceci confirme que la rupture est adhésive. Quant au dépôt d' Al_2O_3 -Fap, il montre majoritairement une décohésion entre les particules de composite (figure IV.15).

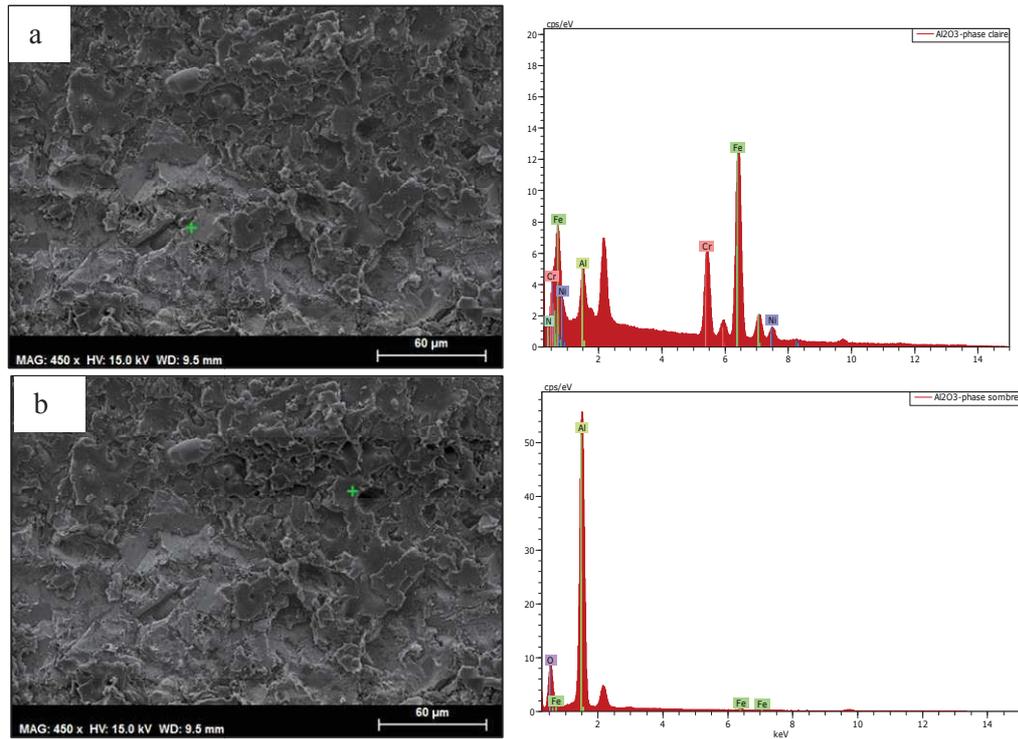


Figure IV.14. Analyse MEB/EDX de faciès de la rupture au niveau de la phase claire (a) et de la phase sombre (b) d'un dépôt d'alumine

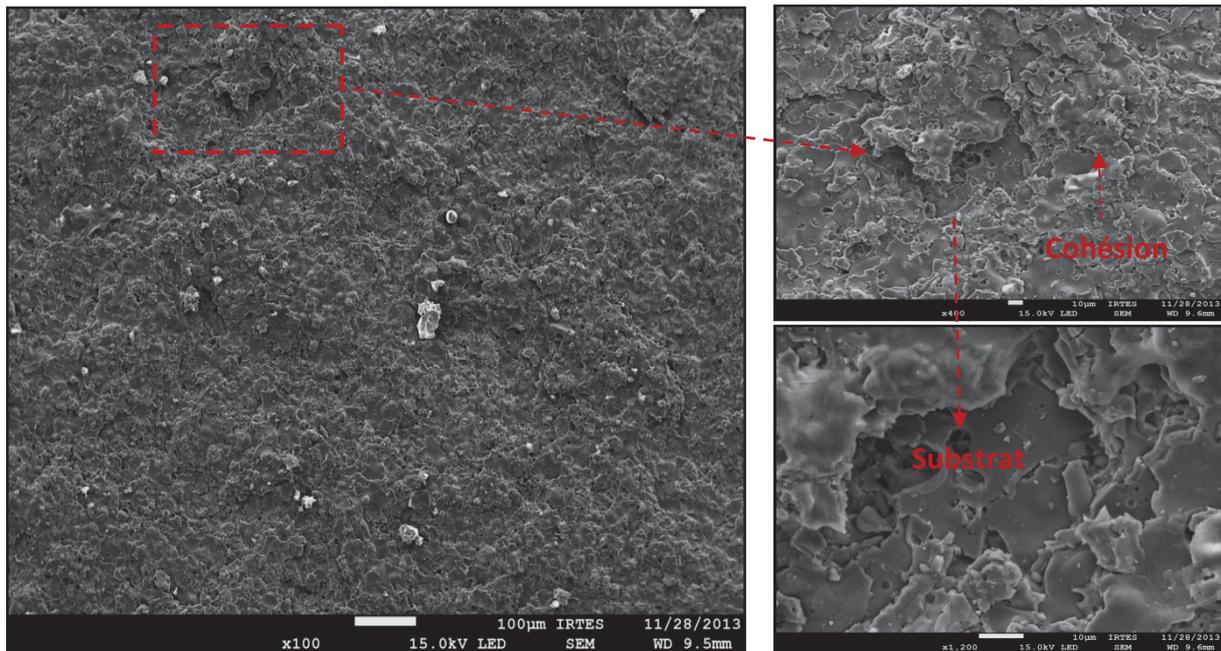


Figure IV.15. Photos MEB du faciès de la rupture d'un dépôt composite "Alumine-Fap (0,25%F)

V.2. Etude de micro-dureté

Les résultats des mesures effectuées en coupe transversale sont représentés sur la figure IV.16. Nous remarquons que les revêtements élaborés présentent clairement des microduretés (~ 600 Hv) supérieures à celles du substrat nu (~ 400 Hv). Nous constatons aussi l'hétérogénéité de dureté des revêtements d'alumine et d'alumine-Fap (0,25% F). En effet l'écart type des valeurs de dureté pour les dépôts (Tableau IV.7) est 3 fois plus élevé que pour l'acier 316L.

En comparant les deux types de revêtements nous remarquons de manière surprenante que la micro-dureté du dépôt d'alumine-fluorapatite (~ 636 HV_{0.3}) est plus élevée que celle du dépôt d'alumine (~ 608HV_{0.3}). Les particules de Fap bien dispersées dans l'alumine pourraient donc agir comme agent de renforcement. La formation d'une phase aluminate de calcium aux interfaces alumine-Fap pourrait aussi apporter une contribution de par la formation d'une liaison efficace entre les lamelles.

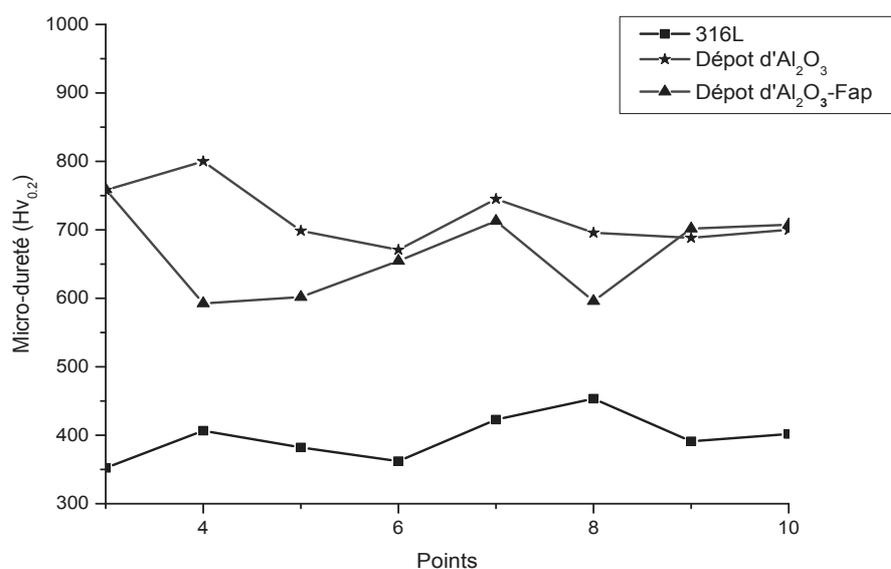


Figure IV. 16. Micro-dureté de l'acier 316l nu et revêtu en fonction de 10 points de mesures

Tableau IV.7. Résultats des mesures de microdureté

Samples	316L SS	Alumina	Alumina-6,68% Fap
Micro-hardness (Hv)	411	608	636
Average difference	35	109	144
Standard deviation	48	197	179

V.3. Mesure du module de Young

La mesure du module de Young a été réalisée par la méthode des ultrasons. Les valeurs du module d'Young E et du module de cisaillement G (Tableau IV.8) augmentent en présence d'un dépôt. L'ajout de Fap conduit à une augmentation du module d'élasticité des échantillons par rapport à l'alumine seule. Ce résultat est cohérent avec les mesures de dureté et pourrait être lié à la formation d'aluminate de calcium à l'interface des phases alumine et Fap qui augmenterait la cohésion entre les particules engendrant cette accroissement du module.

Tableau IV.8. Modules d'élasticité des échantillons

Echantillons	Méthode Ultrason	
	E (GPa)	G (GPa)
Substrat (316l)	69,7	34
Dépôt (Al ₂ O ₃)	77,1	31
Dépôt (Al ₂ O ₃ -Fap)	79,4	33,5

Partie. 2 : Projection thermique en suspension « SHVOF »

I. Introduction

Ce chapitre présente les principaux résultats obtenus par la technique de projection « HVOF » utilisant des suspensions pour la réalisation de revêtements de composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap. Une étude comparative entre les deux techniques de projection utilisées est menée en conclusion.

II. Etude de la suspension

La formulation de la suspension est une phase primordiale avant la projection. L'objectif de cette démarche est d'avoir une suspension stable susceptible d'être atomisée dans le plasma.

II.1. Choix de la poudre

Le diamètre moyen des particules de poudre utilisable est entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres.

II.2. Formulation de la suspension

La formulation de la suspension doit porter en premier lieu sur sa stabilité. En effet, les particules de céramiques ont tendance à s'agglomérer. L'ajout d'un dispersant efficace limite ce phénomène. Evidemment les agglomérats ont une taille plus importante que les particules élémentaires et ont donc une vitesse de sédimentation plus rapide. La sédimentation de la poudre présente un handicap fort pour la projection thermique en SPS parce que les particules sédimentées au fond du réservoir sous pression au cours de la projection thermique perturbent le débit de matière injectée. En outre, ces particules peuvent boucher la buse d'atomisation. La présence d'agglomérats dans le plasma donnera aussi des dépôts non homogènes.

La formulation a donc été étudiée pour avoir des suspensions :

- bien dispersées et stables pour assurer une bonne reproductibilité,
- fluides pour faciliter l'atomisation
- non contaminées pour éviter la présence d'impuretés dans les dépôt

II.2.1. Choix des dispersants

La nature et la quantité optimale de dispersant à utiliser dépendent du taux de charge massique de la poudre céramique et de la viscosité acceptable de la suspension. Le choix des dispersants s'est donc appuyé sur des mesures rhéologiques, des tests de sédimentation et des mesures du potentiel Zêta. Ce dernier nous informe sur la charge de surface des particules.

Pour le procédé SHVOF, la charge dans la suspension en particules est souvent limitée entre 10 et 20 % alors que l'on recherche bien entendu la valeur maximale afin de limiter la perte d'énergie entraînée par la vaporisation de la phase liquide. Toutefois, la suspension doit rester suffisamment fluide pour être atomisé sans boucher l'injecteur.

Les suspensions ont été préparées avec un taux de charge massique de 10 % et le dispersant ajouté par rapport à la masse de poudre. Plusieurs suspensions de composites alumine-Fap et Hap-Fap ont été réalisés avec différentes quantités et natures de dispersant (tableau IV.8)

Tableau IV.8. Nature et quantité de dispersants utilisés

Nature du dispersant	Quantité (%)
Poly-métacrylate d'ammonium (PMA)	0 - 0,8 - 1,2
Poly-ethylene-imine (PEI)	0 - 0,4 - 0,8
Hexade-cytrimethyl-ammonium-bromide (HCAB)	0 - 0,2 - 0,8

II.2.2. Résultats

a) Etude rhéologique

La viscosité est une propriété très importante parce qu'elle constitue l'un des facteurs impactant l'atomisation en ce qu'elle conditionne l'aspiration et l'atomisation de la suspension. Les figures IV.17 et IV.18 montrent l'influence de la teneur en trois types de surfactants sur la viscosité des suspensions des composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap. Il existe un minimum de viscosité correspondant à une quantité optimale de défloculant. Une quantité élevée de défloculant dans la suspension induit une augmentation de la viscosité. Cela est dû à une interaction qui devient attractive entre les nanoparticules.

Pour les suspensions utilisées dans cette étude une viscosité maximale de quelques Pa.s est tolérable ; au-delà de cette valeur la suspension peut conduire à l'obstruction de la buse d'atomisation.

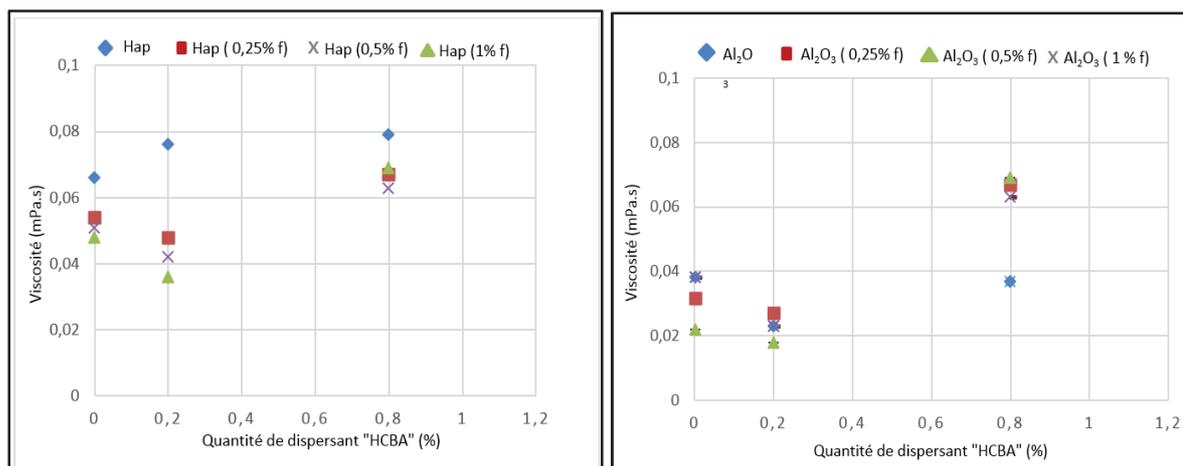


Figure IV.17. Mesures de viscosité de suspensions, chargées à 10% en masse, en fonction du pourcentage d'hexadécyltriméthylammonium-bromure (HCBA)

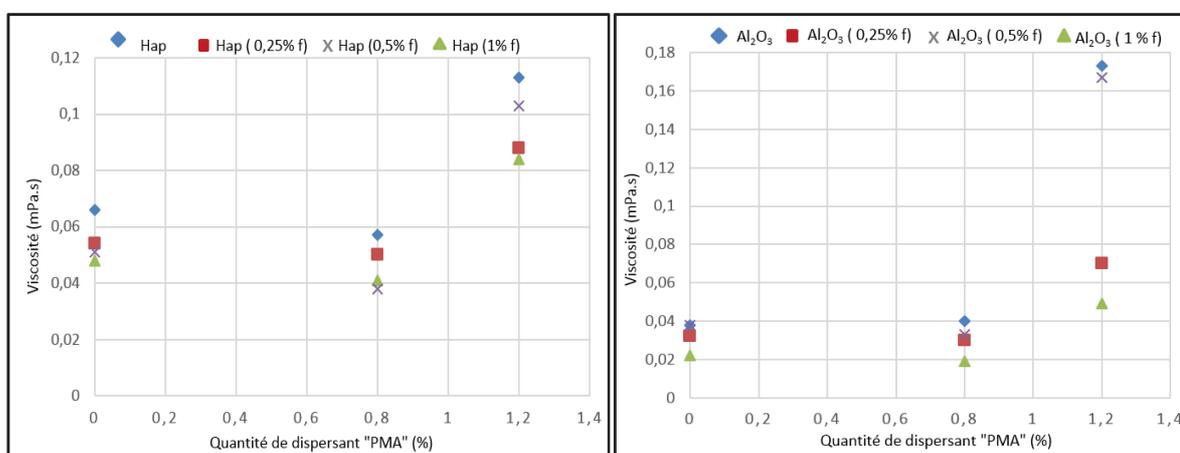


Figure IV.18. Mesures de viscosité de suspensions, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de Poly-métacrylate d'ammonium (PMA)

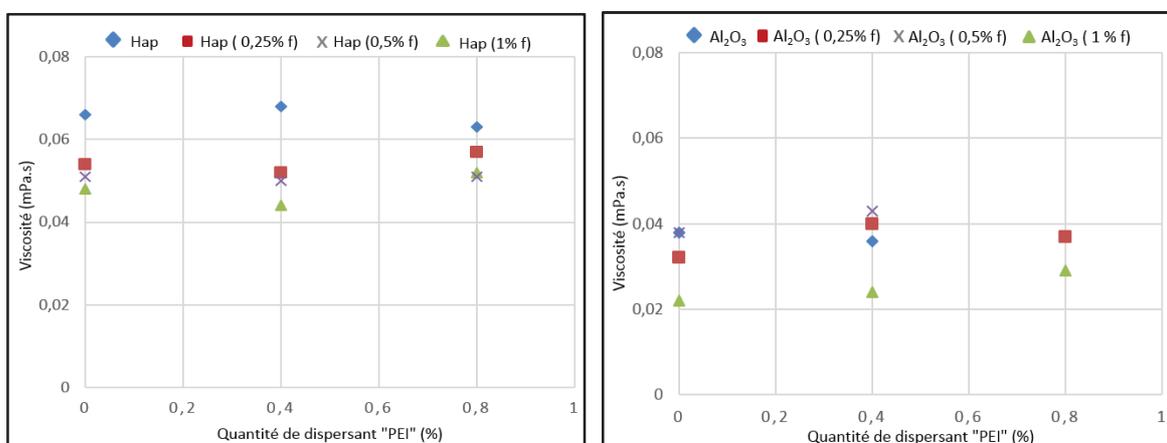


Figure IV.19. Mesures de viscosité de suspensions, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de Poly-éthylène-imine (PEI)

Les suspensions se comportent souvent comme un fluide non-Newtonien, avec les caractéristiques d'un fluide thixotrope caractérisé par un aspect « solide » (ou très gélatineux) au repos et un aspect fluide dans l'agitation. Pour provoquer un écoulement il est donc nécessaire de rompre un certain nombre de liaisons. La viscosité d'un fluide thixotrope diminue donc avec l'augmentation du taux de cisaillement.

Les mesures de viscosité des suspensions établies avec un taux de 0,8 % de PMA, en fonction du taux de cisaillement, ont été effectuées comme indiqué dans le chapitre II. Les résultats sont illustrés dans les figures IV. 20 et IV. 21. Pour les deux types de composites, nous constatons que la viscosité de la suspension diminue pour des valeurs élevées du taux de cisaillement, ce qui confirme que le comportement rhéologique présente un caractère thixotropique. La dispersion des particules dans la solution pour stabiliser la suspension est réalisée soit en augmentant les forces répulsives entre les particules, soit en augmentant la charge de surface, soit en créant un encombrement stérique autour de chaque particule limitant ainsi leur interaction. Nous avons donc aussi déterminé le potentiel de surface associé aux particules.

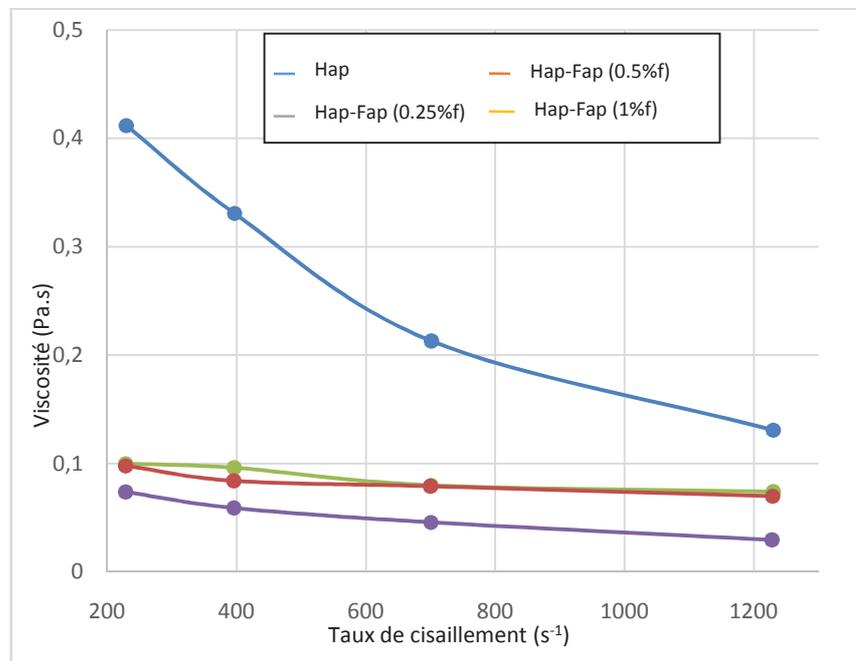


Figure IV.20. Variation de la viscosité de la suspension à base d'Hap (10 % solide) en fonction du taux de cisaillement

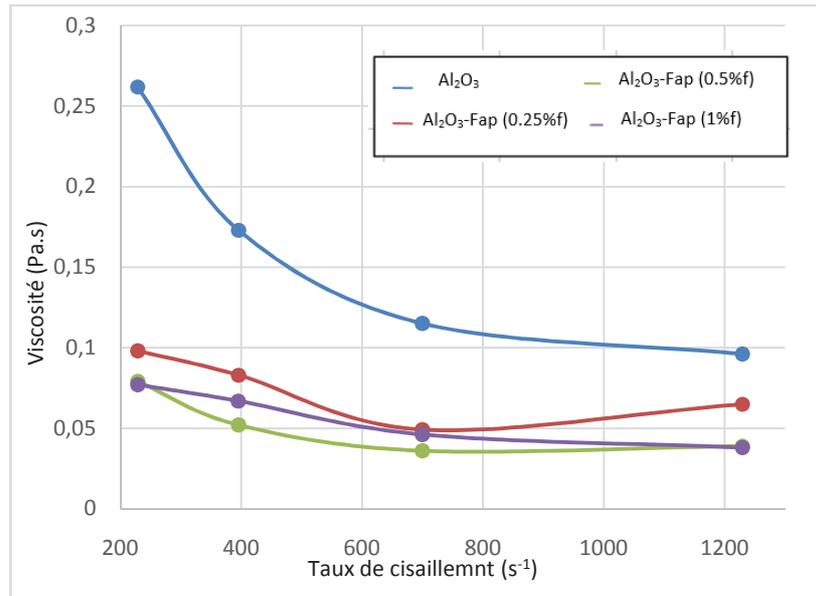


Figure IV.21. Variation de la viscosité de la suspension à base d'Al₂O₃ (10% solide) en fonction du taux de cisaillement

b) Potentiel zêta

Les figures IV. 22 et IV.23 montrent l'évolution des valeurs de potentiel Zêta en fonction de la quantité de poly-méthacrylate d'ammonium (PMA). Nous constatons que le PMA apporte une charge de surface importante. Le PMA ayant une chaîne polymère longue et une densité massique de charge importante (89 g/mol) augmente les forces répulsives entre les particules et donc leur interaction. En effet, il suffit de quelques sites d'adsorption pour qu'une chaîne polymère, comptant des centaines de charges, se fixe sur une particule pour provoquer la répulsion envers une autre particule.

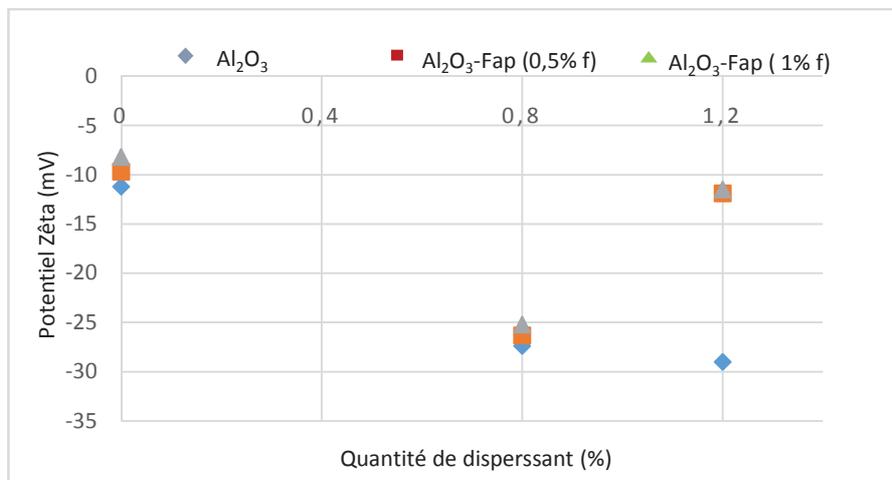


Figure IV.22. Mesure de potentiel Zêta des suspensions Al₂O₃-Fap, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de Poly-métacrylate d'ammonium (PMA)

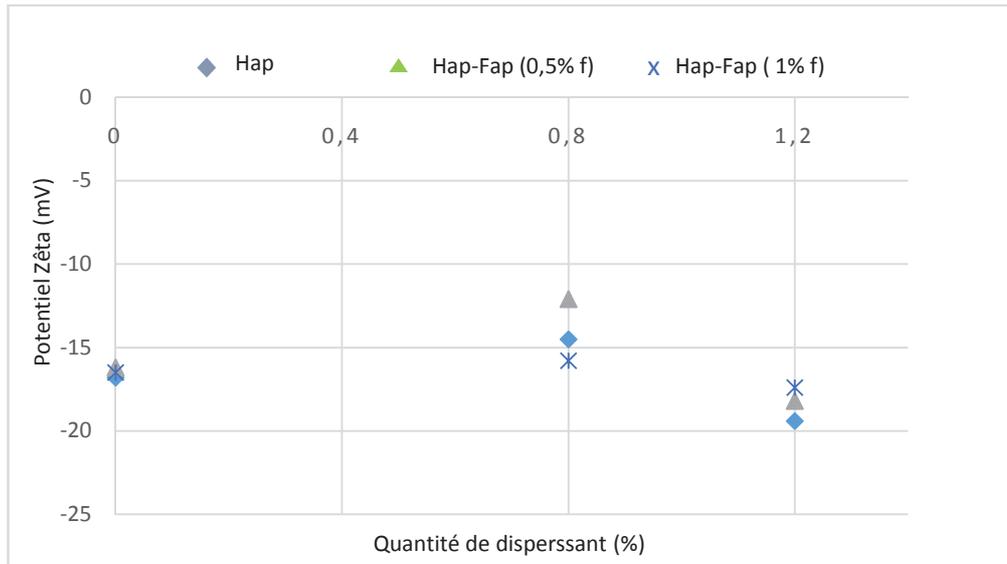


Figure IV.23. Mesure de potentiel Zêta des suspensions Hap-Fap, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de Poly-métacrylate d'ammonium (PMA)

c) Test de sédimentation

Après avoir mesuré le potentiel Zêta, les suspensions testées ont été laissées à sédimenter pendant deux semaines, puis le rapport de sédimentation des deux composites a été mesuré (figures IV.24 et IV.25). Les résultats obtenus montrent que les suspensions sont correctement dispersées avec 0.8% de PMA. Au-delà de cette teneur la dispersion des particules devient moins bonne. C'est donc cette valeur qui a été retenue pour élaborer les suspensions dans la suite de ce travail.

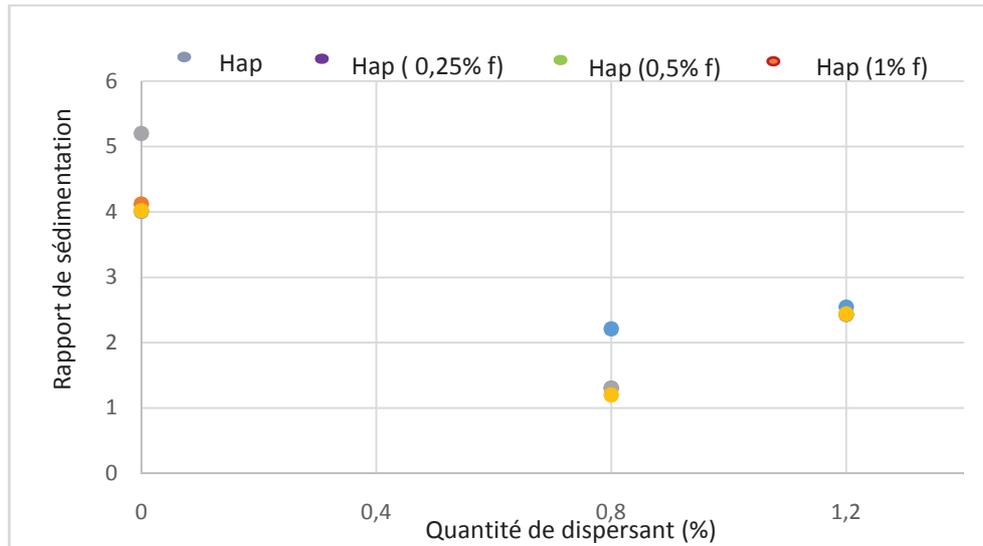


Figure IV.24. Rapport de sédimentation des suspensions à base d'Hap, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de PMA

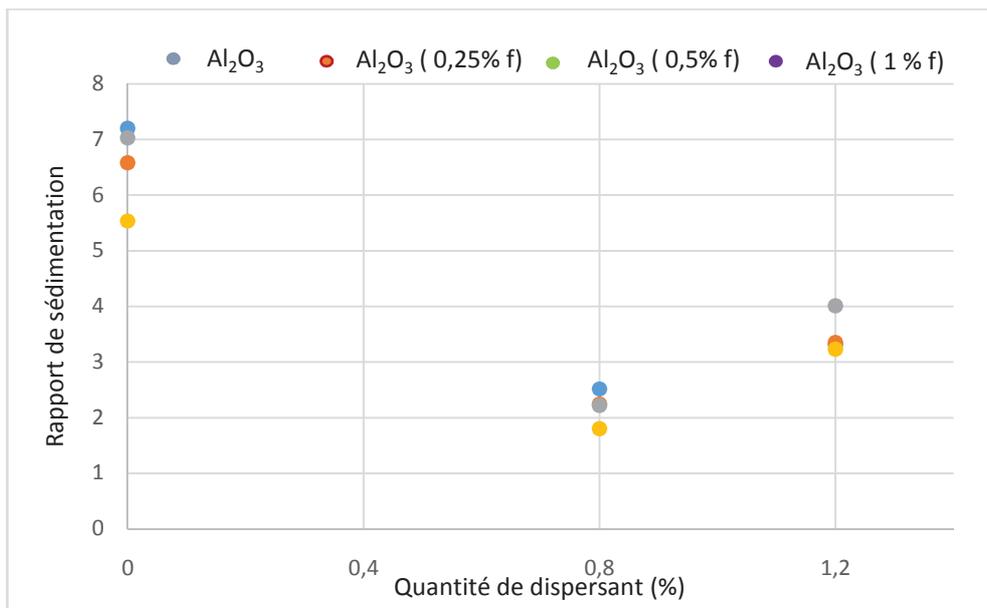


Figure IV.25. Rapport de sédimentation des suspensions à base d'Al₂O₃, chargées à 10 % en masse, en fonction du pourcentage de PMA

III. Elaboration des dépôts

Nous avons réalisé des dépôts d'alumine, d'hydroxyapatite seule et de composites alumine-fluoroapatite et hydroxyapatite-fluoroapatite (correspondant à 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1% de fluor) en utilisant une torche HVOF. Cette opération a été effectuée par des balayages

horizontaux pour répartir la poudre d'apatite projetée par la flamme sur la totalité du substrat. Le nombre de balayages de la torche pendant la projection de la poudre détermine l'épaisseur du revêtement. Une bonne homogénéité des dépôts a été observée macroscopiquement. Les dépôts sont bien répartis sur toute la surface du substrat métallique.

III.1. Caractérisation de la surface

L'état de surface des dépôts a été examiné et plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques ont été employées : la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de la rugosité de surface à l'aide d'un rugosimètre et la mesure de porosité à l'aide d'un traitement d'image.

III.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des dépôts réalisés à partir des mélanges Hap-Fap en suspension sont présentées sur la Figure IV.27. L'observation de la surface des échantillons obtenus après la projection en suspension révèle une microstructure lamellaire caractéristique des revêtements obtenus par projection thermique. La surface est rugueuse avec la présence de pores et de particules de différentes formes et dimensions. Certaines particules sont bien fondues et écrasées (cercles blanc sur les photos), d'autres présentent une forme plus sphérique. Aucune fissure n'est observée.

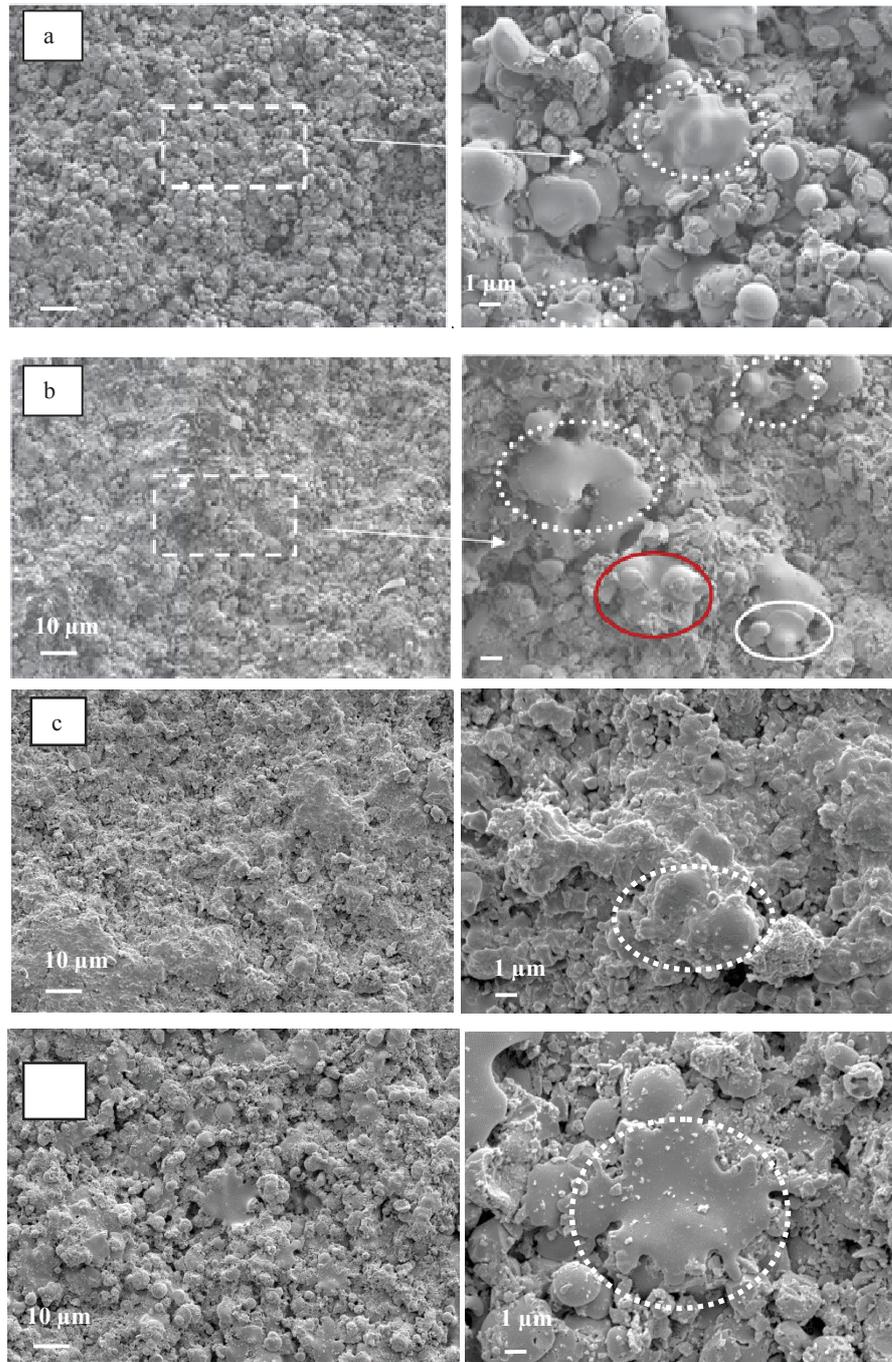


Figure IV.26. Micrographies MEB de la surface des dépôts d'alumine (a) et d'alumine- Fap : Al₂O₃-Fap (0.25% F) (b); Al₂O₃-Fap (0.5% F) (c) et Al₂O₃-Fap (1 % F) (d)

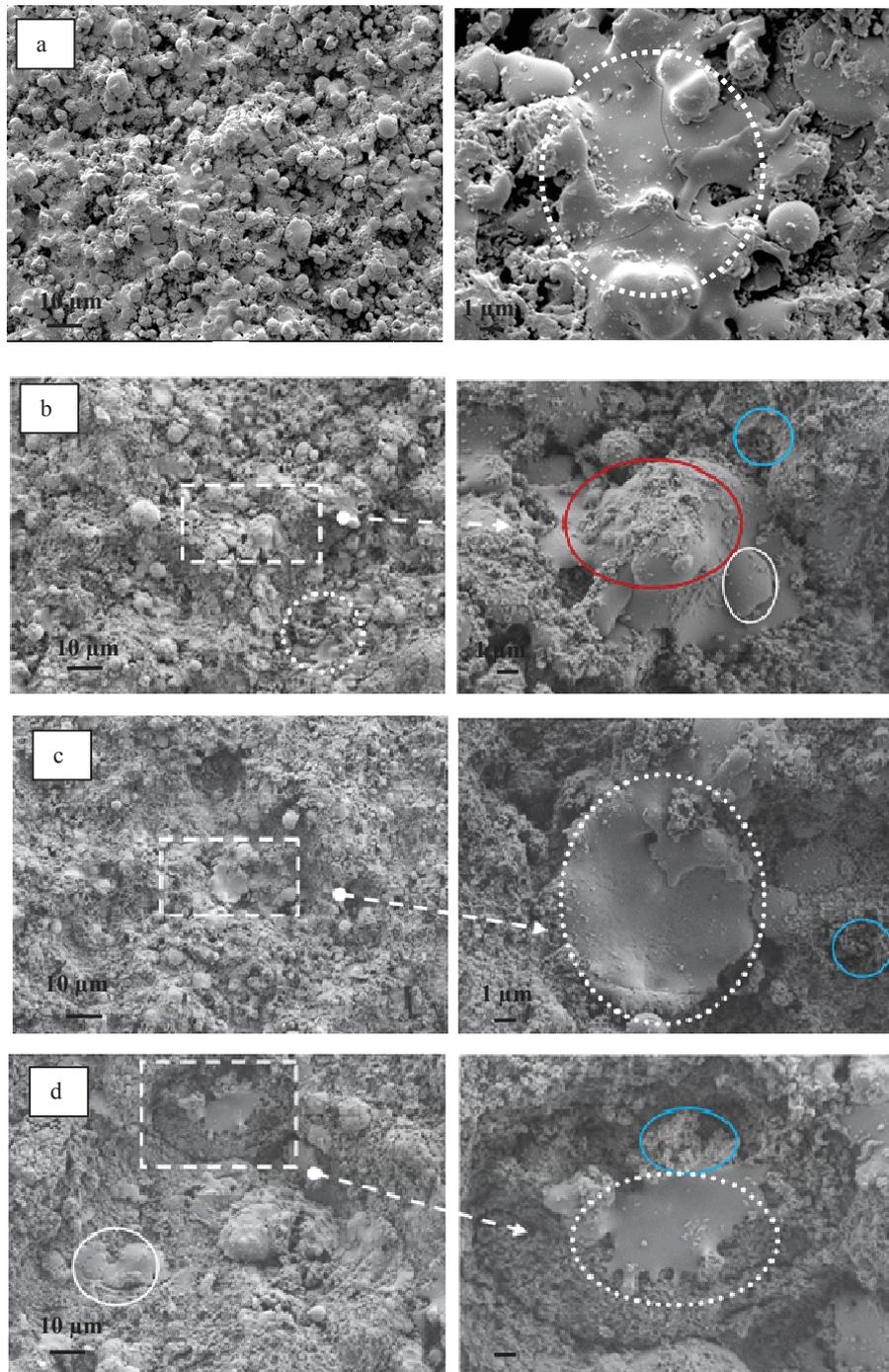


Figure IV.27. Micrographies MEB de la surface des dépôts d'Hap (a) et d'Hap- Fap : Hap- Fap (0,25% F) (b); Hap-Fap (0,5% F) (c) et Hap-Fap (1% F) (d)

III.1.2. Mesures de la rugosité de surface des dépôts

Les profils de surfaces 2D/3D des dépôts d'alumine, d'hydroxyapatite et de composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fap}$ et Hap/Fap , présentés sur la figure IV.28, montrent que la surface du composite Hap-Fap est plus rugueuse que celle du composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fap}$.

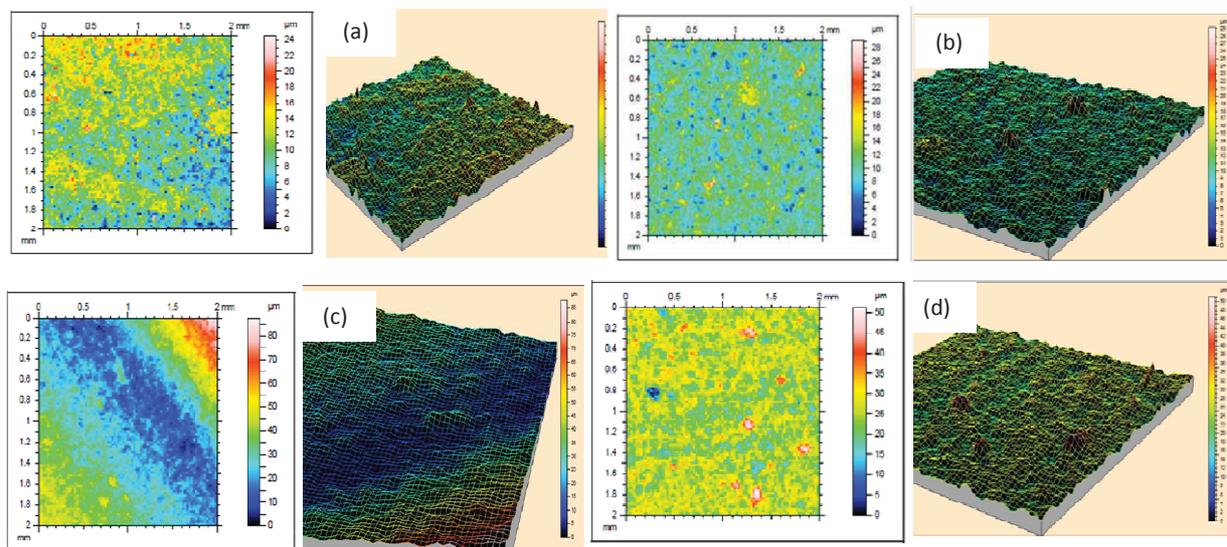


Figure IV.28. Images 2D/3D des surfaces des dépôts d'alumine (a), de composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fap}$ (0,5% F) (b), d'hydroxyapatite (c) et de composite Hap-Fap (0,5% F) (d)

Les valeurs de rugosité des dépôts mesurées à l'aide d'un rugosimètre Mitutoyo obtenus sont récapitulées dans les tableaux IV.10 et IV.11:

Tableau IV.10. Paramètres d'amplitude de rugosité des dépôts de suspensions Alumine-Fap

Longueur de l'échantionage (mm)	0,5 2,5 x 2				
Echantillons	316 L	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fap}$ (0,25% F)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fap}$ (0,5% F)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fap}$ (1% F)
Ra (μm)	0,60	1,74	2,08	2,85	3,06
Rq (μm)	0,75	2,21	2,27	3,62	3,60
Rz (μm)	4,79	13,73	17,84	21,38	17,87

Tableau IV.11. Paramètres d'amplitude de rugosité des dépôts de suspensions Hap-Fap:

Longueur de l'échantionage (mm)	0,5 2,5 x 2				
Echantillons	316 L	Hap	Hap-Fap (0,25% F)	Hap-Fap (0,5% F)	Hap-Fap (1% F)
Ra (μm)	0,60	2,06	2,28	2,56	2,93
Rq (μm)	0,75	2,17	2,92	3,21	3,66
Rz (μm)	4,79	16,90	17,89	18,00	23,78

Les diagrammes présentés sur les Figures IV. 29 et IV.30 illustrent la variation de la rugosité de la surface après projection thermique. L'analyse permet de constater d'une part que la rugosité enregistre un saut après la projection thermique pour tous les dépôts et d'autre part que les valeurs de Ra, Rq et Rz augmentent en augmentant le pourcentage de Fap dans le composite.

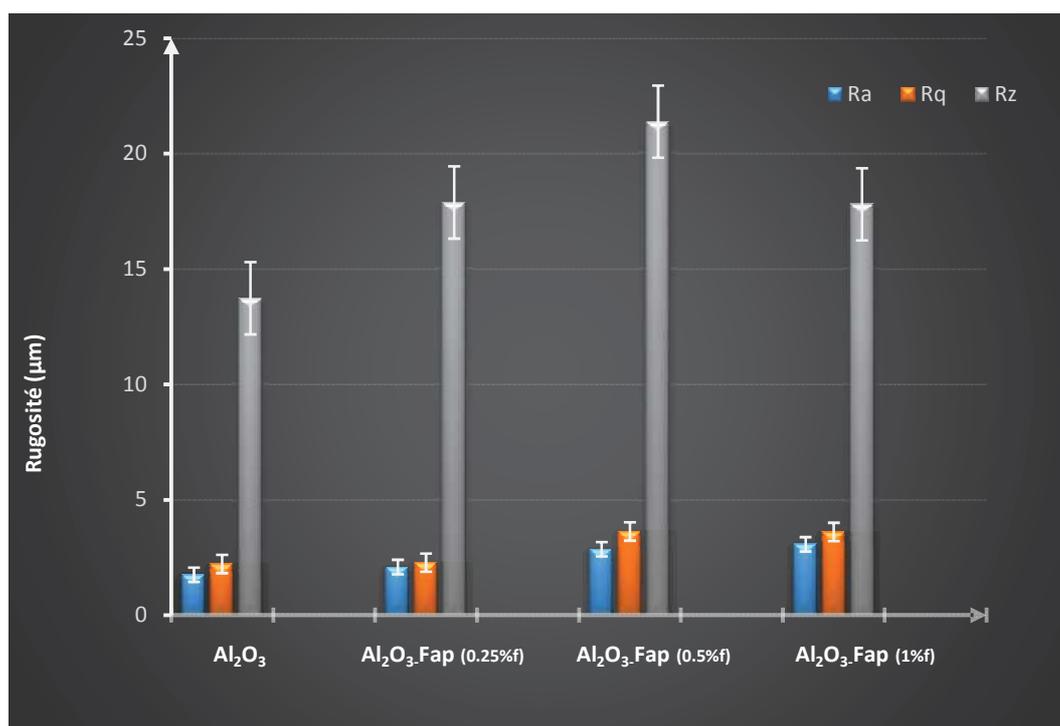


Figure IV.29. Variation de la rugosité de surface des dépôts d' Al_2O_3 et de composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fap}$.

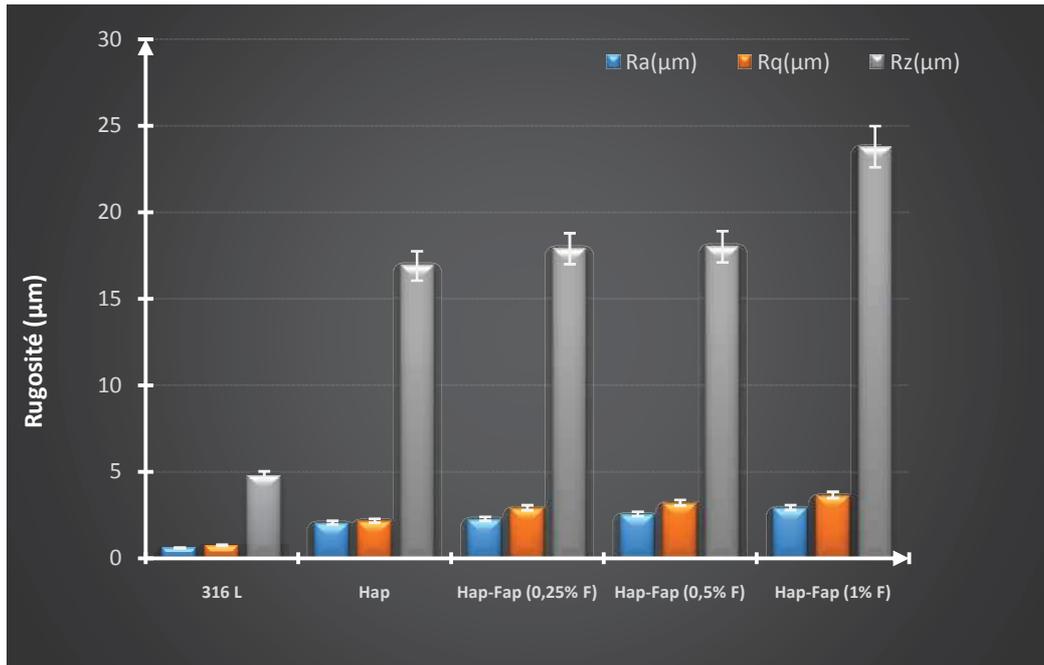


Figure IV.30. Variation de la rugosité de surface des dépôts d'Hap et de composites Hap-Fap.

Par ailleurs, si la rugosité arithmétique Ra est de $6,6 \pm 0,2$ micromètres pour le dépôt APS du composite Al_2O_3 -Fap (0,25% fluor), cette valeur diminue pour le dépôt de suspension de même composition pour atteindre une valeur de Ra de 2,3 micromètres pour une épaisseur qui varie entre 100 et 150 microns. Dans le cas des dépôts de suspension, la taille fine des particules permet en effet d'avoir des dépôts de structure plus dense et par conséquent une rugosité de surface moins importante.

IV. Etude structurale des dépôts par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X, menée directement sur les dépôts attachés au substrat, est présentée sur la figure IV.31. Le diffractogramme du dépôt d'alumine seule (IV.31(a)) révèle la présence d'une seule phase minéralogique relative à l'alumine α de structure hexagonale. La présence de la fluoroapatite (structure hexagonale) et de l'alumine α est détectée dans les dépôts de composites Al_2O_3 /Fap avec en outre la présence de fluorite (Ft) considérée comme un élément secondaire (impureté). Pour les dépôts de composites Hap/Fap (IV.31(b)) nous observons essentiellement de l'hydroxyapatite (H) et de la fluoroapatite (F).

Au sein de la couche projetée par APS, la phase majoritaire est $Al_2O_3(\gamma)$ comme nous l'avons vu précédemment.

Par contre, pour la couche projetée par SHVOF, c'est la phase $Al_2O_3(\alpha)$ qui est principalement présente. Ceci laisse à penser qu'au sein de la flamme HVOF les particules en suspension n'ont pas été complètement fondues et par conséquent que la nucléation préférentielle de la phase (γ) au cours du refroidissement rapide à l'impact n'a pas pu avoir lieu. Par ailleurs les niveaux d'impuretés semblent beaucoup moins importants dans les dépôts effectués à partir de suspensions, ce qui n'était pas attendu a priori.

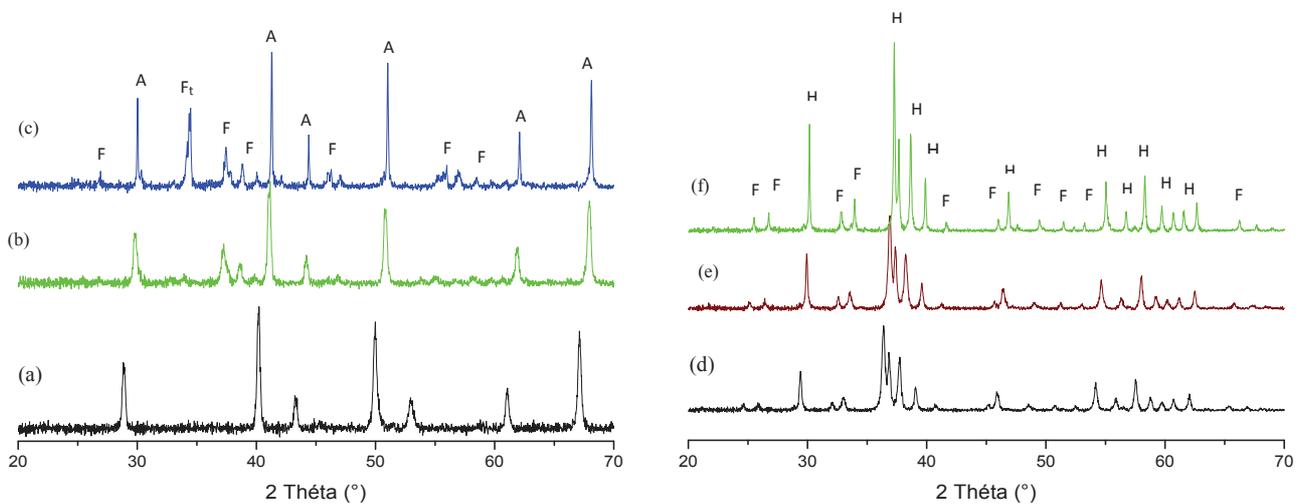


Figure IV.31. Diffractogrammes de dépôts : Al_2O_3 (a) et composites: Al_2O_3 -Fap (0,25%F) (b) et Al_2O_3 -Fap (1%F) (c) et des dépôts : Hap (d) et composites: Hap-Fap (0,25%F) (e) et Hap-Fap (1%F)(f)

A: Alumine ($\alpha-Al_2O_3$) [01-074-2206]; F: Fluoroapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) [00-015-0876]; Ft: Fluorite (CaF_2) [00-035-0816]. H: Hydroxyapatite.

V. Etude de l'interface dépôt/substrat

L'interface entre les dépôts SHVOF et le substrat (316L) a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

V. 1. Observation microscopique

Les coupes transversales de tous les dépôts présentent de façon générale une structure relativement dense (Figures IV.32 et IV.33). Un grandissement important ($50\mu m$) montre la présence de pores de tailles et de formes irrégulières, ainsi que d'agglomérats des particules qui ne sont pas parfaitement fusionnées.

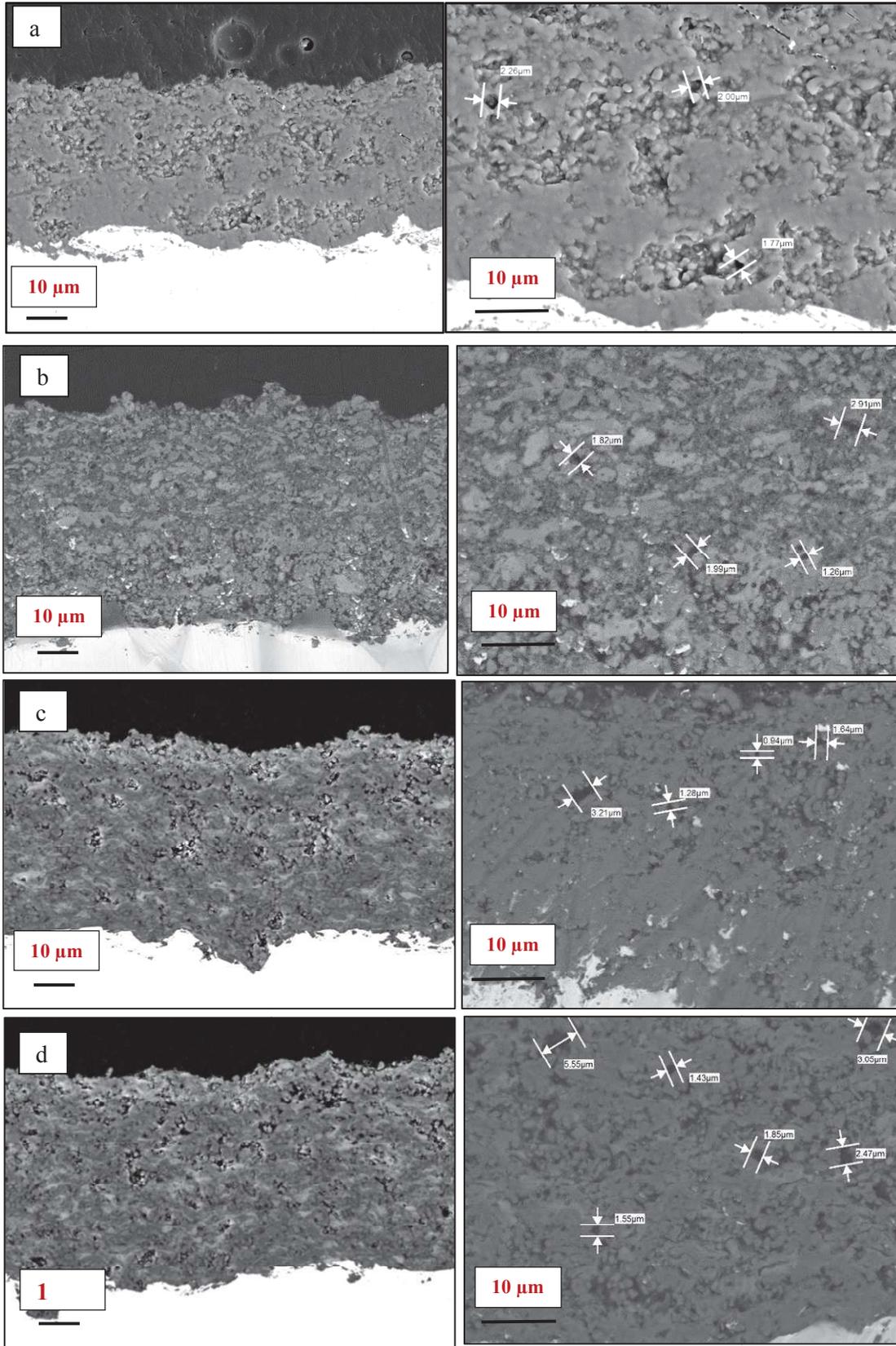


Figure IV.32. Micrographies MEB et analyses EDS de coupes transversales des dépôts de suspension d' Al_2O_3 (a) et de composite Al_2O_3 -Fap: (b):0,25 % F; (c): 0,5% F; et (d): 1%F

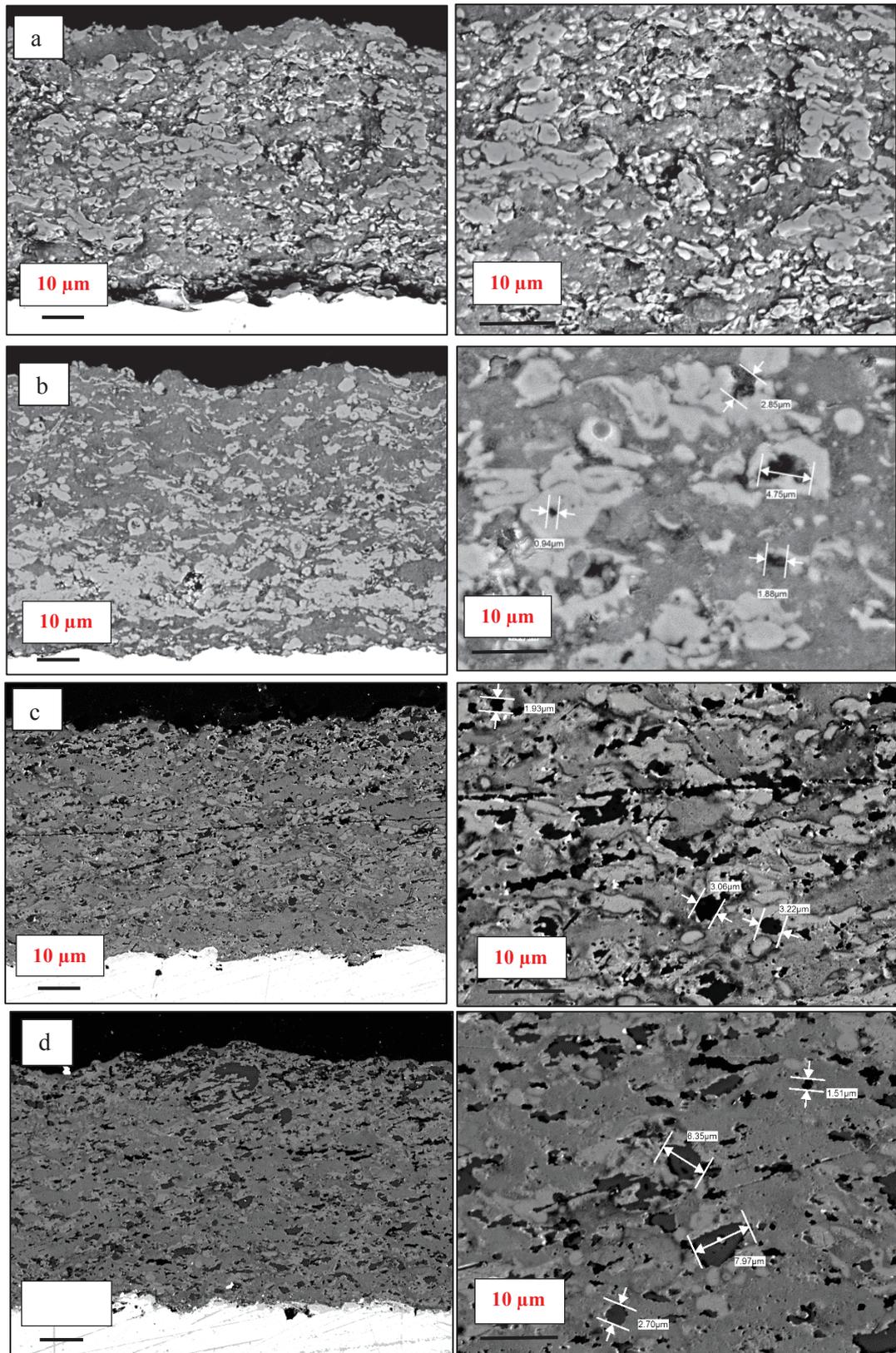
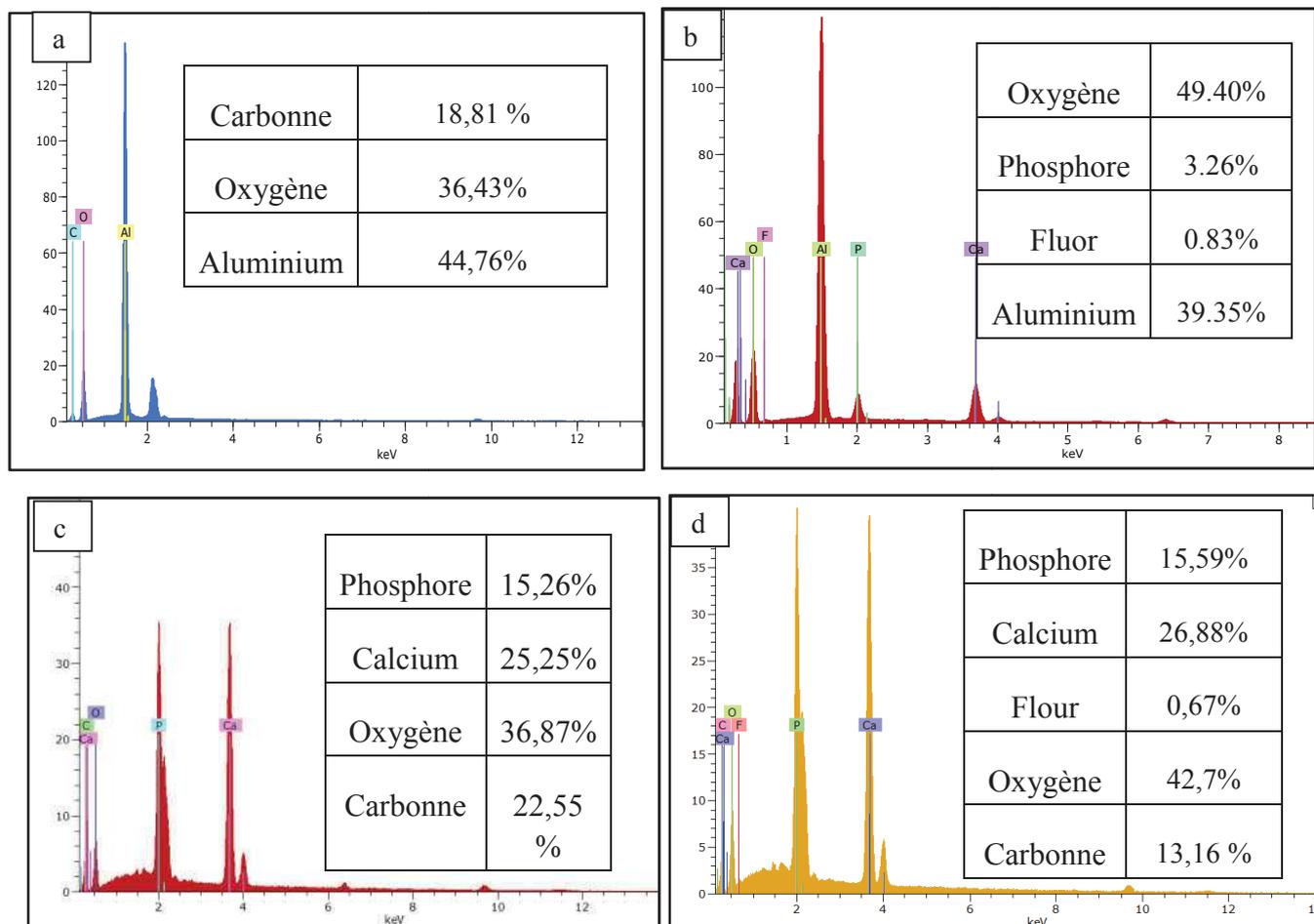


Figure IV.33. Micrographies MEB de coupes transversales des dépôts de suspension d'Hap (a) et de composites Hap-Fap: (b):0,25 % F; (c): 0,5% F; et (d): 1%F



Figures IV.34. Analyses EDX de dépôts de suspensions d' Al_2O_3 : (a), d' Al_2O_3 -Fap (1% F) : (b), d'Hap (c) et de composite Hap-Fap (1%F): (d)

V. 2. Mesure de la porosité

Des analyses d'image ont été réalisées pour déterminer quantitativement la porosité des couches projetées par SHVOF. L'analyse a été effectuée sur une dizaine de micrographies MEB réalisées avec un grandissement x1000. Pour cette analyse les images sont seuillées et converties en une image de contraste (noir pour la porosité, blanc pour le dépôt) comme le montre la figure IV.35. Les valeurs de la porosité moyenne des dépôts sont regroupées dans les tableaux IV.12 et IV.13

Pour les deux types de composites (Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap), on observe nettement que la porosité augmente avec l'augmentation du pourcentage de Fap.

Tableau IV.12. Taux de porosité des dépôts d'alumine seule et de composites Al₂O₃-Fap

Dépôts	Alumine	Alumine-Fap (0,25% de F)	Alumine-Fap (0,5% de F)	Alumine-Fap (1% de F)
% de porosité	4,96 ±0.30	5,45 ±0.40	6,25 ±0.40	6,71 ±0.30

Tableau IV. 13. Taux de porosité des dépôts d'Hap seule et de composites Hap-Fap

Dépôts	Hap	Hap-Fap (0,25% de F)	Hap-Fap (0,5% de F)	Hap-Fap (1% de F)
% de porosité	6,55 ±0.50	7,45 ±0.40	8,39 ±0.60	8,87±0.70

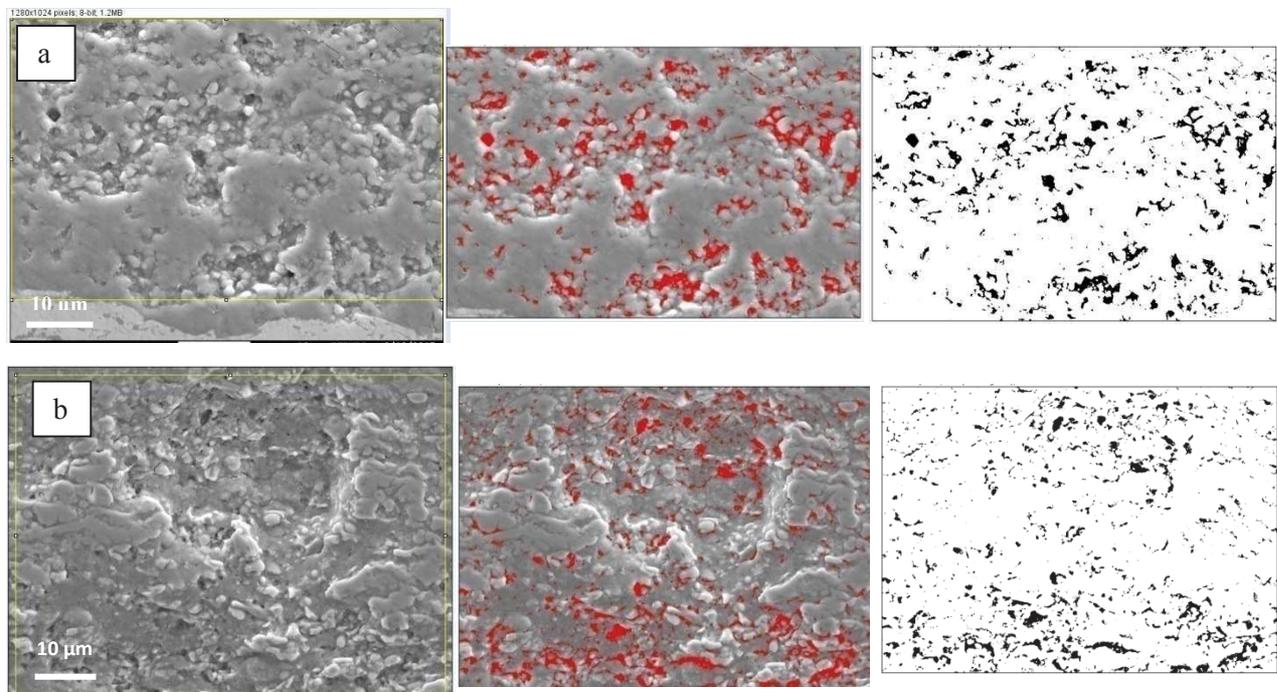


Figure IV.35. Images MEB en coupe de dépôts de composites Al₂O₃-Fap et Hap-Fap montrant le traitement d'image pour le calcul de la porosité

La projection de suspensions conduit donc à la mise en forme de revêtements plus finement structurés que ceux obtenus par APS. Les particules étant de plus petites tailles, les défauts créés le sont également. Toutefois, globalement le taux de porosité est plus important allant jusqu'à 8,87+/-0,70 %. En effet, les conditions de projection thermique utilisées, moins énergétiques, induisent la présence de particules partiellement fondues. La présence de ces particules favorise la formation de défauts dans l'empilement et est responsable de la formation des pores globulaires.

VI. Caractérisations mécaniques

VI.1. Etude de l'adhérence mécanique des dépôts

L'épaisseur des dépôts réalisés à partir des suspensions est comprise entre 100 et 150 μm pour l'ensemble des échantillons testés.

Pour tous les échantillons la rupture en traction se produit essentiellement au sein du dépôt; elle est donc cohésive. Cependant, elle est très voisine de l'interface dépôt/substrat.

Les valeurs de résistance à la traction présentées dans les figures IV.36 et IV.37 varient entre 5 et 70 MPa.

La résistance à la traction des dépôts à base d'hydroxyapatite augmente quand la quantité de Fap augmente mais la valeur moyenne reste faible (l'ordre de 10 MPa). En revanche, pour les dépôts d'alumine-Fap, l'adhésion diminue en augmentant la quantité de Fap mais la valeur moyenne est beaucoup plus élevée (de l'ordre de 60 MPa).

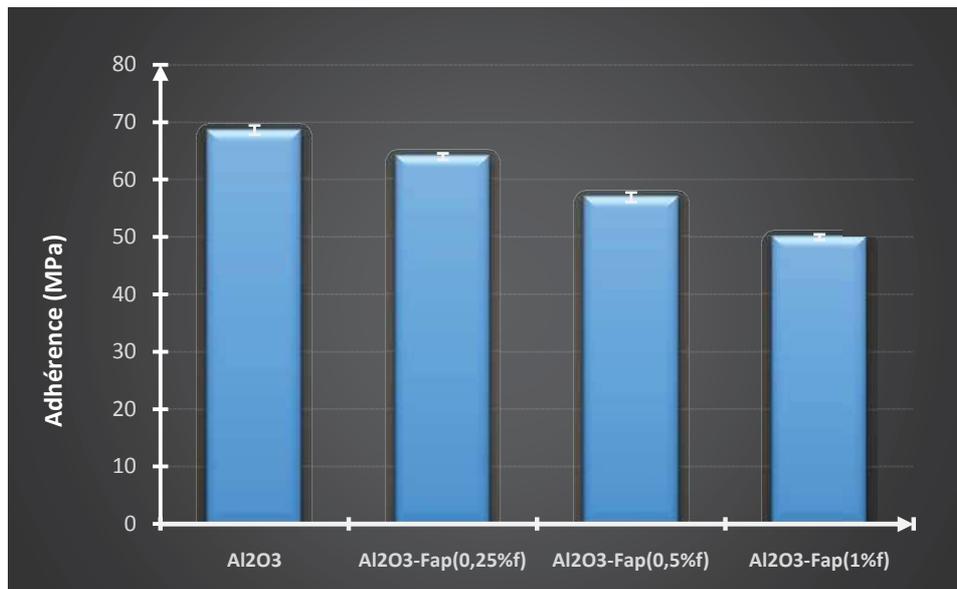


Figure IV.36. Résistance à la rupture en traction des dépôts d'Al₂O₃ et du composite Al₂O₃-Fap

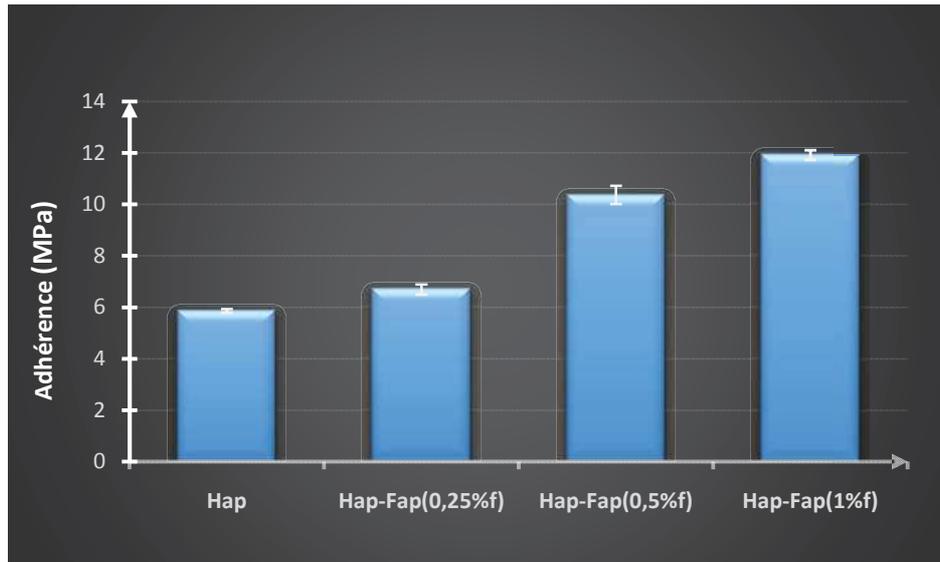


Figure IV.37. Résistance à la rupture en traction des dépôts d'Hap et du composite Hap-Fap

Globalement, les valeurs de résistance à l'arrachement des dépôts réalisés à partir de suspensions sont plus importantes que celles des dépôts APS.

VI.2. Mesures de micro-dureté

Dix essais Vickers ont été réalisés sur chaque échantillon sous une charge constante 300 g identifiée $HV_{0,3}$. Les figures IV. 38 et IV.39 permettent de visualiser la réponse du matériau à la sollicitation verticale de l'indenteur. Nous remarquons que la micro-dureté des dépôts d'alumine et de composite Al_2O_3 -Fap est beaucoup plus importante de celles d'Hap et d'Hap-Fap. De plus la structure poreuse et anisotrope des revêtements élaborés par projection de suspension est à l'origine d'une importante valeur de l'écart type qui varie entre 38 et 44 pour les dépôts d' Al_2O_3 -Fap et entre 5 et 15 pour les dépôts Hap-Fap.

Par ailleurs, si l'addition de Fap réduit la dureté du dépôt d'alumine, on constate qu'elle augmente celle du dépôt d'Hap. Elle présente donc un effet positif sur la cohésion du matériau.

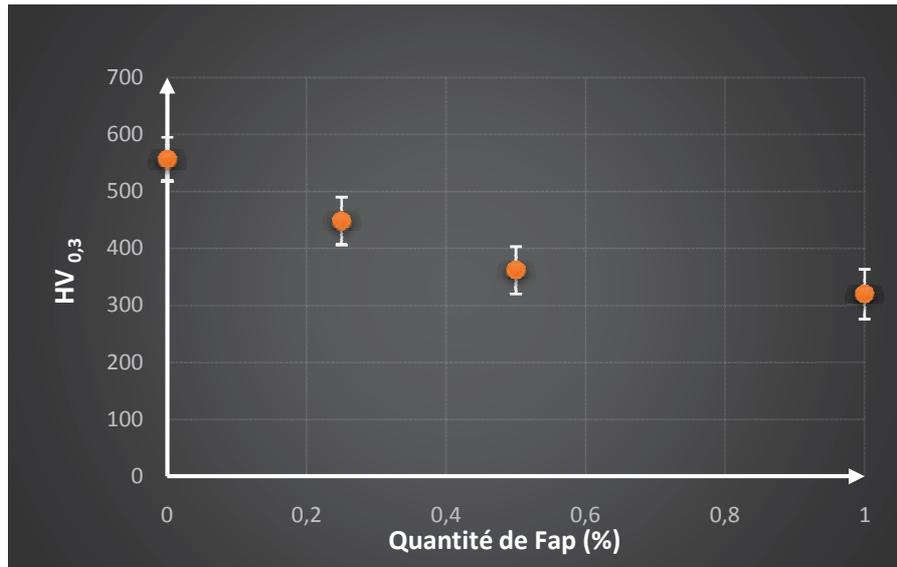


Figure IV.38. Effet de l'ajout de Fap sur la micro dureté des dépôts Al_2O_3 -Fap.

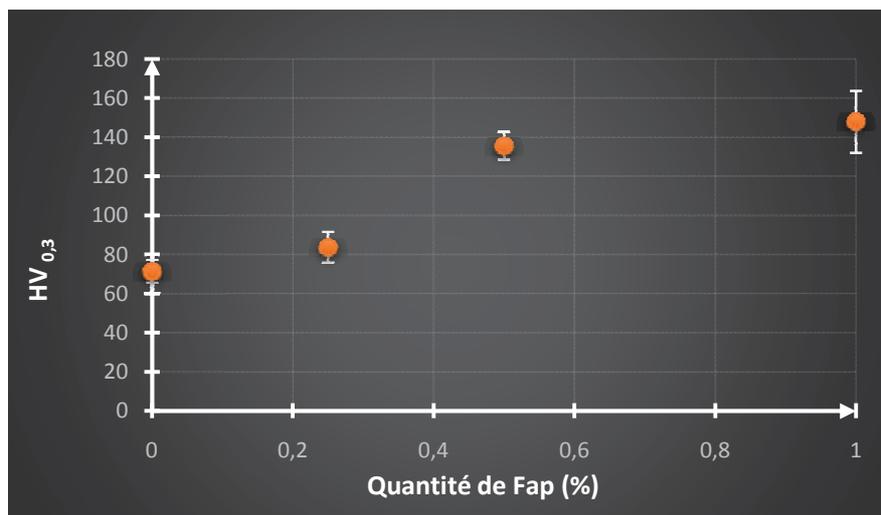


Figure IV.39. Effet de l'ajout de Fap sur la micro dureté des dépôts Hap-Fap

VI.3. Mesures du module de Young

Les valeurs du module d'Young E et du module de cisaillement G sont regroupées dans le tableau IV. 14. Il ressort de ces résultats que l'ajout de Fap ne dégrade pas et conduit même à une amélioration des propriétés élastiques des revêtements. Notons toutefois qu'une seule mesure a été réalisée sur chaque échantillon.

Tableau IV.14. Mesures du module d'élasticité des dépôts SHVOF

Echantillons	Méthode Ultrason	
	E (GPa)	G (GPa)
Dépôt Al ₂ O ₃	59,7	34,0
Dépôt Al ₂ O ₃ -Fap (0,25%F)	62,9	33,5
Dépôt Al ₂ O ₃ -Fap (0,5%F)	82,6	32,4
Dépôt Al ₂ O ₃ -Fap (1%F)	98,3	34,4
Dépôt Hap	32,1	44,2
Dépôt Hap-Fap(0,5%F)	42,0	36,8
Dépôt Hap-Fap(1%F)	38,9	43,3

VII. Discussion

Une étude structurale et mécanique des dépôts APS et SHVOF permet de comparer les propriétés des dépôts élaborés. Une analyse minéralogique des dépôts nous a montré que l'alumine n'a pas subi de changement de système cristallin lors de la projection en suspension SHVOF. Tandis qu'au sein de la couche projetée par APS la phase majoritaire est Al₂O₃ (γ), ce qui résulte d'une germination préférentielle de cette phase en condition de refroidissement rapide.

Le principe de construction d'un dépôt élaboré par le procédé SHVOF a été décrit par Bacciochini [13]. Il observe la présence d'une couche colonnaire à l'interface substrat/dépôt d'une centaine de nanomètres. Les colonnes de taille nanométrique présentent une croissance continue à travers plusieurs lamelles. Ce type de croissance est caractéristique d'un contact parfait entre les différentes particules étalées et les conditions optimales avec lesquelles elles ont été refroidies. La résistance thermique de contact est modifiée par la présence des premières lamelles et le refroidissement est nettement moins efficace. Les particules ont ainsi le temps de retrouver une forme globulaire avant solidification. De plus, en fonction de la nature de la suspension injectée (matériaux, liquide porteur, taux de charge) et des conditions opératoires (pression d'injection, conditions plasma...), il est possible d'obtenir des structures

relativement différentes comme par exemple un matériau biphasique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ très dense [14] ou un matériau très poreux et finement structuré [15].

Les dépôts SHVOF obtenus avec la poudre composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fap}$ montrent une rugosité plus faible que les dépôts Hap-Fap. En revanche, la rugosité APS est beaucoup plus importante. De fait, le profil de rugosité obtenu est imposé par le profil initial de rugosité du substrat et répartition granulométrique des particules de la poudre projetée. En effet, dans le cas des dépôts SHVOF, la taille fine des particules va permettre d'avoir des dépôts de structure plus dense et par conséquent une rugosité de surface moins importante. En revanche ce phénomène n'a pas été observé dans un autre travail similaire sur la mise en forme de zircone yttrée par SPS [16]. La rugosité de surface devient trop importante pour atteindre une valeur de $10\ \mu\text{m}$ pour une épaisseur limite d'environ 120 microns. Mais, dans cette étude le profil de la rugosité est imposé par rugosité du dépôt APS effectué au paravant ($5\ +/-\ 0,3$).

L'adhérence des dépôts réalisés à partir de suspensions est plus élevée. Ce fait est attribuable aux contraintes à l'interface dépôt/substrat qui sont d'autant plus élevées que la température du plasma est importante. Afin de relâcher ces contraintes, une fissuration au sein du dépôt ou une perte d'adhérence du dépôt sur le substrat sont souvent observées.

Par ailleurs, la structure poreuse et anisotrope des revêtements élaborés par projection thermique est à l'origine d'une diminution de certaines propriétés (propriétés mécaniques par exemple) du matériau obtenu par rapport au matériau dense. En revanche, certaines propriétés physiques des dépôts sont recherchées à savoir la rugosité de la surface et la porosité du matériau afin d'augmenter la prolifération des cellules osseuses sur l'implant.

Dans les deux procédés APS et SHVOF, le mécanisme d'adhésion qui prédomine est l'accrochage mécanique. Celui-ci a lieu lorsque la rugosité moyenne du substrat est de même ordre de grandeur que l'épaisseur de la lamelle : quelques micromètres pour les dépôts APS et pour les dépôts SHVOF. Un autre mécanisme d'adhésion peut intervenir. Valette et al. [17] ont démontré qu'en projection plasma conventionnelle une interphase peut être créée par oxydation résultant de la solidification des lamelles Al_2O_3 sur une couche d'oxyde de fer d'un substrat en acier.

La microstructure est responsable des variations de dureté. En effet, une structure poreuse peut permettre le glissement de matière et la réorganisation de celle-ci sous la charge ce qui se matérialise par un enfoncement beaucoup plus profond lorsque des porosités sont présentes, caractéristique d'une dureté plus faible. Ce fait a aussi été observé pour des matériaux poreux

par Gross et al [18] et Gao et al [19-20] qui montrent que la dureté augmente avec la densité du matériau.

L'ajout de Fap, que ce soit dans l'alumine ou dans l'Hap, permet d'augmenter la surface d'échange entre les cellules osseuses et l'implant et en conséquence, d'assurer une bonne adhésion.

Conclusion

La voie classique de projection de poudre APS et la voie de projection d'une suspension conduisent à la formation de dépôts avec des propriétés physico-chimique et mécaniques différentes. En comparant ces deux voies on observe que les poudres utilisées en APS possèdent des tailles relativement importantes (22-40 μ m) et que leurs moyens de mise en forme (broyage, corroyage, fusion) ne permettent pas d'obtenir des poudres de haute pureté. En effet, la présence d'impuretés est souvent de l'ordre du pourcent dans les poudres commerciales et ces dernières vont inévitablement se retrouver piégées dans le revêtement une fois mis en forme. En revanche, les poudres fines utilisées pour les suspensions permettent d'obtenir des produits d'une plus grande pureté [21]. Le procédé de projection d'une suspension permet ainsi d'obtenir des dépôts contenant moins d'impuretés. De plus ce procédé permet d'élaborer des dépôts relativement fins, de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, adhérant sur surface polie ou rugueuse. Les couches ainsi réalisées présentent une microstructure particulière de type granulaire. La surface des dépôts SHVOF se caractérise donc par un relief moins rugueux que celui des dépôts obtenus par APS.

Le revêtement Al₂O₃-Fap obtenu par projection d'une suspension présente une structure qui paraît moins dense que celle d'un dépôt APS toutefois ce revêtement présente une tenue mécanique et une micro dureté plus importantes que celles des dépôts réalisés par APS.

Ce chapitre a permis d'identifier les différents mécanismes physiques et mécaniques mis en jeu lors de la réalisation d'un revêtement par projection thermique APS et SHVOF. Il semble dès lors possible d'élaborer des dépôts par projection de suspensions de composites Hap-Fap possédant une distribution en taille de pores étendue et une rugosité de surface adaptée pour assurer l'accrochage mécanique des cellules osseuses sur l'implant ainsi que des propriétés mécaniques (adhérence et microdureté) améliorées par l'ajout de Fap dans l'hydroxyapatite.

Références

- [1] **E. Bouyer, F. Gitzhofer, et M. Boulos.** "Suspension plasma spraying for hydroxyapatite powder preparation by RF plasma," IEEE Transactions on Plasma Science, 1997, Vol. 25, pp. 1066-1072.
- [2] **E. Bouyer, F. Gitzhofer et M. Boulos.** "The suspension plasma spraying of bioceramics by induction plasma". Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 1997, Vol. 49, pp. 58-62.
- [3] **R. Hui, Z. Wang, O. Kesler, L. Rose, J. Jankovic, S. Yick, R. Maric, et D. Ghosh.** "Thermal plasma spraying for SOFC: Applications, potential advantages, and challenges". Journal of Power Sources, 2007, Vol. 170, pp. 308-323.
- [4] **D. Waldbilliget, O. Kesler.** "Characterization of metal-supported axial injection plasma sprayed solid oxide fuel cells with aqueous suspension plasma sprayed electrolyte layers," Journal of Power Sources, 2009, Vol. 191, pp. 320-329.
- [5] **R. McPherson.** "The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings". Thin Solid Films, 1981, Vol.83, pp. 297-310
- [6] **R. McPherson.** "On the formation of thermally sprayed alumina coatings". J. Mater. Sci., 1980, Vol. 15, pp. 3141-3149.
- [7] **D. Asmi, I. N. Low, B. H. O'Connor, C. Buckley.** "Phase compositions and depth profiling of Calcium Aluminates in a functionally-Graded Alumina/Calcium-Hexaluminate Composite". Journal of Materials Processing Technology, 2001, Vol. 118, pp. 219-224.
- [8] **A. Gutiérrez-Alejandre, M. Gonzalez-Crus, M. Trombetta, G. Busca, J. Ramirez.** "Characterization of Alumina-Titania Mixed Oxide Support, Part II: Al₂O₃-based Supports". Microp. Mesop. Mat., 1998, Vol. 23, pp. 265-275.
- [9] **I. Demnati.** "Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux," Université de Toulouse, Sciences de la Matière (SDM)". France, 2011.
- [10] **K.A. Grossand, A. Kovalevskis.** "Mold manufacture with plasma spraying" Journal of Thermal Spray Technology, 1996, Vol. 5, pp. 469-475.
- [11] **K A. Bhadang, K A. Gross.** "Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings". School of Physics and Materials Engineering, Building 69, Monash University, Australia, 2004.

- [12] **A. Josa, MS. Hanzlik, S. Judd.** “Day PhD and Acknowledged Contributors: Ingrowth Retrieval Study, Bone Ingrowth in Well-Fixed Retrieved Porous Tantalum Implants”. *The Journal of Arthroplasty*. 2013, Vol. 28, pp. 922–927.
- [13] **A. Bacciochini, J. Ilavsky, G. Montavon, A. Denoirjean, F. Ben-Ettouil, S.Valette, P. Fauchais, K. Wittmann-Ténéze.** «Quantification of void network architectures of suspension plasma-sprayed (SPS) yttria-stabilized zirconia (YSZ) coatings using Ultra small angle X ray scattering (USAXS) », *Materials Science and Engineering*, 2010, Vol. 528, pp. 91-102.
- [14] **O. Tingaud, P. Bertrand, G. Bertrand.** «Microstructure and tribological behaviour of suspension plasma sprayed Al_2O_3 and Al_2O_3 -YSZ composite coatings». *Surface and Coatings Technology*, 2010.
- [15] **R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand.** « Influence of suspension characteristics on coatings microstructure [obtained by suspension plasma spraying] ». *Surface and Coatings Technology*, 2008, Vol. 202, pp. 4337–4342.
- [16] **R. Vert.** "Réalisation par projection plasma d'un revêtement céramique adhérent sur un substrat métallique mince et de faible rugosité de surface : Approche originale par l'intermédiaire d'une sous-couche nanostructurée". Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2011.
- [17] **S. Valette, G. Trolliard, A. Denoirjean, P. Lefort.** "Iron/wüstite/magnetite/alumina relationships in plasma coated steel: A TEM study". *Solid State Ionics*, 2007, Vol.178, pp. 429-437.
- [18] **K. A. Gross and L. M. Rodriguez-Lorenzo.** *Biomaterials*, 2004, Vol. 25, pp. 1385-1394.
- [19] **L. Gao, J.S. Hong, H. Miyamoto, S.D.D.L. Torre.** *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, Vol. 20, pp. 2149-2152.
- [20] **L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa, S.D.D.L. Torre.** *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, Vol. 19, pp. 609-613.
- [21] **P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Ténéze.** «Parameters controlling liquid plasma spraying: Solutions, sols, or suspensions». *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, Vol. 17, pp. 31-59.

CHAPITRE V :

ÉTUDE TRIBOLOGIQUE

I. Introduction

La tribologie est une science pluridisciplinaire faisant appel à des notions de mécanique, de physicochimie et de science des matériaux. Au début du vingtième siècle, elle s'intéressait particulièrement au volume des matériaux en contact [1] [2]. Au milieu de vingtième siècle, elle s'intéresse à l'étude des surfaces grâce aux concepts de la physique des surfaces [3]. Depuis une vingtaine d'années, la recherche en tribologie porte sur l'étude de la dynamique des interfaces en intégrant le rôle des éléments inter-faciaux dans un contact[4]. Cette dernière notion a permis une bonne compréhension des mécanismes de frottement et d'usure.

La tribologie recouvre tous les domaines du frottement qui est la résistance à un déplacement exigé et de l'usure suite à la dégradation de la surface qui se traduit par une perte de matière.

Les métaux et les alliages sont depuis longtemps utilisés pour les applications biomédicales. L'étude des biomatériaux et leurs développements ont permis d'améliorer le confort de patients qui souffrent de problèmes fonctionnels. Parmi les matériaux les plus utilisés pour les prothèses on trouve l'acier inoxydable 316L étant donné ses bonnes propriétés mécaniques et sa bonne résistance à la corrosion [5] [6]. En revanche ce matériau présente des faibles propriétés tribologiques [7]. Des dégradations mécaniques ou biologiques peuvent alors survenir nécessitant une reprise de la prothèse.

Plusieurs travaux de recherches ont montré que le relargage de molybdène, de nickel et de chrome dans l'organisme pourrait causer des réactions immuno-allergiques et inflammatoires [8]. Des traitements de surface (nituration, implantation ionique, revêtement d'hydroxyapatite) sont donc souvent effectués. Pour le choix des revêtements un compromis doit être trouvé entre la résistance mécanique, le comportement physico-chimique et biologique et la biocompatibilité.

Dans ce travail deux types de matériaux ont été considérés : l'alumine-fluorapatite et l'hydroxyapatite-fluorapatite. Ces matériaux ont été déposés par projection thermique comme indiqué dans le chapitre précédent.

Dans ce chapitre, une étude des propriétés tribologiques des deux types de dépôts de composites a été menée à partir d'essais de type « pion-disque » en régime non lubrifié. Les caractéristiques tribologiques (coefficient de frottement et coefficient d'usure) des dépôts composites ont été déterminées. Des observations au microscope électronique à balayage

couplées à des analyses EDS des faciès d'usure des dépôts et des débris d'usure ont été également effectuées.

II. Résultats

Dans un objectif de clarté les résultats sont présentés en deux parties selon le type de procédé de projection thermique: APS et SHVOF. Pour chaque partie, le comportement des revêtements à base d'alumine ou à base d'hydroxyapatite avec ou sans addition de fluorapatite, ont été étudiés selon les mêmes conditions opératoires.

II.1. Mesures de frottement

II.1.1. Comportement des revêtements APS

L'évolution du coefficient de frottement contre une bille d'alumine en fonction du nombre de cycles est présentée sur la Figure V.1. Le comportement de revêtements APS d'alumine seule et du composite Al_2O_3 -Fap (0,25%F) pour une charge de 5 N indique une stabilité du coefficient de frottement et une réduction du bruit une fois que le contact est stabilisé. Contre le revêtement d'alumine, le bruit est plus faible que contre le revêtement de composite Al_2O_3 -Fap (0,25%F), indiquant un contact plus stable avec toutefois une valeur plus élevée.

Ainsi le coefficient du frottement se situe vers 0,7 pour le dépôt Al_2O_3 -Fap (0,25%F) contre 0,77 pour celui de l'alumine seule. Ainsi l'incorporation de particules de Fap permet de réduire le coefficient de frottement.

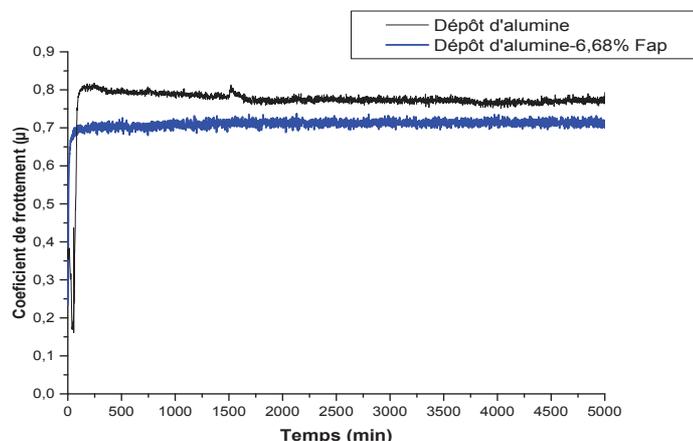


Figure V.1. Evolution du coefficient de frottement de dépôts d'alumine et d'alumine-6,68% Fap en fonction du temps

II.1.2. Comportement des revêtements en suspension

➤ Revêtement SHVOF Al_2O_3 -Fap

Les courbes de frottement des dépôts SHVOF (Figure V.2) montrent que le coefficient de frottement commence vers 0,2 pour tous les dépôts et se stabilise ensuite à $0,65 \pm 0,08$ pour le dépôt d'alumine seule et à $0,55 \pm 0,03$ pour les dépôts composites Al_2O_3 -Fap. Ces valeurs sont inférieures à celle du dépôt d' Al_2O_3 APS (0,77) et du dépôt Al_2O_3 -Fap (0,25%F) (0,7), et ceci même avec un état de surface plus rugueux. En réduisant la taille de la poudre, le coefficient de frottement des revêtements est donc diminué. En outre l'ajout de la fluoroapatite agit sur le comportement tribologique en réduisant le coefficient de frottement.

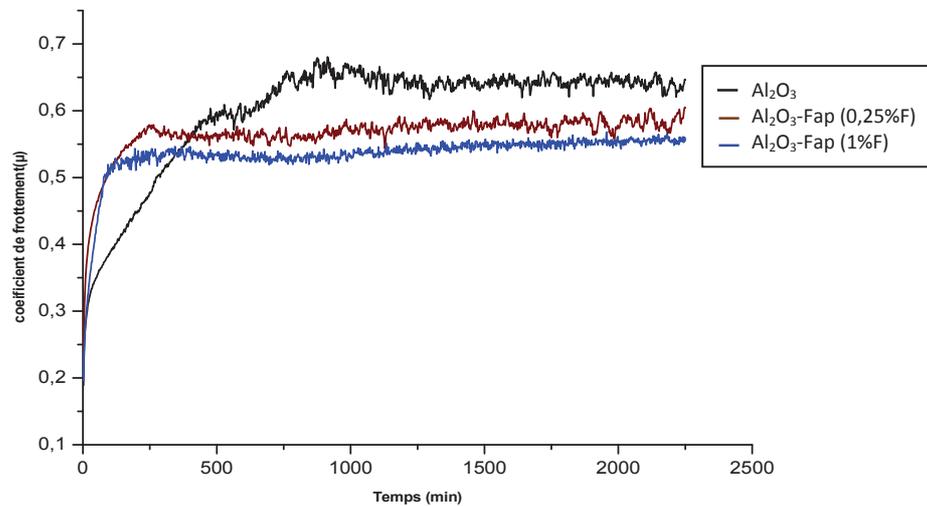


Figure V.2. Evolution du coefficient de frottement des dépôts : d' Al_2O_3 ; d' Al_2O_3 -Fap (0,25% F) et d' Al_2O_3 -Fap (1% F) en fonction du temps

➤ Revêtement SHVOF Hap-Fap :

L'évolution du coefficient de frottement des revêtements SHVOF d'hydroxyapatite et des composites Hap-Fap (0,25%F et 1%F) au cours de l'essai est présentée sur la figure V. 3. Les courbes relatives aux dépôts d' Hap et d' Hap-Fap testées à température ambiante sont plus irrégulières que celles des dépôts d'alumine. Pour le dépôt d'Hap seule le coefficient de frottement se stabilise aux alentours de 0,8. Pour les dépôts composites Hap-Fap, l'addition de la Fap conduit, comme pour les composites à base d'alumine, à une réduction du coefficient de friction. Cette réduction est d'autant plus importante que le taux de Fap est important. Toutefois, pour un taux de Fap correspondant à 1% de fluor le coefficient est beaucoup moins stable, présentant des élévations régulières suivies de brusques diminutions qui font penser à des phénomènes d'accumulation-rupture.

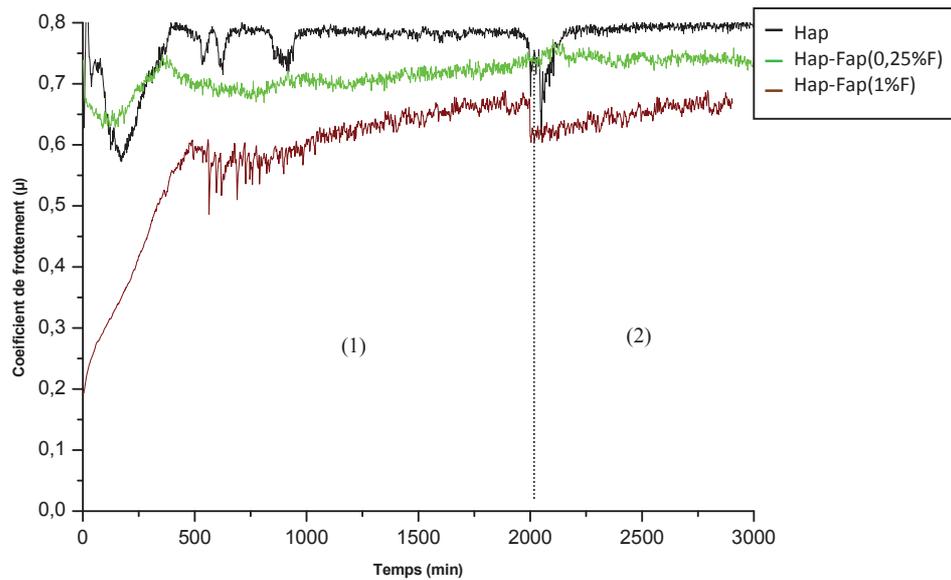


Figure V.3. Evolution du coefficient de frottement des dépôts : d'Hap ; d'Hap-Fap (0,25% F) et d'Hap-Fap (1% F) en fonction du temps

II.2. Mesure du taux d'usure

L'évaluation de l'usure de nos revêtements a été déterminée grâce à un profilomètre 3D équipé d'un capteur inductif (cf. chapitre II).

II.2.1. Revêtement APS

Les résultats de calcul du taux d'usure pour les revêtements APS d' Al_2O_3 et de composite Al_2O_3 -Fap (0,25 %F) sont présentés dans la figure. V.4. Au vu de cette figure nous remarquons que le taux d'usure des revêtements est nettement moins important que celui de l'acier inoxydable nu. En outre, nous remarquons que le taux d'usure du dépôt d' Al_2O_3 ($1,9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) est deux fois moins important que celui du composite Al_2O_3 -Fap (0,25 %F) ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) qui possède un coefficient de frottement plus faible.

Pour mieux comprendre le mécanisme d'usure des revêtements déposés, les surfaces frottantes de chaque échantillon et la surface des billes ont été observées au MEB.

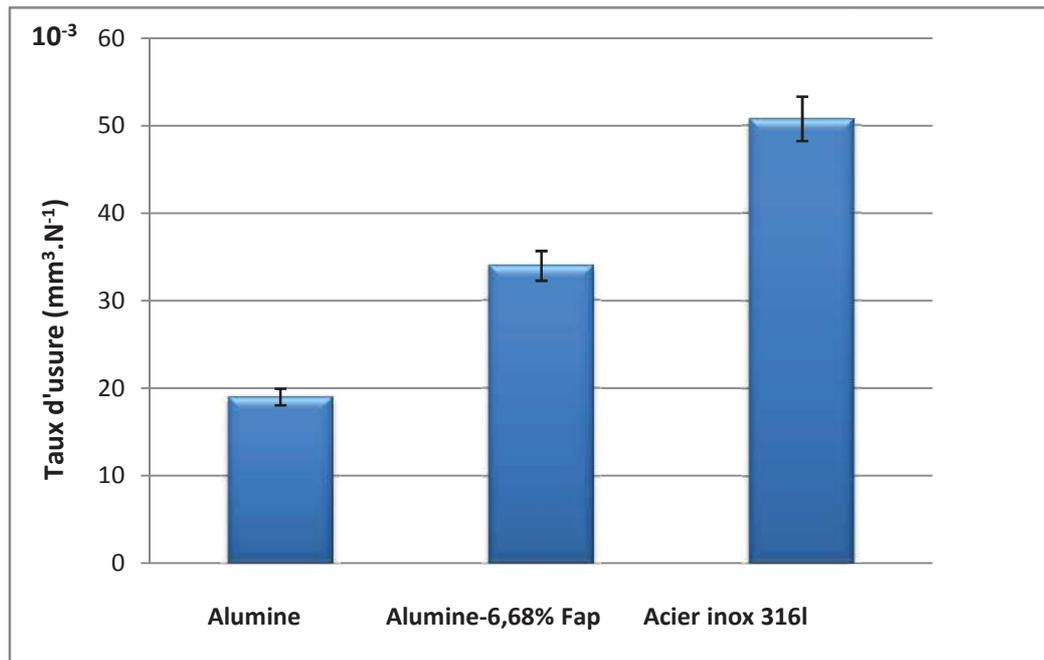


Figure V.4. Taux d'usure des dépôts alumine et alumine-Fap (0, 25% F) sur acier inox

➤ *Observation MEB des surfaces endommagées*

Une observation MEB des surfaces usées des échantillons et des billes d'alumine est présentée sur les figures V. 5 et V. 6. Dans le cas du revêtement d'alumine pure (image V.5-a), on observe un comportement d'écaillage sur la surface de la piste de contact.

Sur la surface de contact du revêtement Al_2O_3 -Fap (image V.5-b) on observe la présence de stries et de rayures typiques d'un phénomène d'abrasion. Une observation de la bille en alumine (figure V.6-b) permet d'observer des particules de Fap transférées du dépôt composite Al_2O_3 -Fap (corps le plus « doux ») vers la bille d'alumine (corps le plus dur).

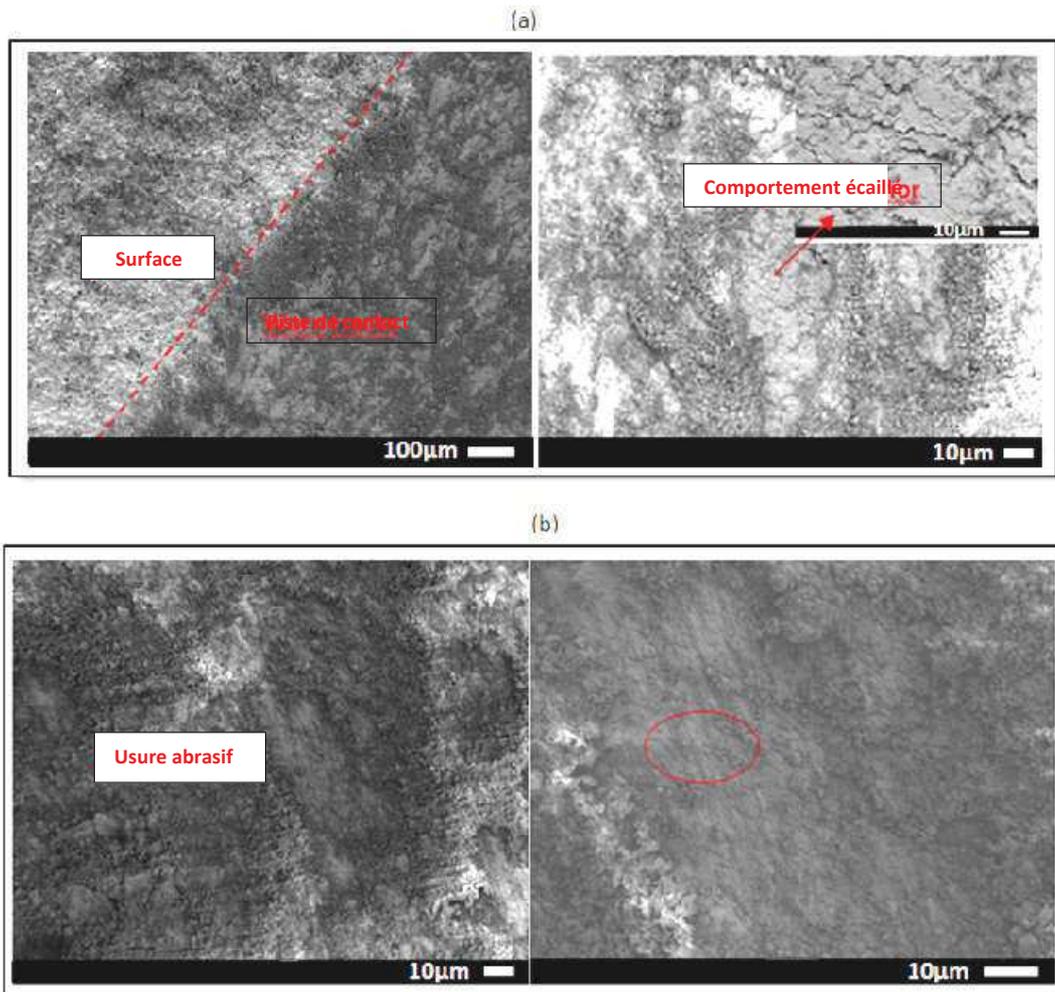


Figure V.5. Observations au MEB de la piste de frottement des dépôts: Al_2O_3 (a) et Al_2O_3 -Fap (0,25%F) (b)

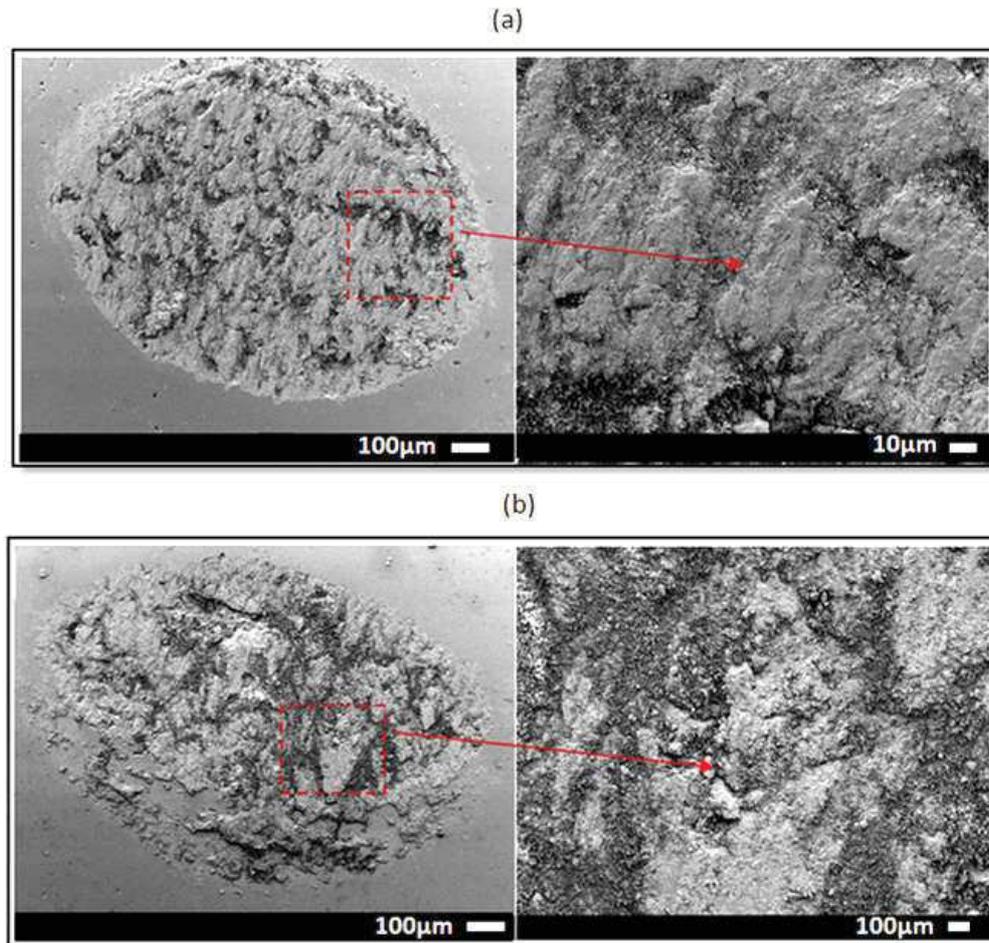


Figure V.6. Observation au MEB de la surface usée de la bille en alumine après un frottement contre des dépôts : Al_2O_3 (a) et Al_2O_3 -Fap (0,25%F) (b)

II.2.2. Revêtement SHVOF

Les résultats des mesures d'usure réalisées après les essais tribologiques en régime de frottement sec continu pour les revêtements SHVOF sont présentés sur les figures V. 7 et V.8. Comme pour les revêtements APS, l'usure totale a été déterminée à partir de relevés profilométriques de la trace de frottement après les essais tribologiques. Pour comparer la valeur de l'usure totale des revêtements APS et SHVOF, nous avons utilisé les mêmes paramètres tribologiques (5N et 3000 cycles). En premier lieu, on remarque que le comportement à l'usure du composite Al_2O_3 -Fap en suspension est similaire à celui des revêtements APS en fonction de l'addition de Fap. Toutefois le taux d'usure est beaucoup moins important (réduction d'un facteur 3). Pour le composite Hap-Fap, le comportement est inverse : le taux d'usure diminue avec l'addition de Fap, ce qui va dans le sens de l'évolution du coefficient de friction.

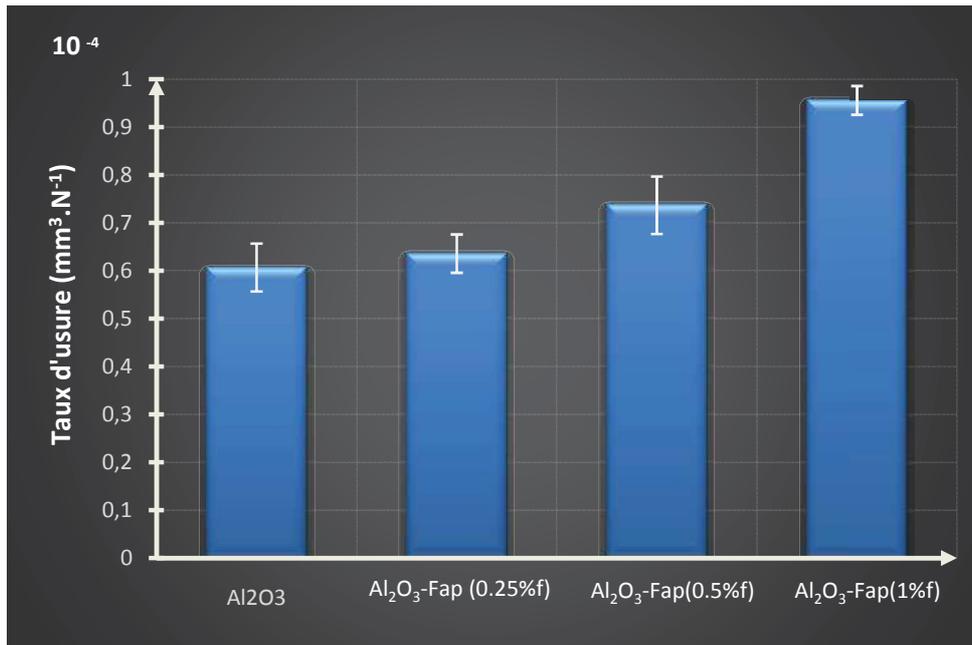


Figure V.7. Taux d'usure des dépôts d'alumine et d'alumine-Fap (0, 25%f)

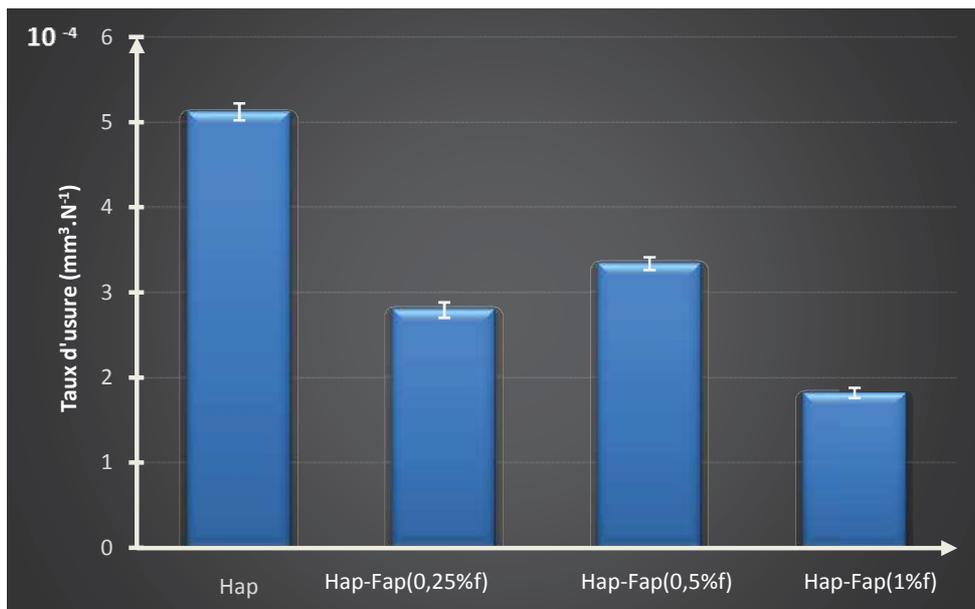


Figure V.8. Taux d'usure des dépôts Hap et Hap-Fap (0,25%f)

➤ **Observation MEB de surfaces endommagées**

Des observations au MEB de la surface des disques ont été réalisées de manière à préciser le type d'endommagement. Les figures V.9 et V.10 présentent différentes zones de la piste des disques. La surface de la piste de frottement est relativement lisse et uniforme ; elle est usée petit à petit sans arrachement détectable ni fissure.

Les débris issus des disques revêtus sont éventuellement de fins débris de Fap. Comme dans le paragraphe précédent, les fines particules de Fap détachées du revêtement composite

semblent jouer un rôle de lubrification ce qui va faciliter le glissement de la bille d'alumine et diminuer le coefficient de frottement.

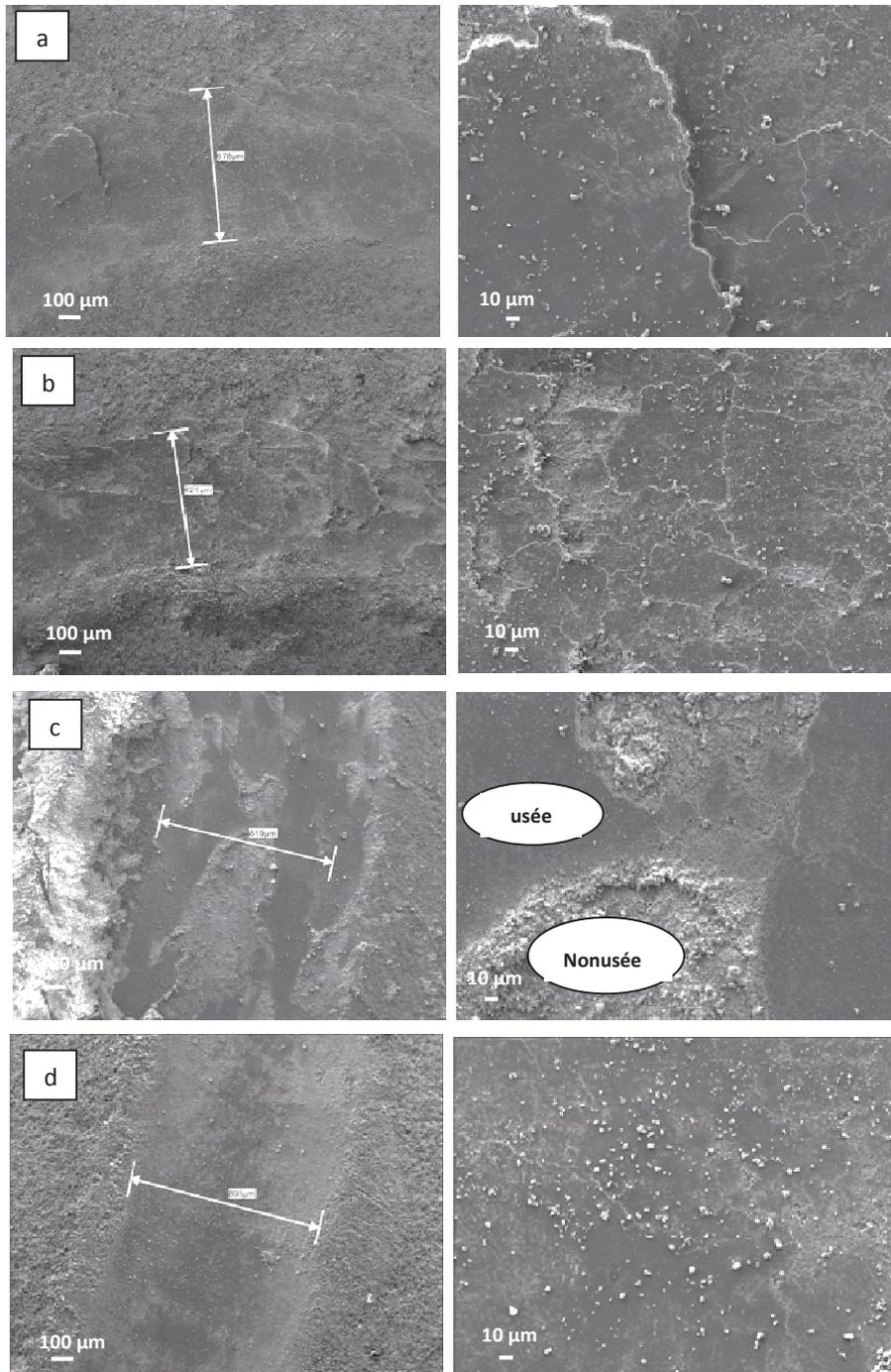


Figure V.9. Photos MEB de la piste de frottement des dépôts: Al_2O_3 (a), Al_2O_3 -Fap (0,25%F) (b), Al_2O_3 -Fap (0,5%F) (c) et Al_2O_3 -Fap (1%F) (d)

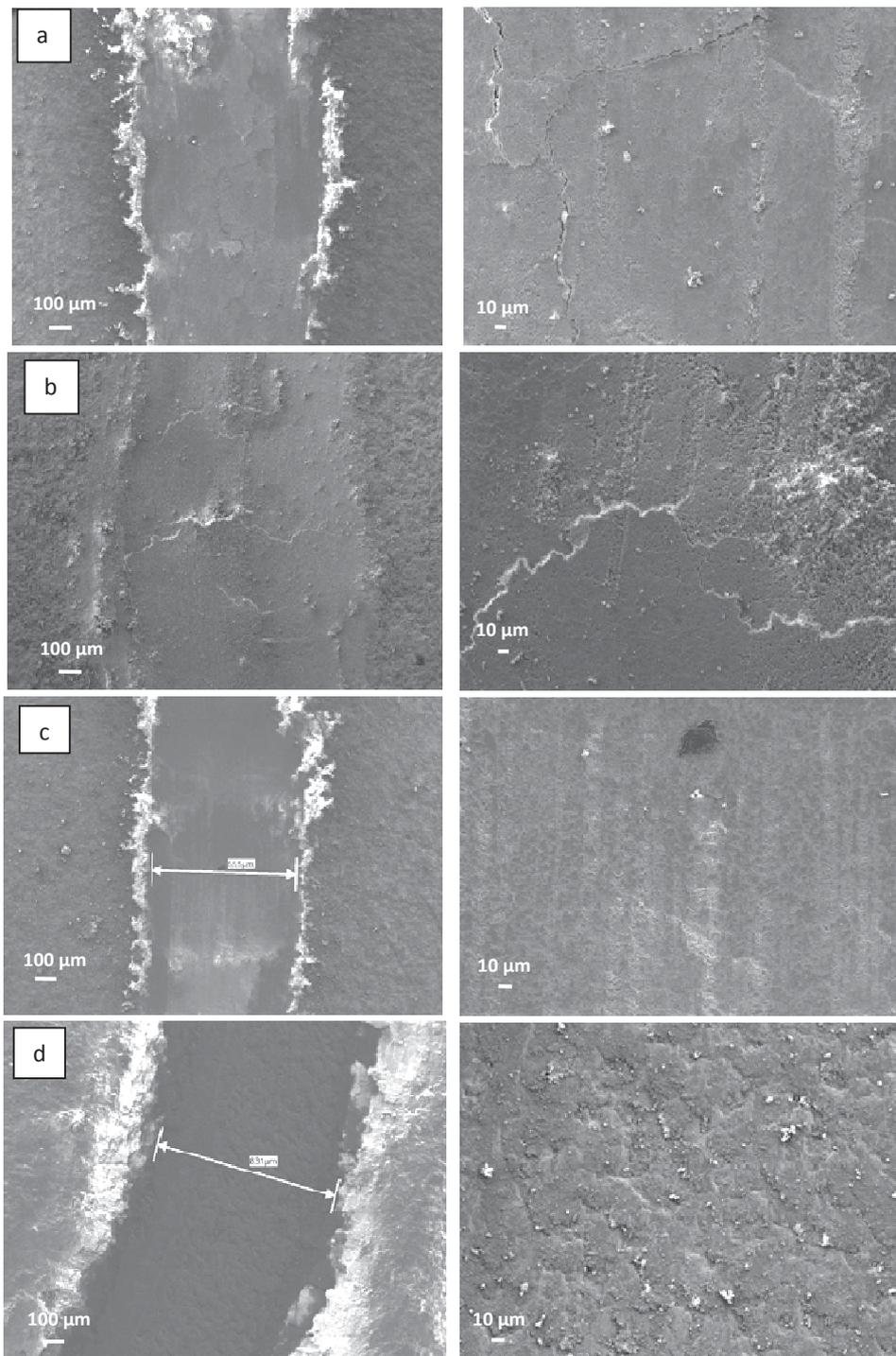


Figure V.10. Photos MEB de la piste de frottement des dépôts: Hap (a), Hap-Fap (0,25%F) (b), Hap-Fap (0,5%F) (c) et Hap-Fap (1%F) (d)

III. Discussion des résultats

Des revêtements composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap élaborés par projection APS et SHVOF ont été étudiés en frottement sec face à une bille en alumine. Pour pouvoir comparer les deux types de dépôts, les essais ont été effectués à température ambiante et dans les mêmes conditions opératoires et tous les revêtements ont subi de même préparations.

Les résultats montrent que les dépôts APS conduisent à des coefficients de frottement plus élevés que les dépôts SHVOF. En effet, dans les dépôts APS, l'ensemble des singularités observées sur la surface telles que les porosités et les particules infondues conduisent à la diminution de la cohésion entre les lamelles. Quand une charge de contact est appliquée sur le dépôt, les lamelles sont exfoliées du fait de la propagation de fissures inter-lamellaires [9], ce qui va générer une surface rugueuse conduisant à une valeur élevée du coefficient de frottement. Cela a été observé sur la surface de la piste de frottement du dépôt obtenu par APS (FigureV.8). Le dépôt a subi une usure sévère par délamination [10].

Ce phénomène n'a pas été observé sur la trace de la bille d'alumine lors de son glissement sur le dépôt d'alumine parce qu'il s'agit d'un type de frottement « dure-dure ». Ces résultats expérimentaux semblent être en accord avec les résultats des travaux de Xue et al. [11].

Pour les dépôts Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap réalisés à partir de suspensions, la surface de la piste de frottement est relativement lisse et uniforme contrairement au dépôt APS. Le mécanisme d'usure est différent ; il n'apparaît pas d'arrachement sévère de matière ni d'exfoliation de lamelles. La surface usée petit à petit indique alors une usure abrasive douce. Darut [12] a schématisé les deux mécanismes d'usure (APS et SPS) en considérant l'influence de la taille de la microstructure (Figure V.11). Dans le cas des dépôts céramiques obtenus par projection de suspensions, la diminution en taille de la structure conduit à une augmentation de la résistance à la propagation de fissures [13] [14]. Lin et al. [13] suggèrent que dans les dépôts nanostructurés la déformation plastique permettait de dissiper l'énergie provenant des contraintes. Lima et al. [14] ont démontré qu'avec des structures plus fines le niveau des contraintes résiduelles au sein du dépôt était réduit. Le phénomène de délamination est ralenti lorsque les lamelles sont fortement liées entre elles, plus cohésives [15], ce qui va augmenter la ténacité du dépôt. Ces explications peuvent être conformes dans le cas des dépôts obtenus par projection de suspensions.

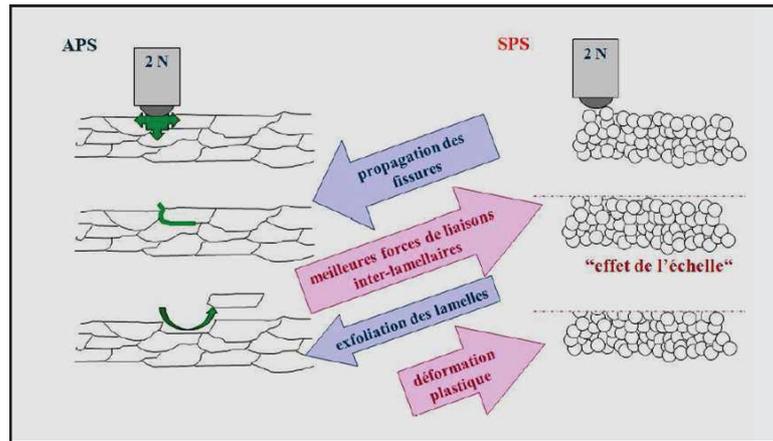


Figure V.11 : Schéma représentatif du mode d'usure des revêtements APS et SHVOF d'après Darut [12]

Le taux d'usure est nettement réduit avec l'augmentation du pourcentage de F_{ap} et aussi avec la diminution de l'échelle de la structure du dépôt SHVOF. Ces résultats corroborent ceux d'autres travaux. Par exemple, Darut [12] a mesuré un taux d'usure de l'ordre $10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pour un dépôt SPS d'alumine, contre $293 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pour un dépôt APS d'alumine (charge de 2 N, bille d'alumine, vitesse de rotation de $0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Bolelliet al. [17] ont mesuré un taux d'usure de l'ordre de $3-4 \times 10^4 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (charge de 5 N, bille d'alumine, vitesse de rotation de $0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) pour un dépôt APS d'alumine contre 2 à $5 \times 10^5 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pour des dépôts nanostructurés réalisés par HVFSF (High-Velocity Suspension Flame Sprayed) avec des particules de 150 nm.

En termes de composition, les analyses par diffraction des rayons X des dépôts APS (dans le chapitre précédent) ont montré la présence majoritaire de la phase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, alors que dans les dépôts SHVOF c'est la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui prédomine. Darut a aussi observé que la formation d'une phase δ est plus importante pour un dépôt APS que pour un dépôt de suspension et que l'augmentation de la distance de projection favorise la formation de cette phase ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [12]. Il s'agit donc de lamelles moins bien étalées qui sont arrivées avec une quantité de mouvement insuffisante. Ces particules mal étalées affectent la cohésion du dépôt et sa tenue mécanique.

La présence de ces particules crée des défauts au niveau des liaisons inter-lamellaires et elles se retrouvent en contact par des liaisons fragiles entre elles, ce qui va diminuer la cohésion du dépôt et faciliter la propagation de fissures. L'augmentation de la résistance thermique de

contact à l'interface, en diminuant la cinétique de solidification, serait donc responsable de la présence de la phase α . Il est à noter que cette dernière a fondamentalement de meilleures propriétés mécaniques que la phase δ et que la présence d'une quantité supérieure de phase α conduit à une meilleure résistance à l'usure, ce qui est en accord avec nos résultats.

Darut [12] également montré que les propriétés physiques de la poudre initiale agissent sur la résistance à l'usure. La dispersion granulométrique va agir en particulier sur la cohésion du dépôt et donc sur l'usure. En effet, le taux d'usure est moins élevé dans le cas d'un dépôt réalisé avec une distribution granulométrique de poudre étroite. Ainsi on observe que les dépôts élaborés avec un mélange de poudres d' Al_2O_3 et Fap ayant une large dispersion granulométrique conduisent à un taux d'usure plus important. En effet, la distribution granulométrique a une influence sur le traitement des particules dans le plasma et en conséquence sur leur état (fondu ou infondu) dans le dépôt. La présence d'infondus générant des liaisons fragiles avec les lamelles ou particules voisines induit une faible cohésion ce qui fragilise le dépôt soumis à des contraintes conduisant à son usure. Le choix d'une poudre à distribution granulométrique étroite doit donc être pris en compte pour réaliser des dépôts à meilleure résistance à l'usure.

IV. Conclusion

Le travail présenté dans cette partie s'est inscrit dans le cadre d'une recherche de nouveaux matériaux dans le domaine orthopédique, ayant des bonnes propriétés tribologiques. Cette étude a montré l'influence de l'architecture et de la composition des dépôts sur les propriétés tribologiques des revêtements composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap. Il s'avère que l'ajout des petites quantités de Fap permet d'une part de diminuer le coefficient de frottement des deux types de revêtements et d'autre part d'augmenter la résistance à l'usure du revêtement d'Hap et d'abaisser celle du revêtement d'alumine. Pour les dépôts APS réalisés avec des particules micrométriques, l'usure se produit par un mécanisme d'exfoliation des lamelles, la présence de défauts de type porosités et infondus affaiblissant les liaisons inter-lamellaires. Ce phénomène est apparu surtout pour le dépôt d'alumine seule. En revanche les dépôts réalisés avec des poudres plus fines ne sont pas soumis aux mêmes phénomènes. L'observation des surfaces usées des dépôts réalisés à partir de suspensions a montré un mécanisme d'abrasion. En diminuant l'échelle de la structure, le nombre d'atomes aux frontières entre les grains

s'accroît, ce qui augmente les forces de liaisons. La déformation plastique est alors prédominante surtout dans le cas des dépôts contenant de fortes teneurs en Fap.

Références

- [1] **F.P. Bowden, D. Tabor.** "The friction and lubrication of solids". Part II, Clarendon Press Oxford, 1964.
- [2] **J. Halling.** "Principles of tribology". The Macillan Press Ltd. London, 1975
- [3] **D.H. Buckley.** "Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication". Elsevier Amsterdam, 1981.
- [4] **M. Godet.** "The third body approach - A mechanical view of wear". Wear, 1984, Vol. 100, pp. 437-52.
- [5] **M. Godet, L. Vincent.** « Propriétés tribologiques – Frottement – Usure ». Pratique des Matériaux Industriels, 1990.
- [6] **Y. Berthier.** « Mécanismes et tribologie ». Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et de l'Université Claude Bernard de Lyon, 1988.
- [7] **Y. Li, H. Xu, F. Zhu, L. Wang.** « Low temperature anodic nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel ». Mater. Lett., 2014, Vol. 128., pp. 231–234 .
- [8] **J.C. Wataha.** "Biocompatibility of dental casting alloys". J. Prosthet. Dent., 2000, Vol. 83, pp. 223–234.
- [9] **P. Psyllaki, M. Jeandin, D I. Pantelis.** « Microstructure and wear mechanisms of thermal-sprayed alumina coatings ». Mater. Lett., 2001, Vol. 47, pp. 77-82.
- [10] **D.I. Pantelis, P. Psyllaki, N. Alexopoulos.** Tribological behaviour of plasma sprayed Al₂O₃ coatings under severe wear conditions. 2000, Wear, Vol. 237, pp. 197-204.
- [11] **Y.J. Xue, X.Z. Jia, Y.W. Zhou, W. Ma, J.S. Li.** Surf. Coat. Technol, 2006, Vol. 200, pp. 5677-5681.
- [12] **G. Darut.** « Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions ». Université de Limoges, 2010.
- [13] **X. Lin, Y. Zeng, S. W. Lee, C. Ding.** "Characterization of alumina-3 wt. % titania coating prepared by plasma spraying of nanostructured powders". J. Eur. Ceram. Soc., 2004, Vol. 24, pp. 627-634.

[14] **R.S. Lima, B.R. Marple.** “From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: a study on the enhancement of the mechanical properties”. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, Vol. 200, pp. 3428-3437.

[15] **H. Hahn, P. Mondal, K. Padmanabhan.** “Plastic deformation of nanocrystalline materials”. *Nanostruc. Mat.*, 1997, Vol. 9, pp. 603-606.

[16] **Y. Wang, S. Jiang, W. Wang, T. D. Xiao, P. R. Strutt.** “Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings”. *Wear*, 2, 2000, Vol. 237, pp. 176-185.

[17] **G. Bolelli, J. Rauch, V. Cannillo, A. Killinger, L. Lusvarghi, R. Gadow.** “Microstructural and tribological investigation of High-Velocity Suspension Flame Sprayed (HVSFS) Al₂O₃ coatings”. *J. Therm. Spray. Technol.*, 2009, Vol. 18, pp. 35-49

CHAPITRE VI :

ETUDE

BIOLOGIQUE

I. Introduction

La bioactivité d'un matériau est associée *in-vivo* à la formation d'une apatite similaire à celle du minéral osseux à la surface de l'implant [1-3]. Les matériaux bioactifs présentent alors la double capacité de relarguer des concentrations de certaines espèces ioniques et à former à leur surface une couche d'apatite après contact avec des fluides biologiques.

Un dépôt d'alumine élaboré par projection plasma n'a pas une réactivité de surface puis qu'il est connu pour son inertie chimique. Dans ce travail, l'ajout d'une apatite cristalline telle que la Fap a pour but d'accroître la bioactivité des implants. Il semble en effet intéressant de tester l'ostéo-conductivité de composites Al_2O_3 -Fap et également de composites Hap-Fap qui, contrairement à l'hydroxyapatite seule, ne sont pas encore utilisés comme biomatériaux. L'objectif de cette étude est donc de mieux appréhender la formation et l'évolution de la phase d'apatite à la surface des dépôts élaborés en fonction des teneurs en Fap. Nous avons choisi de tester d'abord *in vitro* ces revêtements d'apatites afin de mettre en évidence le rôle de la Fap sur la formation de la couche d'apatite. Cette étape a été suivie d'un test *in-vivo* consistant à évaluer la capacité d'un implant à stimuler la repousse osseuse et à prévenir la résorption de l'os. Cette opération a été réalisée sur des lapins.

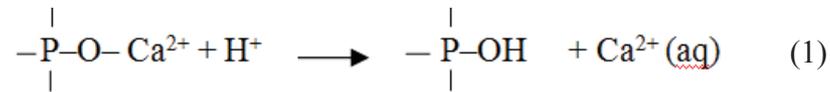
II. Généralités

II.1. Réactivité de la surface

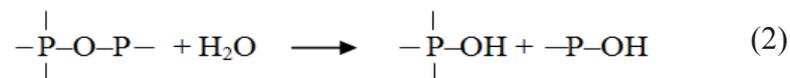
Les céramiques ont un rôle important en chirurgie orthopédique grâce à leur biocompatibilité. Elles sont principalement utilisées dans les têtes fémorales et les prothèses totales de hanche. La céramique la plus utilisée dans ce domaine est l'alumine Al_2O_3 . Son inertie par rapport aux tissus environnants lui confère une biocompatibilité évitant le rejet. La liaison développée entre l'implant et le tissu osseux se fait par accroche mécanique via une fine capsule fibreuse située autour de l'implant [4]. D'autres approches ont recours à des céramiques bioactives, c'est à dire qui présentent une réactivité chimique de la surface. La faible solubilité de ces matériaux permet de créer une liaison intime entre leur surface et le tissu environnant. Le matériau le plus utilisé dans cette catégorie est l'hydroxyapatite [5]. La Fap est une autre sorte de céramique bioactive, caractérisée par sa bonne cristallinité par rapport à l'Hap (chapitre IV), sa faible solubilité et par conséquent ses bonnes propriétés bioactives. Elle fait l'objet d'une étude plus approfondie dans cette partie de notre travail.

La liaison de l'os aux revêtements d'apatites est le résultat d'une série de transformations physico-chimiques complexes (figure VI.1).

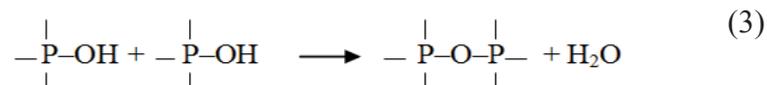
- ✓ Première étape: les ions alcalins et alcalino-terreux (Na^+ , Ca^{2+} ...) présents sur la surface active sont échangés avec les ions H^+ ou H_3O^+ issus des fluides biologiques, selon la réaction (1):



- ✓ Deuxième étape : rupture des liaisons P-O-P du réseau par hydrolyse, relargage de groupements solubles HPO_4 dans le milieu et formation de groupements P-OH à la surface (2):



- ✓ Troisième étape : repolymerisation d'une couche riche en groupements de phosphore à la surface(3):



- ✓ Quatrième étape : les ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} issus du matériau migrent jusqu'à la surface de ce dernier. A ceux-ci s'ajoutent les ions calcium et phosphore déjà présents dans le milieu biologique, stimulant la formation d'une couche riche en calcium et en phosphore à la surface du matériau.
- ✓ Cinquième étape : la couche amorphe de phosphate de calcium cristallise incorporant des anions hydroxyles OH^- et carbonates CO_3^{2-} issus du milieu et se transforme en une couche mixte d'hydroxyapatite carbonatée similaire à celle présente dans l'os.

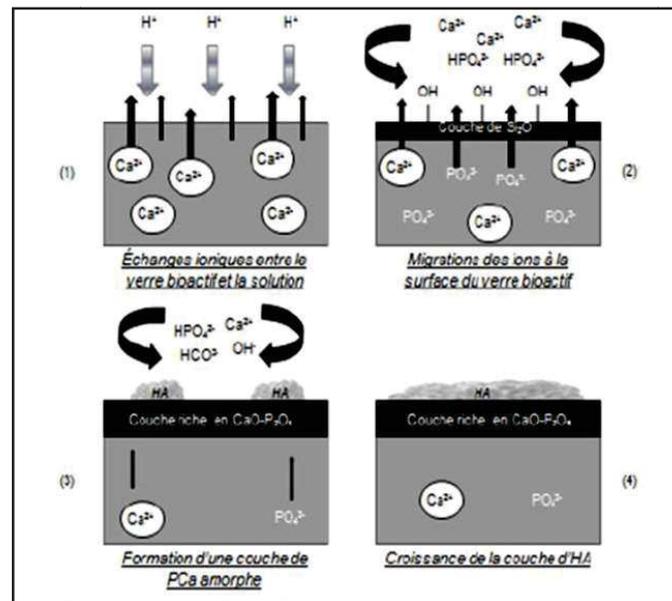


Figure VI.1. Les différentes étapes de réactivité de verres bioactifs d'après Blaise [5]

II.2. Caractéristiques influençant la réactivité de la surface

II.2.1. Caractéristiques physico-chimique

- **Biorésorption:** le matériau est dégradé *in vivo* par des dissolutions spontanées et par l'action des ostéoclastes. Le degré de solubilité et la vitesse de dégradation dépendent de la composition chimique du matériau. Ce dernier doit en effet être en mesure de se dégrader pour permettre le remplacement de l'implant par l'os néoformé [6].
- **Porosité:** elle permet la diffusion des fluides biologiques et les échanges ioniques. *In vitro*, un faible volume poreux peut stimuler la différenciation ostéoblastique par diminution des capacités de prolifération des cellules. *In vivo* un volume poreux élevé permettra une augmentation de l'ostéogenèse liée, en partie, à l'augmentation de la vascularisation [7]. L'inter-connectivité des pores est un autre paramètre essentiel à la circulation des fluides biologiques et à une colonisation cellulaire optimale [8].
- **Topographie :** la biologie osseuse s'appuie sur un équilibre entre anabolisme et catabolisme. Pour ce faire, la formation osseuse et son remodelage demandent des espaces de plus de 50 μm . Des études *in vitro* et *in vivo* ont montré que les surfaces sablées montraient une différenciation ostéoblastique précoce et une apposition osseuse meilleure que les surfaces polies miroir ou sablée à l'alumine [9]. Teughels et coll. [10] considèrent que la rugosité de surface et la composition chimique de la

surface de l'implant ont un effet significatif sur la formation de plaque. Il est établi que les surfaces rugueuses et ayant une énergie de surface élevée encouragent la formation de plaque.

II.2.2. Caractéristiques physiologiques

- **Ostéo-intégration:** elle correspond au contact direct qui se crée entre l'os et la surface de l'implant sans interposition de tissu conjonctif. L'osteo-intégration présente une grande stabilité dans le temps contrairement à la fibro-intégration.
- **Ostéoconduction:** elle est définie comme une propriété passive d'un biomatériau à recevoir la repousse osseuse, par invasion vasculaire et cellulaire à partir du tissu osseux receveur au contact de ce matériau [6]. L'évaluation de l'ostéoconduction peut être effectuée après implantation d'un matériau à l'aide de tests d'histologie.
- **Ostéoinduction:** c'est la capacité d'induire une différenciation cellulaire pour synthétiser une matrice osseuse minéralisable [11]. L'ostéoinduction, contrairement à l'ostéoconduction, est un processus biologique qui induit une différenciation de cellules progénitrices en ostéoblastes [12]. Albrektsson et coll. [13] suggèrent que la minéralisation commence par un dépôt initial de matrice collagénique au contact de l'implant puis cette matrice se minéralise pour donner naissance à l'os mature minéralisé. Plusieurs travaux ont montré que les ostéoblastes et les ostéocytes sont présents à proximité de la surface de l'implant et que le contact a lieu par l'intermédiaire de protrusions cellulaires [14]. La microscopie électronique à haute résolution confirme la présence de cellules adhérentes, entourées par une matrice osseuse totalement minéralisée à la surface des implants lisses [15] (Figure VI.2).

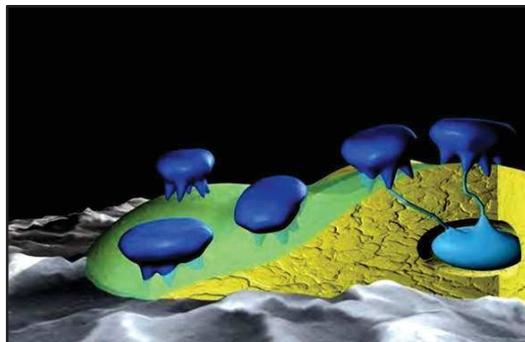


Figure VI.2. Schéma montrant le mécanisme de la minéralisation des ostéoblastes en contact direct avec l'implant [15].

III. Etude *In-Vitro*

Les tests *in vitro* s'effectuent par immersion des échantillons dans une solution de SBF. Le choix et la préparation de cette solution ont été décrits dans le chapitre II. Le test *In-Vitro* permet d'évaluer la faculté d'un biomatériau à se lier aux tissus vivants [16].

III.1. Caractérisation de la surface

Nous allons présenter dans cette partie les caractérisations réalisées sur les revêtements Hap, Al_2O_3 et composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap après immersion dans le SBF lors de tests *in vitro*.

III.1.1. Analyses DRX

La surface des revêtements APS et SHVOF a été caractérisée par diffraction des rayons X après 3, 7, 28 jours d'immersion dans le SBF.

➤ *Revêtements APS et SHVOF du composite Al_2O_3 /Fap*

La figure VI.3 présente les diffractogrammes de la surface des échantillons (Al_2O_3 -Fap) recueillis après différents délais d'immersion dans la solution SBF. Pour chaque délai, l'examen par diffraction des rayons X de la surface des dépôts montre un élargissement des pics de la phase Fap sur la surface indiquant une transition de phase. Après 28 jours d'immersion, le diagramme de diffraction présente un halo de diffraction situé entre 35° et 40° (2θ). En outre, pour les échantillons ayant des pourcentages élevés en Fap, le diagramme de diffraction présente de nouvelles raies de diffraction de la phase Fap comprises entre 30° (2θ) et 40° (2θ). Le groupe de raies autour de 32° (2θ) correspond aux réflexions des plans (211), (112) et (300) et deux raies de diffraction moins intenses sont également observées à $40, 47^\circ$ (2θ), qui correspondent respectivement aux réflexions des plans (130), (222). La comparaison du diagramme de diffraction des revêtements des composites Al_2O_3 -Fap (0,25; 0,5 et 1% F) avant et après différents temps d'immersion confirme la présence d'une apatite néoformée mal cristallisée qui se forme à partir des cristaux de Fap. La différence d'intensité suggère une orientation préférentielle lors de la croissance des cristaux de néo-Fap selon le plan (202).

L'analyse des phases minéralogiques à l'aide du logiciel "High score" a permis d'identifier les phases de transition qui apparaissent sur la surface des composites Al_2O_3 -Fap après

immersion dans le SBF ; les raies de diffraction comprises entre 30° et 40° peuvent être attribuées à une apatite hydratée carbonatée [00-019-0272].

Un déplacement de raies attribuées à l'alumine a été aussi observé après 28 jours d'immersion dans le SBF indiquant un changement de système cristallin de l'alumine justifié par l'apparition d'une phase d'Al(OH)₃ [00-029-0041].

La modification ou le changement de la structure ainsi observé après 28 jours d'immersion accompagne l'apparition d'un précipité néoformé de structure apatite carbonatée recouvrant toute la surface des revêtements surtout pour les dépôts ayant des teneurs élevées en Fap.

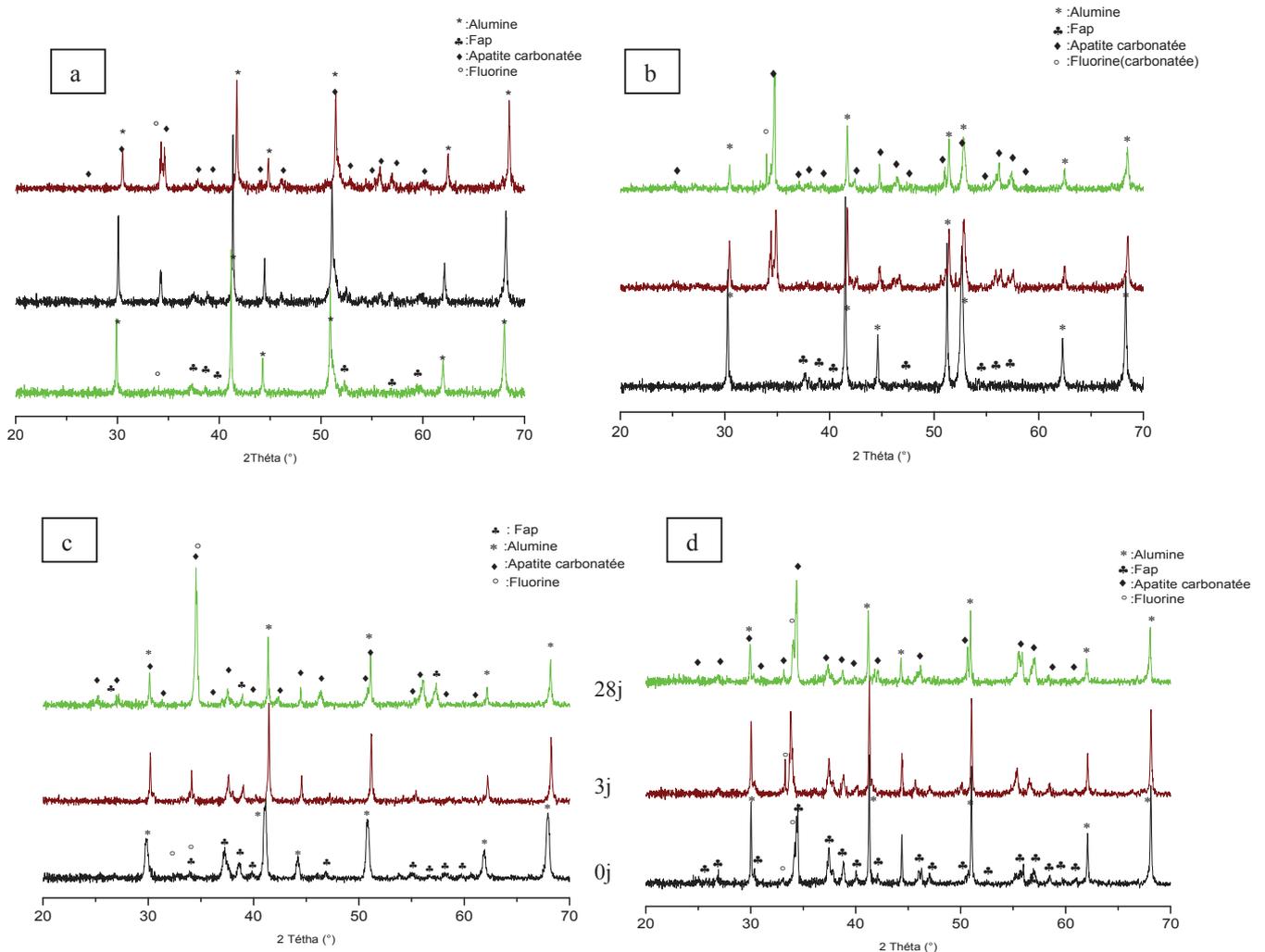


Figure VI.3. Diffractogrammes réalisés sur surface de revêtements APS (a) et SHVOF des composites Al₂O₃-Fap: "0,25% F (b)"; "0,5% F (c)" et "1% F (d)" en fonction du temps d'immersion dans le SBF

➤ *Revêtement SHVOF du composite Hap/Fap*

La figure VI.4 présente les diagrammes de diffraction réalisés sur la surface des revêtements d'Hap-Fap (avec des différents pourcentages) obtenus à partir de suspensions après 3, 7 et 28 jours d'immersion dans le SBF.

De la même manière que pour le revêtement composite Al_2O_3 /Fap, pour chaque délai d'immersion, nous observons l'élargissement du groupe de raies de diffraction autour de 37° (2θ) correspondant à l'Hap; cette dernière a complètement disparu après 28 jours d'immersion dans le SBF avec apparition d'un halo à 37° . En contrepartie de nouvelles raies de diffraction apparaissent. Ces raies de diffraction comprises entre 35° et 40° (2θ) peuvent être attribuées à une apatite carbonatée [00-012-0529]. Un pic intense vers $34,5^\circ$ correspond à une apatite hydratée [01-077-0128].

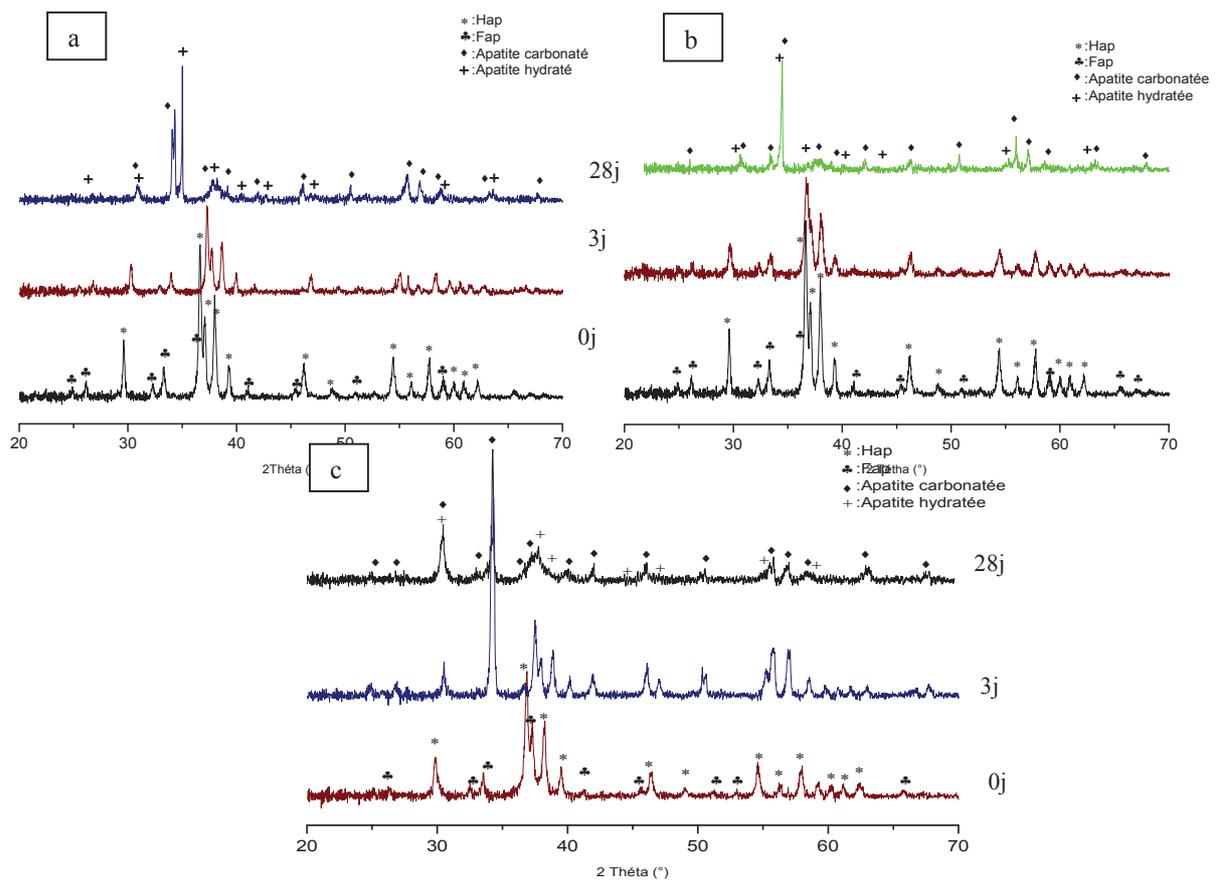


Figure VI.4. Diffractogrammes réalisés sur la surface de revêtements SHVOF de composites Hap-Fap: 0,25% F (a) ; 0,5% F (b) et 1%F (c) en fonction du temps d'immersion dans le SBF

➤ *Discussion*

Il semble aujourd'hui acquis que la bioactivité des revêtements de phosphates de calcium dépend de la capacité de leur surface à nucléer une apatite carbonatée mal cristallisée semblable au minéral osseux à partir des fluides biologiques [16] [17]. La phase précipitée est considérée comme une étape indispensable au mécanisme de l'ostéo-conduction. Dans notre cas, l'ajout de différents pourcentages de Fap dans l'alumine inerte agit sur l'état physique de la surface et augmente ainsi sa bioactivité par la formation d'une phase précipitée mal cristallisée de structure apatitique.

En ce qui concerne les revêtements Hap/Fap, après 28 jours d'immersion dans le SBF et à des teneurs relativement élevés en Fap (1% F), nous avons observé un halo de transition de phase qui indique la présence d'une structure amorphe néoformée sur la surface. Cette dernière pourrait jouer un rôle essentiel sur la bioactivité. En effet, la grande solubilité de la phase amorphe peut élever localement la sursaturation des fluides biologiques lors du contact avec l'implant, ce qui va favoriser la nucléation d'une couche néoformée analogue au minéral osseux. C'est à partir de cette couche d'apatite mal cristallisée néoformée que se développe la repousse osseuse.

D'une manière générale, les réactions physico-chimiques se produisant en surface des matériaux bioactifs se décomposent en plusieurs étapes. Le développement d'une couche de phosphate de calcium amorphe a lieu après une étape qui consiste au relargage des ions modificateurs de réseau présents dans les dépôts $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fap}$ et Hap/Fap . Il s'agit des ions Ca^{2+} présents à la surface, qui sont échangés rapidement avec les ions H^+ présents dans le SBF. Des précipités amorphes de phosphates de calcium vont alors croître à la surface, d'une part grâce à la migration des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} présents dans la matrice $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fap}$ et Hap/Fap et d'autre part grâce à la présence du calcium et des phosphates solubles dans le SBF. A l'issue de cette étape, une couche de phosphate de calcium amorphe recouvre la surface des revêtements ayant des teneurs élevés en Fap bioactive. Il est à noter qu'il peut y avoir une recristallisation de la couche amorphe de phosphate de calcium par la présence des ions OH^- et Mg^{2+} et des carbonates CO_3^{2-} dans le milieu. Il s'agit alors d'une couche d'apatite carbonatée, proche de la phase minérale de l'os.

Les dépôts des composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fap}$ contiennent des quantités de phase amorphe moins importantes que les revêtements des composites d'Hap/Fap et présentent alors une solubilité beaucoup plus faible. Cependant ces revêtements ne montrent pas une mauvaise bioactivité. En outre, nous avons constaté que l'ajout de la Fap agit sur la cristallinité des dépôts d'Hap et par conséquent sur leur solubilité et aussi sur leurs propriétés mécaniques. Des études antérieures [18] [19] ont conclu que la Fap est le matériau le plus adapté pour remplacer l'Hap parce que la forte dégradation de l'Hap dans le milieu biologique peut entraîner de mauvaises propriétés d'adhésion. Bahandag et coll. [20] ont étudié l'influence de la Fap sur les propriétés de revêtements d'Hap élaborés par projection thermique. Ils ont montré que la Fap augmente la cristallinité du revêtement. De plus, la résorption lente de la Fap minimise la libération des particules ce qui va améliorer l'ostéointégration. Changet coll. [21] ont montré que les ions fluor améliorent la prolifération et la différenciation des cellules ostéoblastiques et favorisent la régénération de l'os.

Une étude similaire présentée par Demanti [22] a été réalisée sur des dépôts de chlorapatite présentant une solubilité plus faible et ayant une phase amorphe moins importante que les revêtements d'hydroxyapatite. En revanche, ces revêtements ne montrent pas une plus mauvaise bioactivité.

D'autres travaux ont étudié la bioactivité des céramiques de phosphate de calcium biphasées (BCP) composées d'hydroxyapatite (Hap) et de phosphate tricalcique β (β -TCP). Ces types de céramique sont largement utilisés dans le comblement de défauts osseux dans diverses indications orthopédiques [23-25]. Une fois implantées, la bioactivité de ces céramiques est apportée à la fois par la phase stable composée d'Hap et par la phase plus soluble de β -TCP [26].

Après implantation, le matériau se dissout partiellement provoquant la saturation des fluides biologiques favorisant la précipitation d'apatite carbonatée biologique à la surface de la céramique [27] [28]. Cette couche apatitique contient des molécules biologiques et est colonisée par des cellules ostéoprogénitrices qui vont produire par la suite la matrice extracellulaire [29].

III.1. 2. Morphologie des surfaces

Les micrographies de la surface des revêtements APS et SHVOF après immersion dans la solution SBF durant 3, 7 et 28 jours sont présentées sur les figures VI.5 à VI.9.

Les revêtements en alumine seule recueillis après différents délais d'immersion dans le SBF ne présentent aucune modification de surface quel que soient le mode d'application du revêtement (APS et SHVOF) et la durée d'immersion (Figure VI.5). Ce résultat est attendu pour l'alumine connue pour être une céramique inerte et non réactive.

Après immersion du composite Al_2O_3 -Fap dans le SBF, nous observons la présence de particules sphériques liées entre elles et constituant un réseau de petites cristallites de 0,8 à 3 μ m (Figure VI.9). Cette morphologie est caractéristique de celle d'une apatite nanocristalline semblable au minéral osseux. Le processus est d'autant plus marqué que la teneur en Fap est élevée.

Les observations à la surface des revêtements d'Hap seule et des composites Hap/Fap (figures VI.10 à VI.13) sont assez semblables. Après 3 jours d'immersion, une couche amorphe commence à se former à partir de particules sphériques. Ces particules s'agglomèrent pour former des plaquettes. Le recouvrement est homogène sur toute la surface après 28 jours d'immersion dans le SBF. Des craquelures et des fissures qui se produisent probablement au cours du séchage des échantillons à la sortie du bain peuvent être observées. Ces craquelures deviennent plus larges quand le temps d'immersion augmente, ce qui pourrait aussi témoigner de la formation et l'épaississement d'une couche néoformée.

Dans le cas du revêtement d'Hap seule (Figure VI.10), la micrographie révèle l'apparition d'une porosité importante à la surface indiquant probablement la dissolution de l'Hap. L'addition de Fap, même en petite quantité (Figures VI.11, VI.12 et VI.13) inhibe la formation d'une telle porosité.

Les observations en coupe des revêtements composites Hap/Fap et Al_2O_3 /Fap après 28 jours d'immersion dans la solution SBF montrent que les particules néoformées semblent parfaitement adhérer au substrat et constituent une fine couche superficielle (Figures VI. 14 et VI.15).

La couche d'apatite constituée à partir du composite Hap/Fap est à peu près 3 fois plus épaisse que celle issue du composite Al_2O_3 -Fap, ce qui semble logique puisque le composite Hap-Fap est beaucoup plus riche en calcium et phosphore. Ces observations rejoignent les résultats trouvés par DRX et confirment ainsi la formation d'une nouvelle phase d'apatite carbonatée à la surface des revêtements

➤ *Revêtement APS et SHVOF d' Al_2O_3*

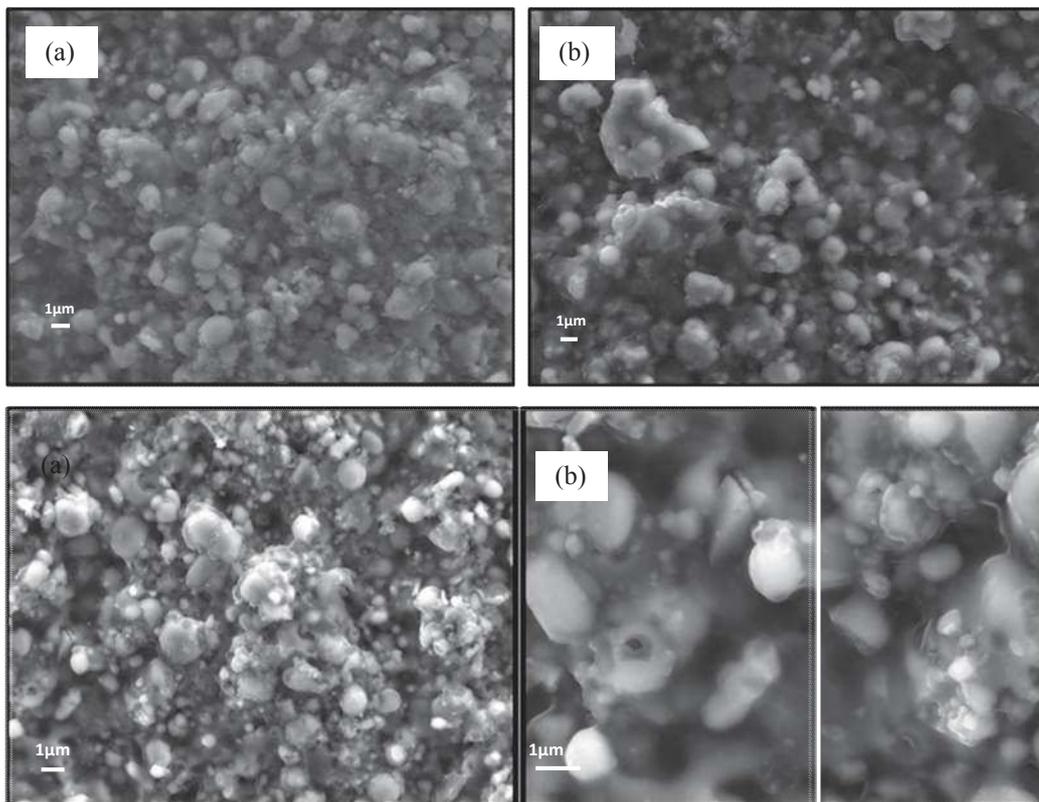


Figure V.5. Photos MEB de la surface des revêtements APS et SHVOF d'alumine respectivement (a) avant et (b) après 28 jours d'immersion dans le SBF.

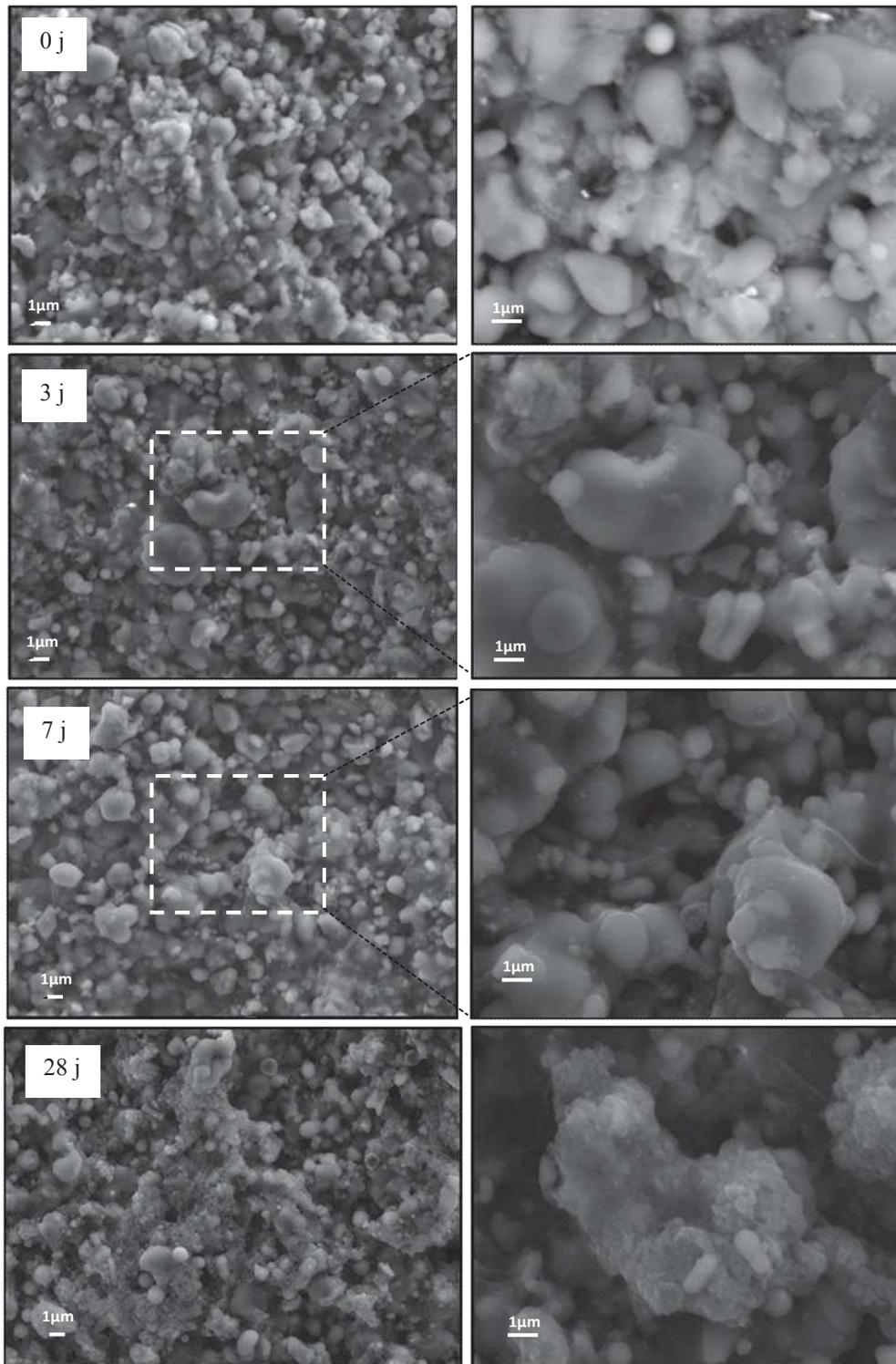
➤ *Revêtement APS du composite Al₂O₃/Fap*

Figure VI.6. Morphologie de la surface du revêtement APS du composite Al₂O₃-Fap (0,25%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF.

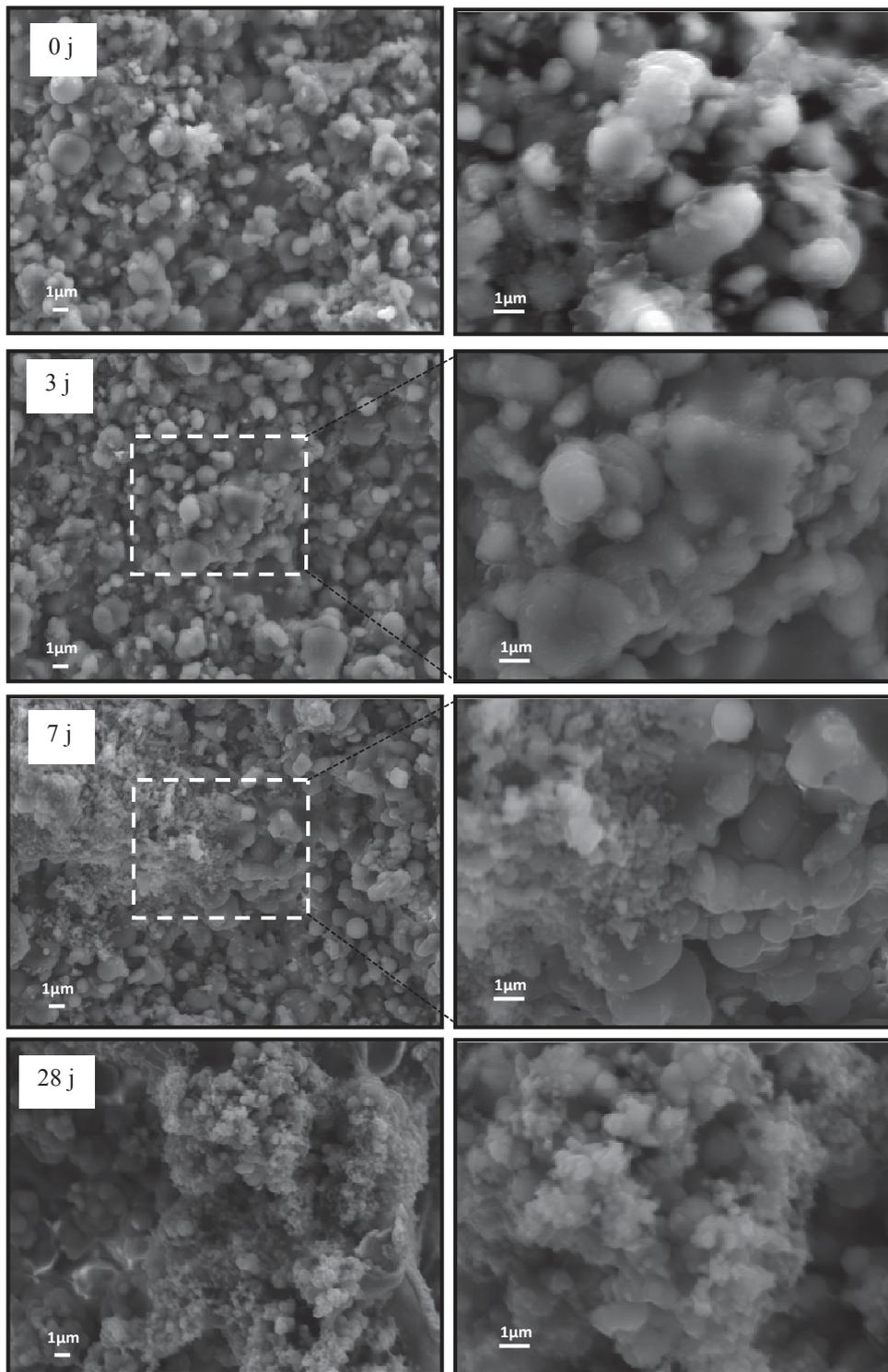
➤ *Revêtement SHVOF de composite Al_2O_3 /Fap*

Figure VI.7. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Al_2O_3 -Fap (0,25%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF.

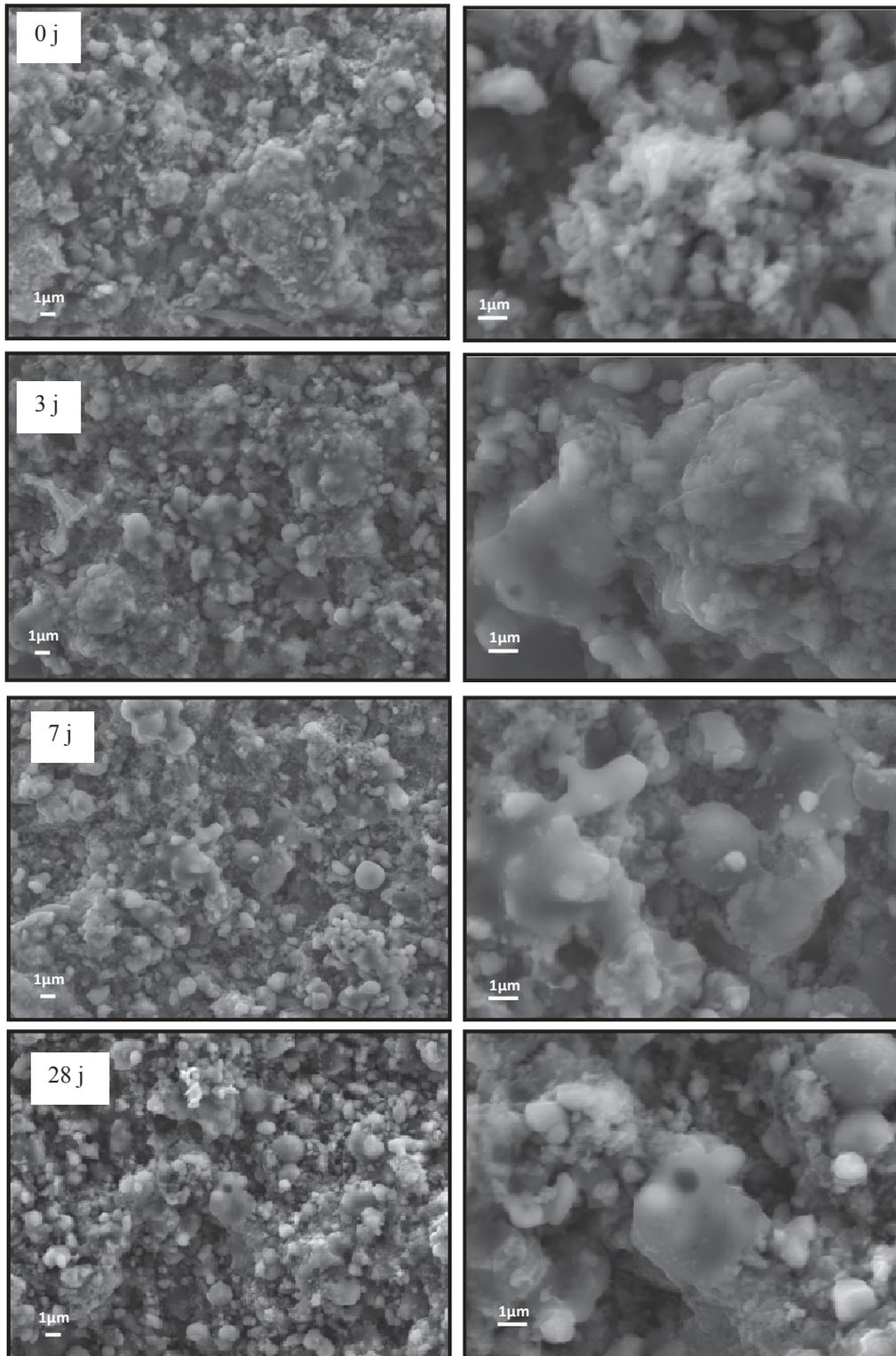


Figure VI.8. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Al_2O_3 -Fap (0,5%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF.

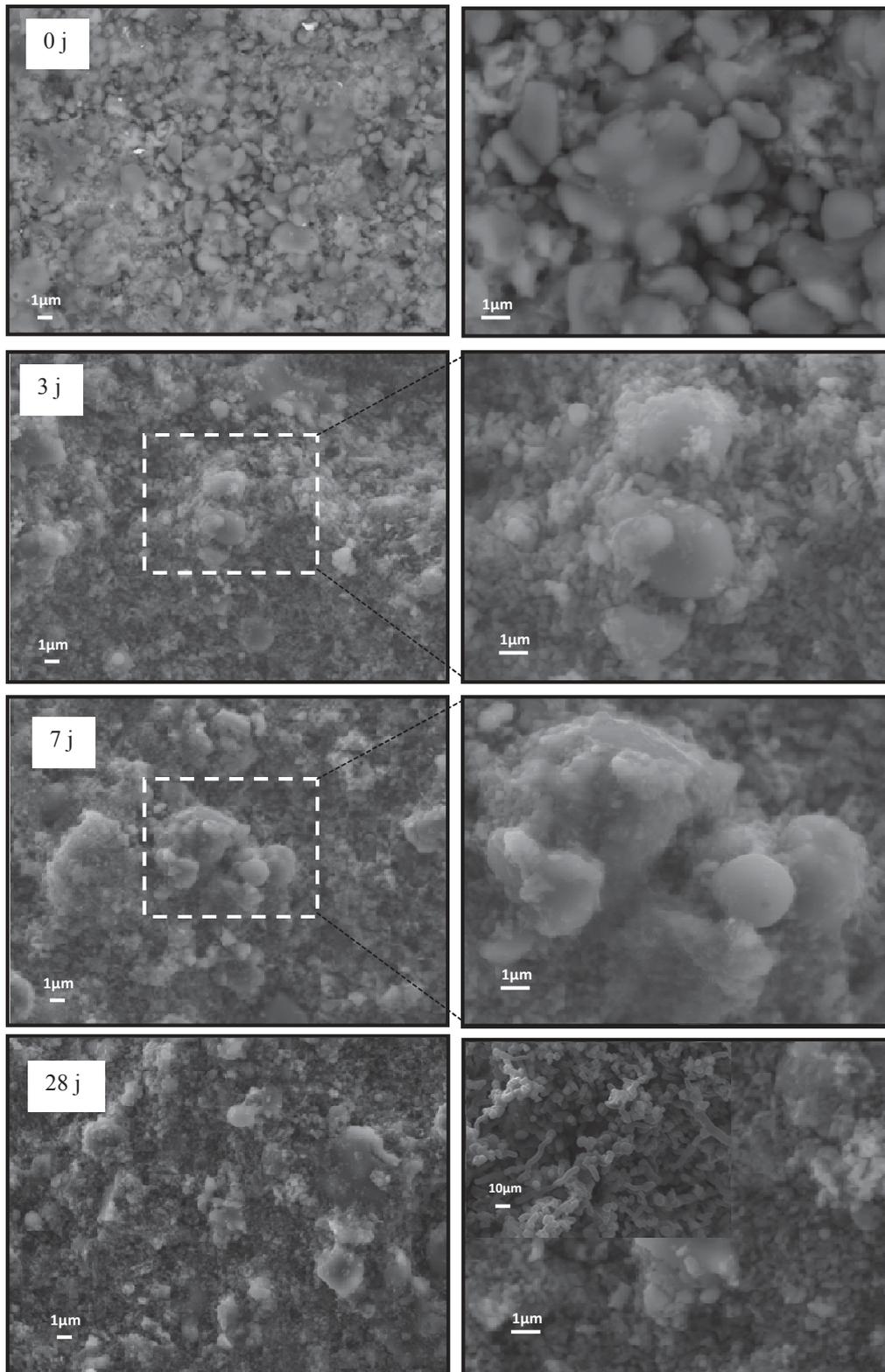


Figure VI.9. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Al_2O_3 -Fap (1% F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF.

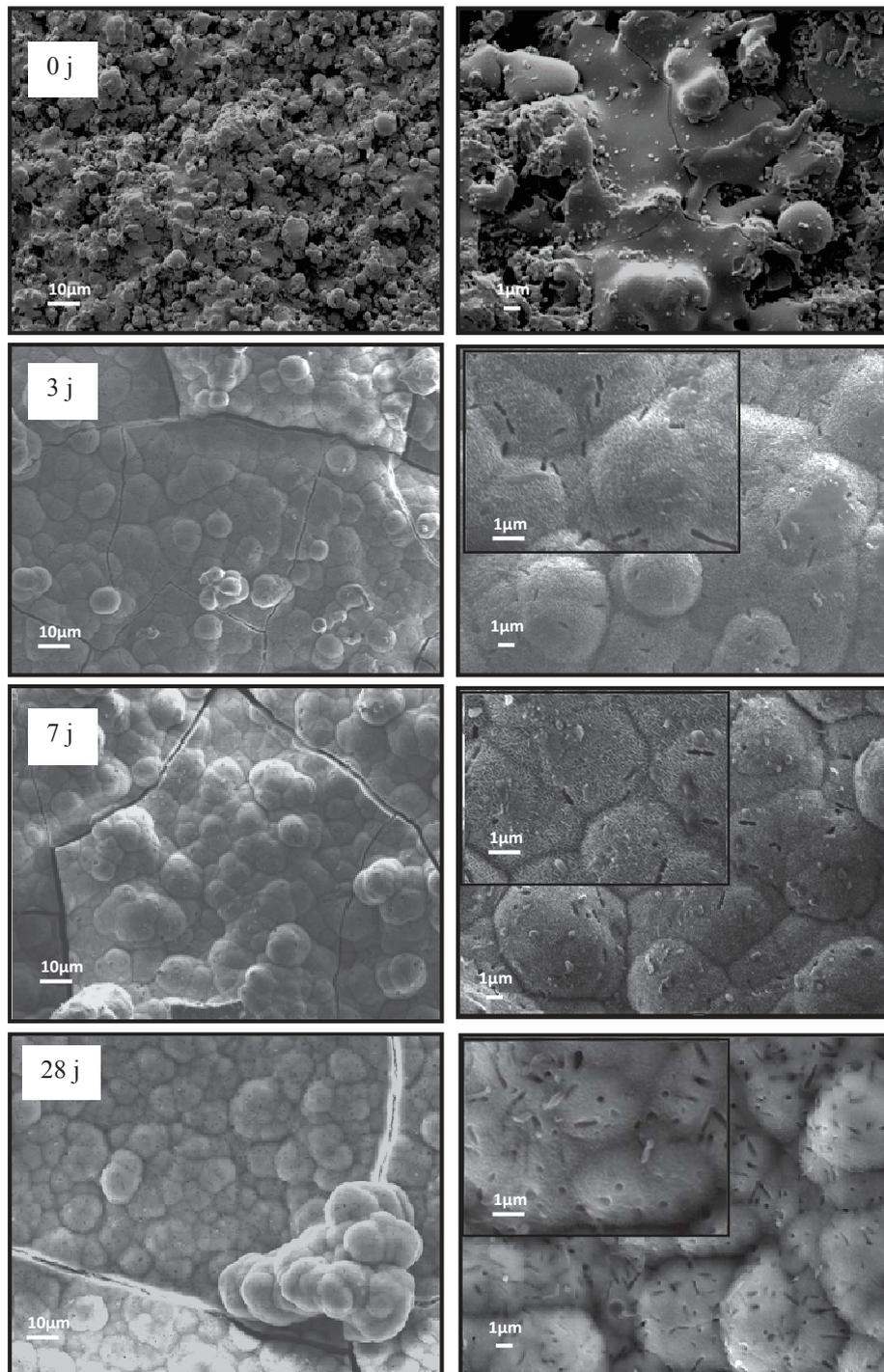
➤ *Revêtement SHVOF d'Hap*

Figure VI.10. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF d'Hap à différentes périodes d'immersion dans le SBF.

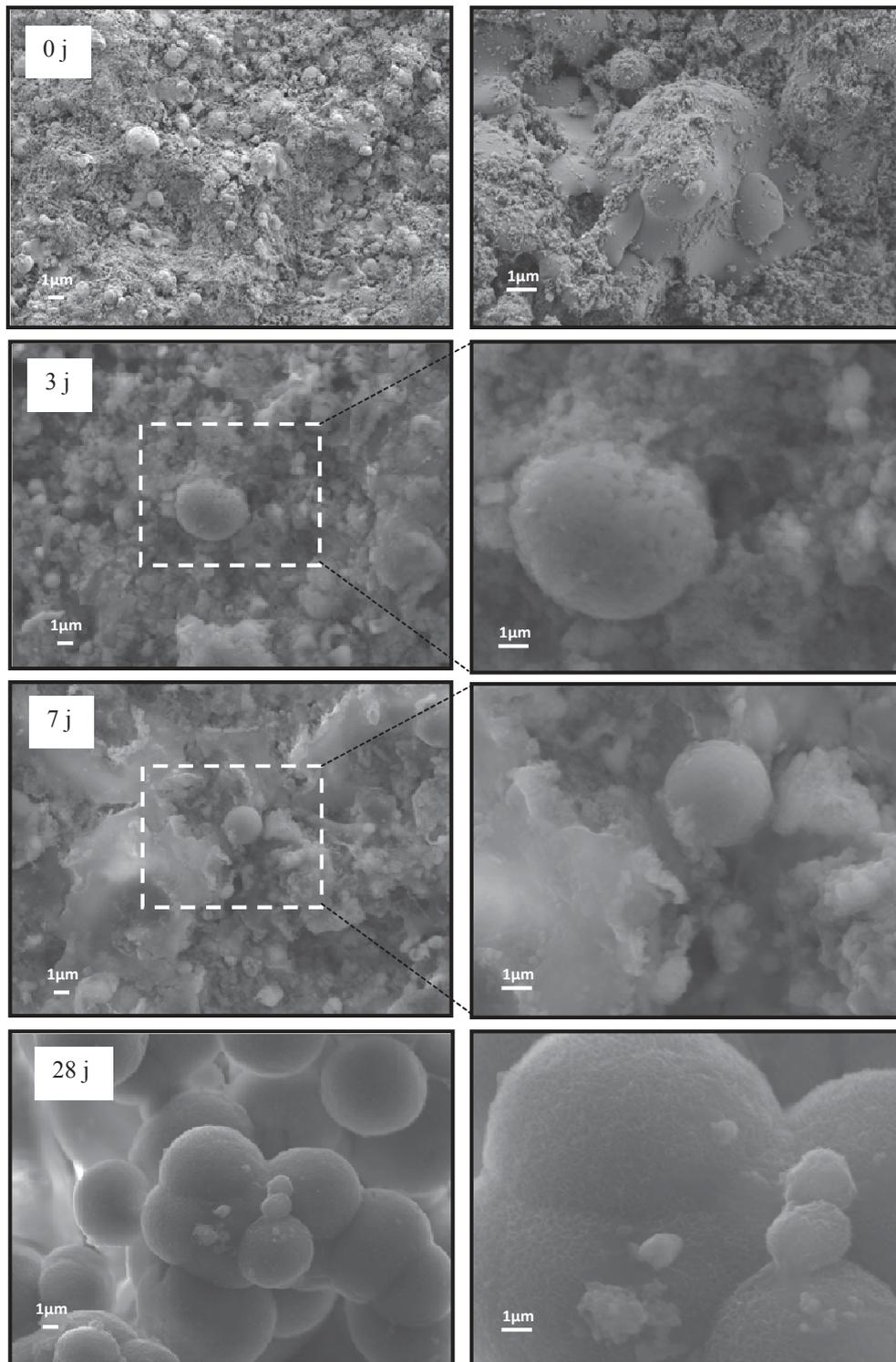
➤ *Revêtements SHVOF du composite Hap/Fap*

Figure VI.11. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Hap-Fap (0,25%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF

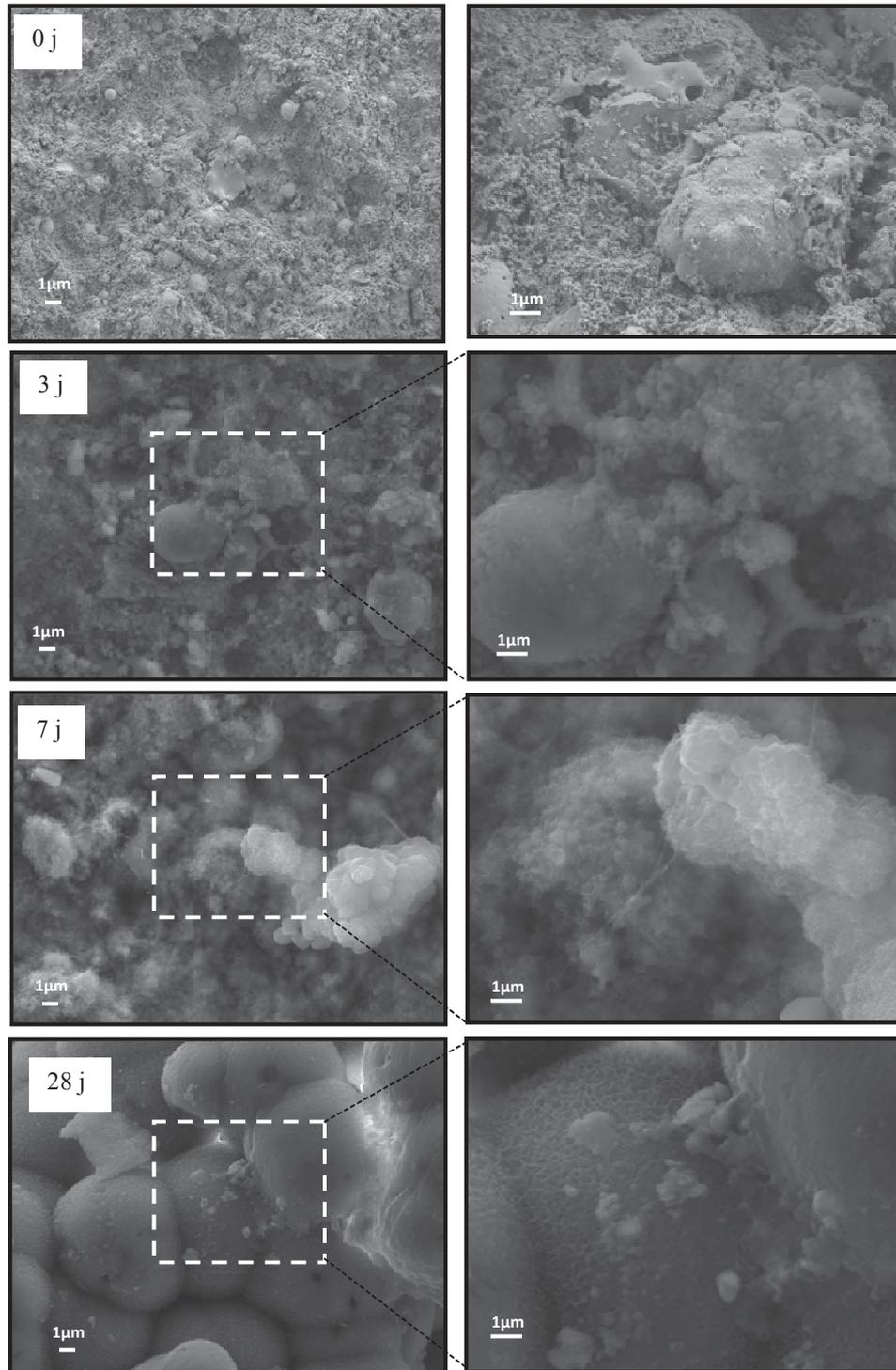


Figure VI.12. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Hap-Fap (0,5%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF

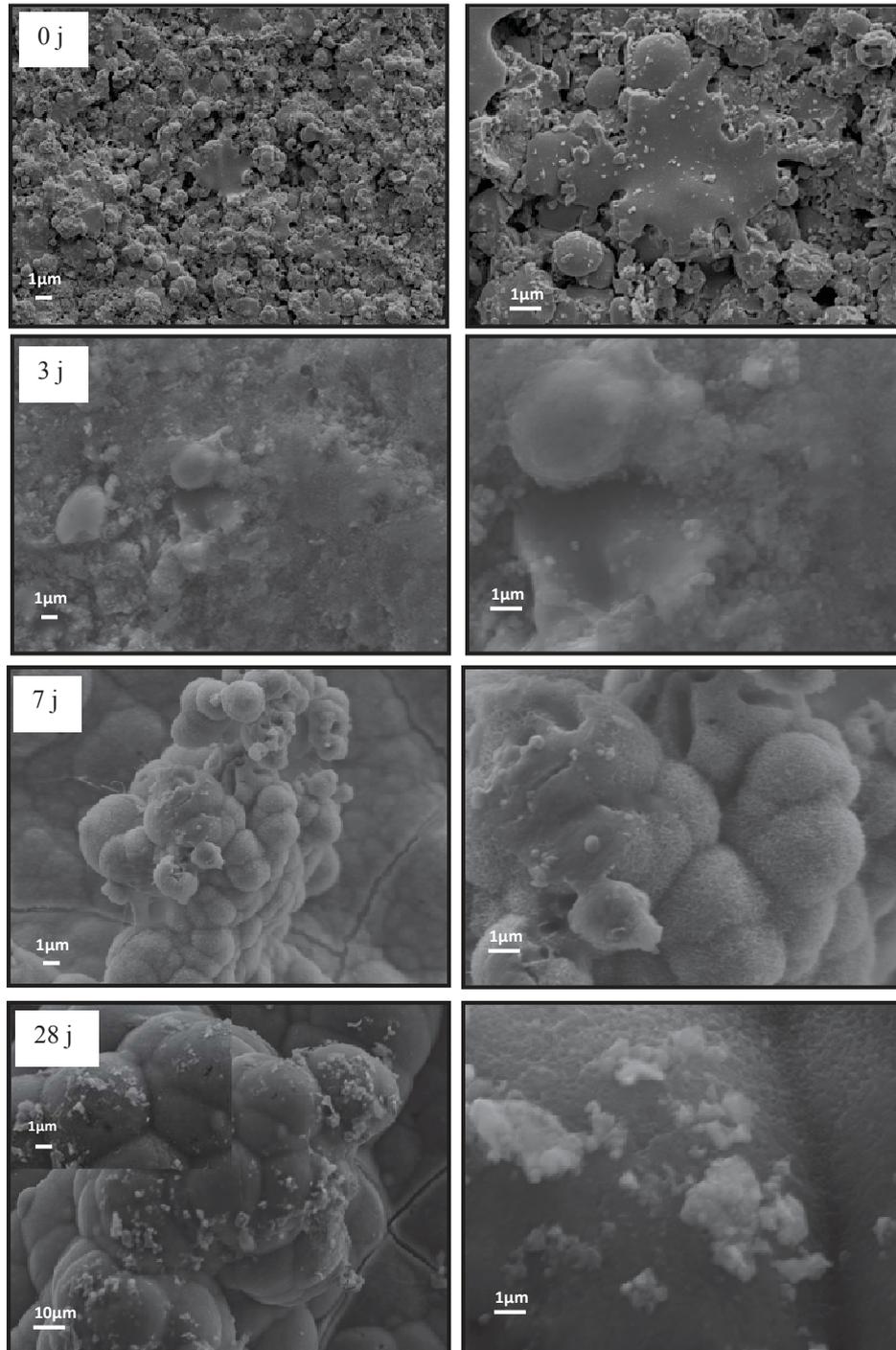


Figure VI.13. Morphologie de la surface du revêtement SHVOF du composite Hap-Fap (1%F) à différentes périodes d'immersion dans le SBF

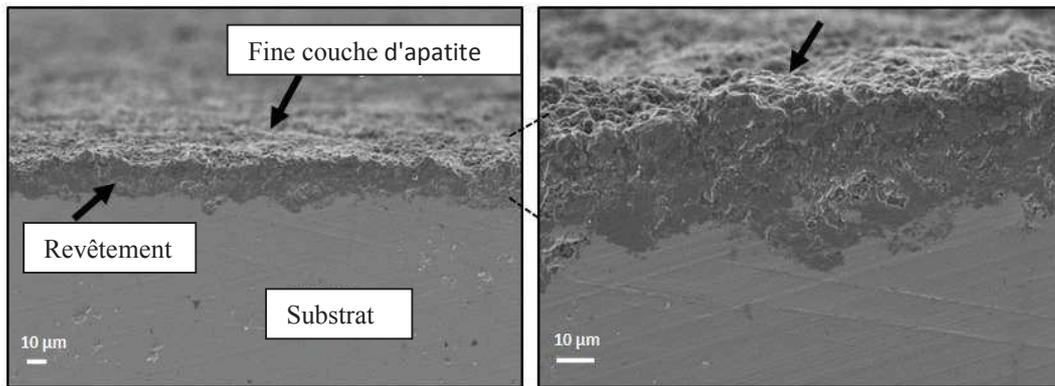


Figure VI.14. Photos MEB d'une coupe transversale du revêtement APS du composite Al_2O_3 -Fap (0,25%F) après 28 jours d'immersion dans le SBF

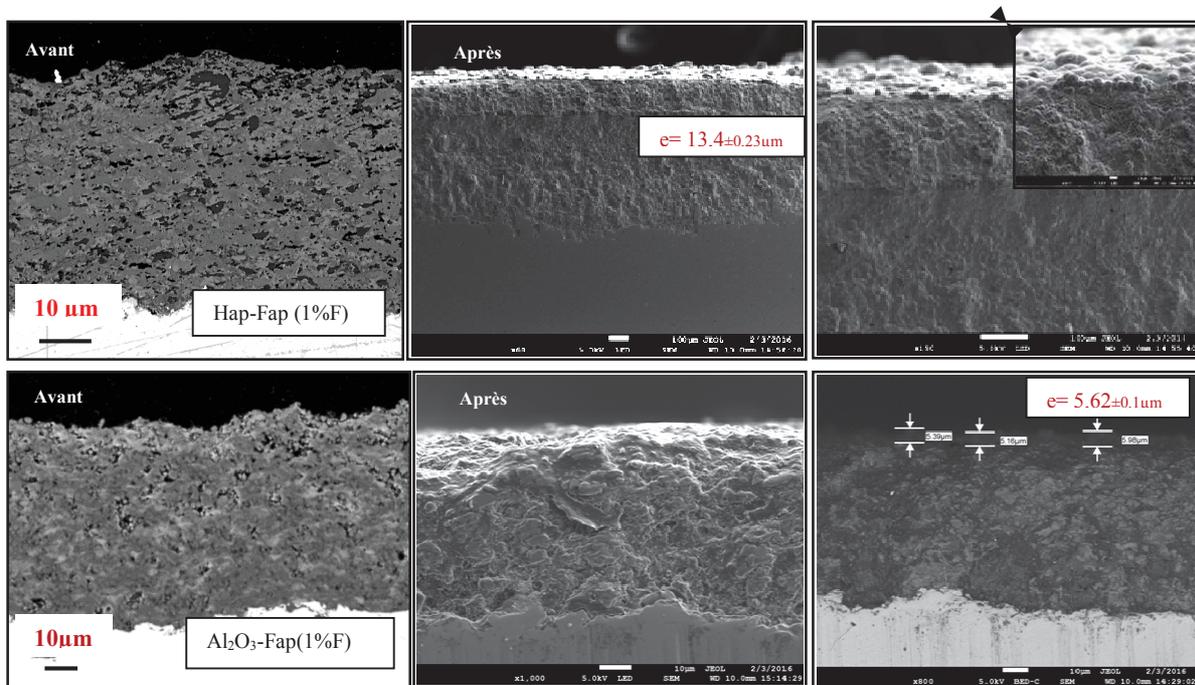


Figure VI.15. Photos MEB d'une coupe transversale des revêtements SHVOF des composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap (1%F) avant et après 28 jours d'immersion dans le SBF montrant la présence d'une fine couche d'apatite.

III.1. 3. Analyse EDX des surfaces

Une analyse semi-quantitative par EDX a été effectuée sur la surface des échantillons, avant et après leur immersion dans la solution SBF. Les valeurs obtenues sont détaillées dans les tableaux présentés en *Annexe*.

Pour les deux types de composites (Hap-Fap et Al_2O_3 -Fap), l'analyse semi-quantitative par EDS avant immersion dans le SBF indique bien la présence de fluor, calcium et phosphore en pourcentages proches de ceux calculés théoriquement.

Les figures VI.16 à VI.19 présentent les variations respectives des pourcentages massiques en calcium, phosphore et fluor, en fonction du temps d'immersion dans le SBF (jusqu'à 28 jours). Au cours des premiers jours d'immersion (3 jours), ces teneurs varient fortement à la hausse ou à la baisse pour rejoindre des valeurs quasi identiques pour tous les échantillons après 3 jours. De fait, les concentrations mesurées proviennent des échanges entre la solution SBF et la surface. Cet échange ionique est décrit principalement par l'adsorption des ions calcium du SBF sur la surface jusqu'à la saturation qui engendre ensuite la formation d'une couche d'apatite.

Au cours des jours qui suivent (7 jours) les teneurs de calcium, phosphore et fluor continuent à évoluer (à la hausse ou à la baisse) en relation avec la teneur en Fap puis elles se stabilisent.

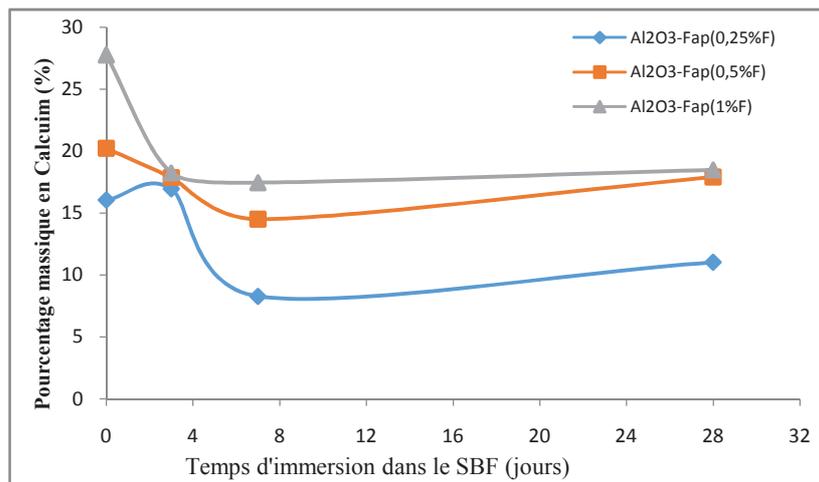


Figure VI.16. Evolution de la teneur en calcium sur la surface des dépôts en Alumine-Fap avant et après immersion dans le SBF

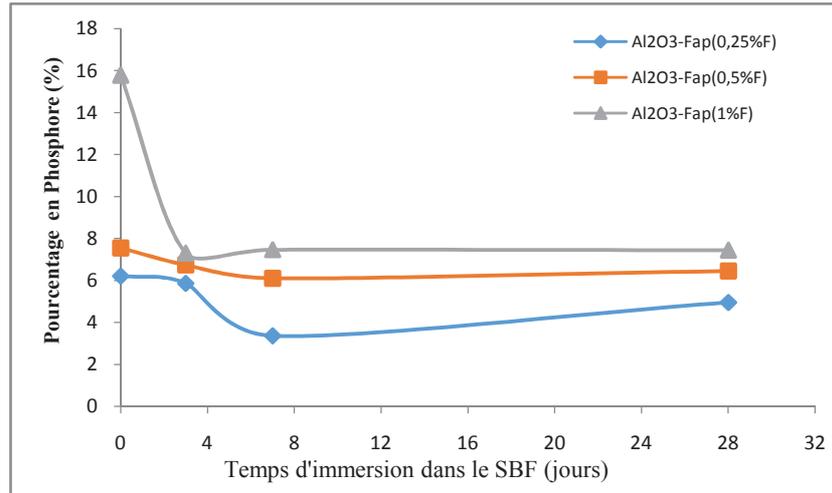


Figure VI.17. Evolution de la teneur en Phosphore sur la surface des dépôts en Alumine-Fap avant et après immersion dans le SBF

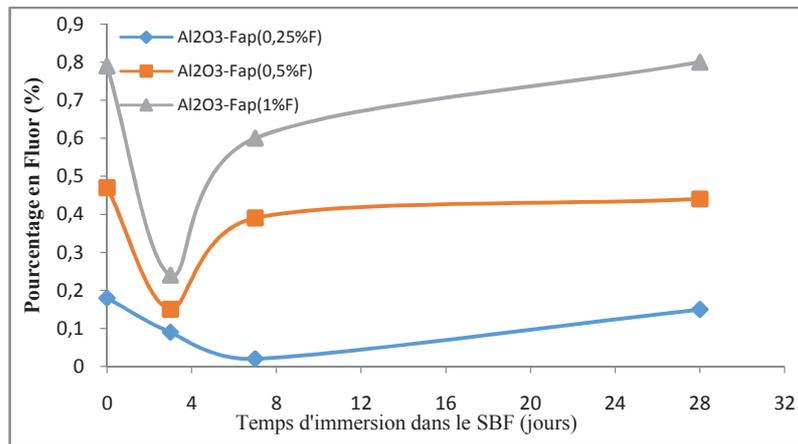


Figure VI.18. Evolution de la teneur en Fluor sur la surface des dépôts en Alumine-Fap avant et après immersion dans le SBF

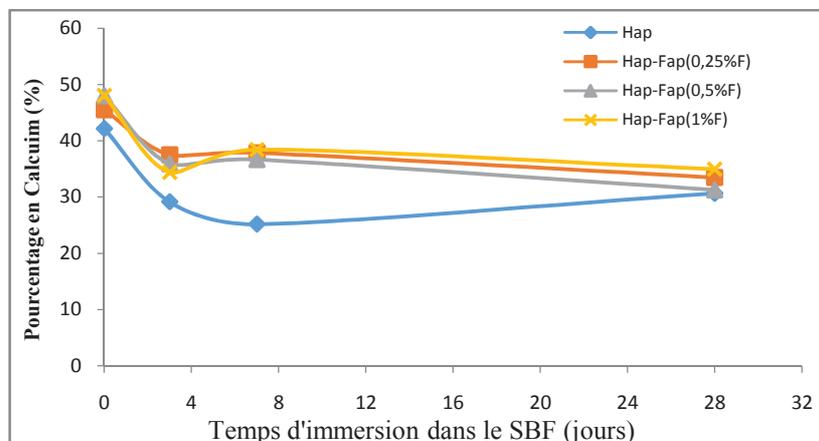


Figure VI.20. Evolution de la teneur en calcium sur la surface des dépôts Hap-Fap avant et après immersion dans le SBF

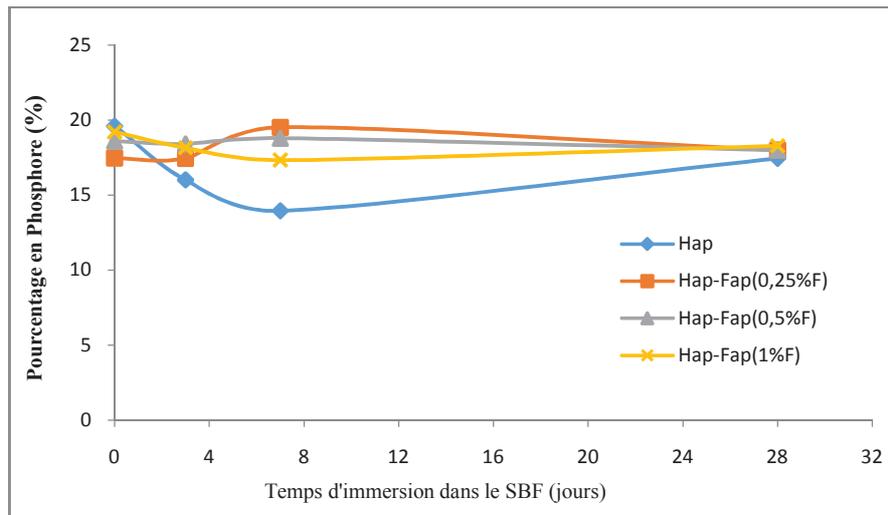


Figure VI.21. Evolution de la teneur en Phosphore sur la surface des dépôts Hap-Fap avant et après immersion dans le SBF

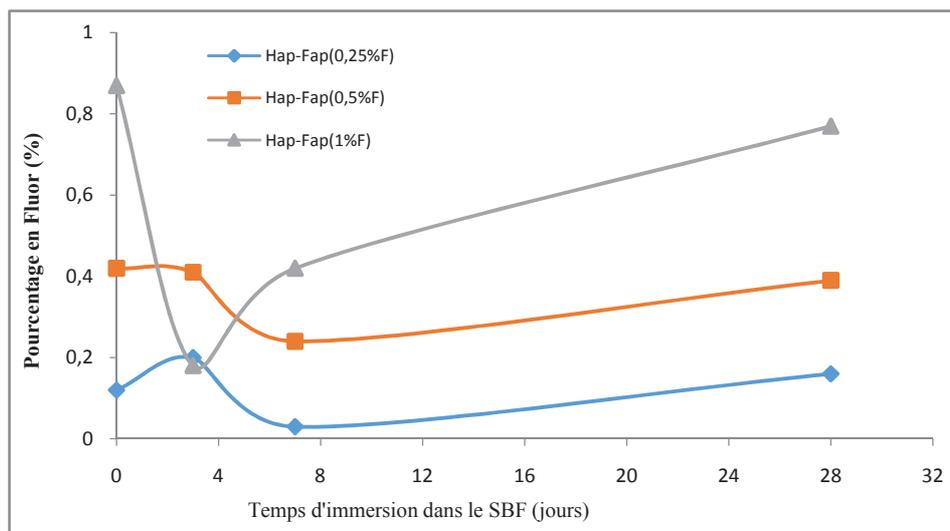


Figure VI.21. Evolution de la teneur en fluor sur la surface des dépôts Hap-Fap avant et après immersion dans le SBF

L'analyse par MEB et EDS de deux zones du revêtement $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fap}$ (1%F) immergé pendant 28 jours dans le SBF (figure VI.22) montre la présence d'une phase claire et majoritaire riche en calcium et phosphore ainsi qu'en fluor (zone 1) et d'une phase plus sombre riche en aluminium, calcium et phosphore et dépourvue de fluor. Ceci pourrait confirmer la présence d'une fine couche d'apatite fluorée sur une partie de surface.

Dans le cas du composite Hap-Fap (1% F) à 28 jours (Figure VI.23), les observations MEB/EDX sur différentes zones indiquent une phase sombre majoritaire riche en calcium et phosphore (hydroxyapatite) et une phase blanche riche en fluor, sans toutefois permettre de distinguer entre dépôt initial et nouvelles phases formées par suite des échanges avec le SBF.

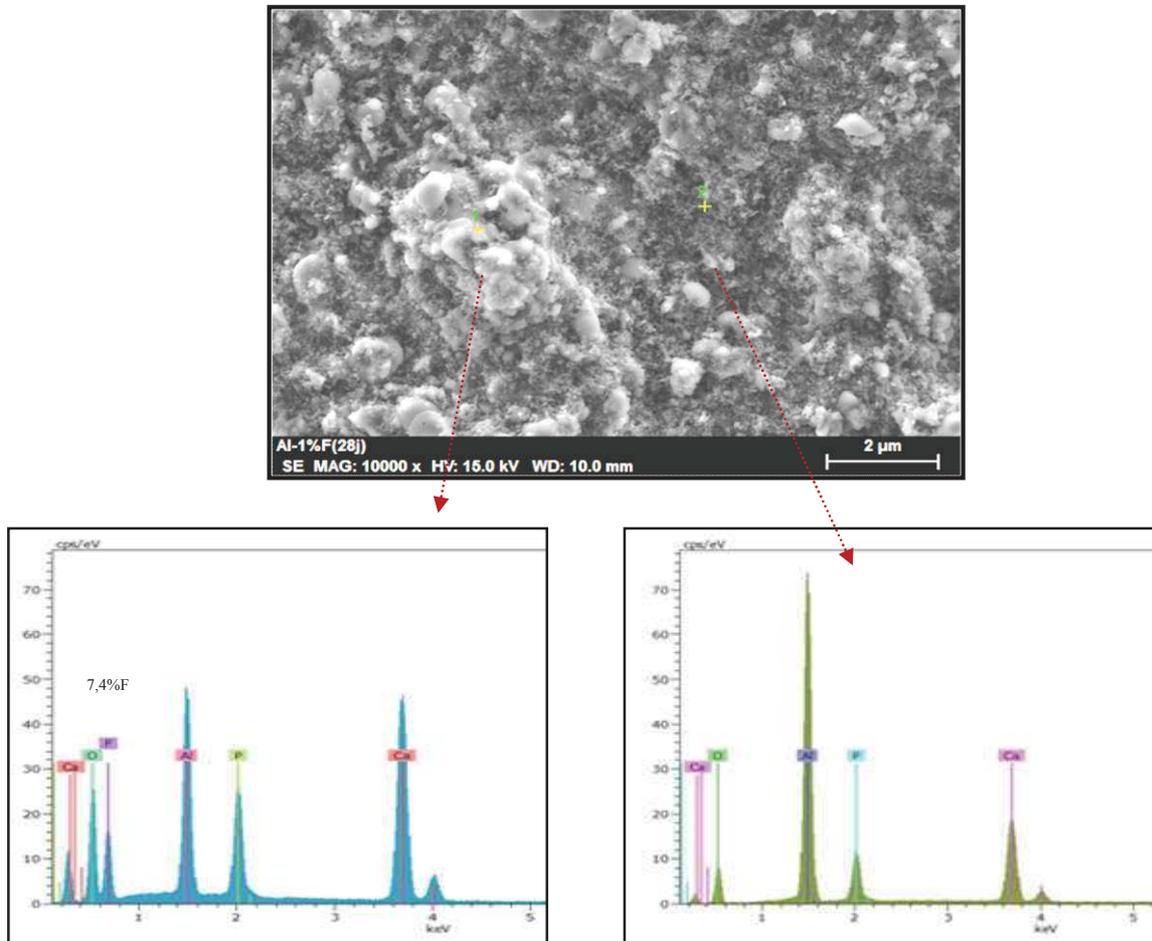


Figure VI.22. Spectres EDX sur deux zones de la surface du composite Al_2O_3 -Fap (1%F) après 28 jours d'immersion dans le SBF

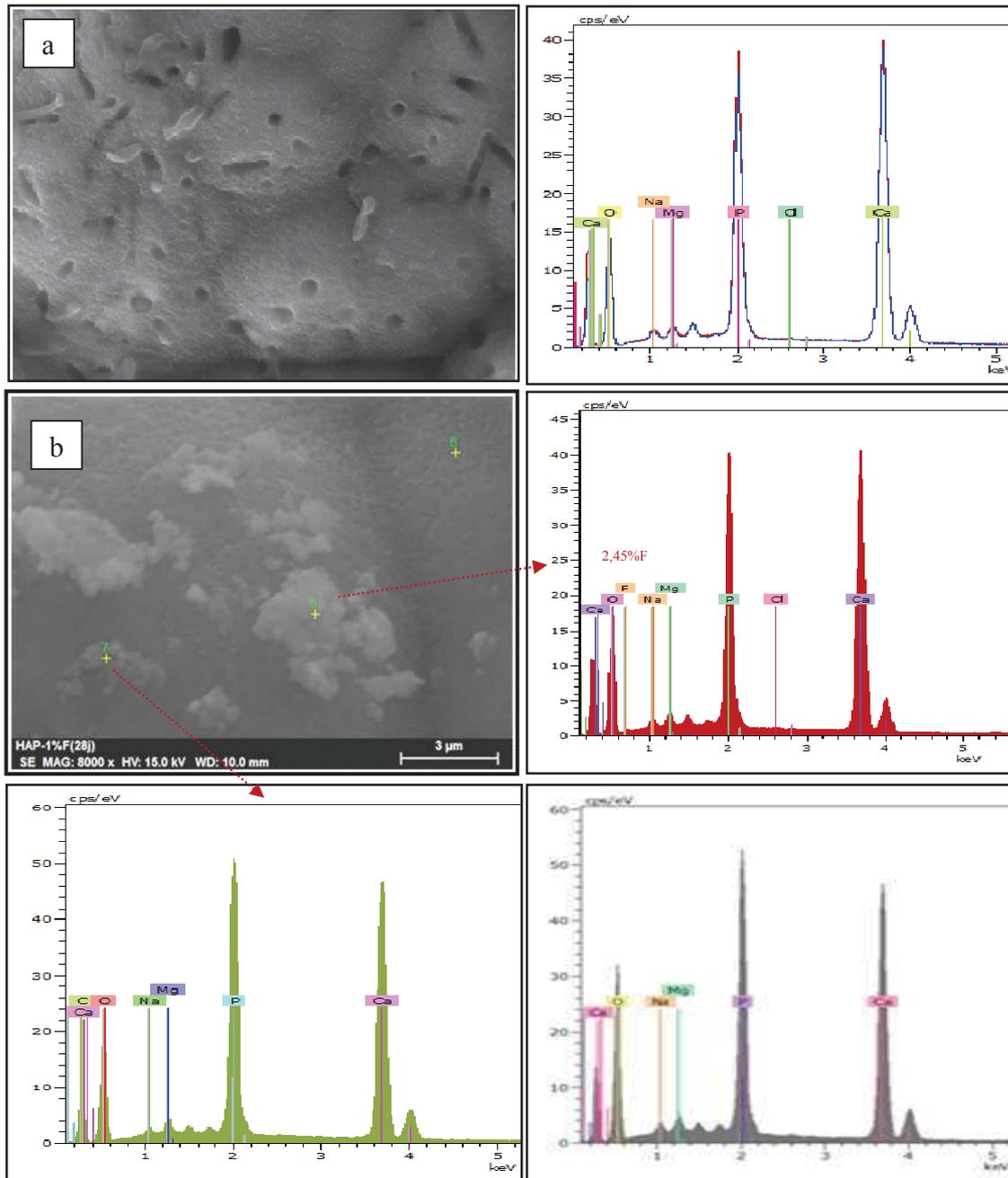


Figure VI.23. Spectres EDX de différentes zones de la surface des revêtements d'Hap (a) et du composite Hap-Fap (1%F) (b) après 28 jours d'immersion dans le SBF

III.2. Evolution du rapport atomique Ca/P des dépôts

Les rapports atomiques pour les différents échantillons avant et après immersion dans la solution SBF ont été déterminés à partir des analyses EDX. Avant immersion dans le SBF le dépôt d'Hap présente un rapport atomique Ca/P égal à celui d'une apatite stœchiométrique ($\sim 1,66$). Après 3 jours d'immersion, le rapport atomique Ca/P augmente puis reste stable jusqu'à 28 jours d'immersion. Ceci indique que la composition de la surface a été modifiée

après son immersion dans le SBF et que la couche formée à partir du 3^{ème} jour d'immersion est une apatite non stœchiométrique. Pour les dépôts composites Hap-Fap, le rapport atomique Ca/P diminue après 3 jours d'immersion dans le SBF et continue à diminuer jusqu'à ce qu'il se stabilise (28 jours) à une valeur proche du rapport stœchiométrique. Ce résultat semble indiquer que l'apatite néoformée est proche d'une apatite stœchiométrique et que l'ajout de Fap dans la matrice d'Hap modifie le comportement de l'Hap dans un milieu biologique.

En ce qui concerne les dépôts des composites Al_2O_3 -Fap (Figure VI.25), nous observons que les valeurs du rapport atomique Ca/P restent les mêmes au 3^{ème} jour d'immersion puis qu'elles varient fortement au-delà. Ce résultat montre que la cinétique de la formation d'une couche d'apatite sur la surface de composites Al_2O_3 -Fap est plus lente que sur les composites Hap-Fap, ce qui paraît logique puisque la phase alumine est inerte. Les résultats obtenus pour les deux types de dépôts étudiés (Hap-Fap et Al_2O_3 -Fap) confirment donc la formation d'une couche d'apatite dans un milieu biologique et rejoignent les observations MEB et DRX.

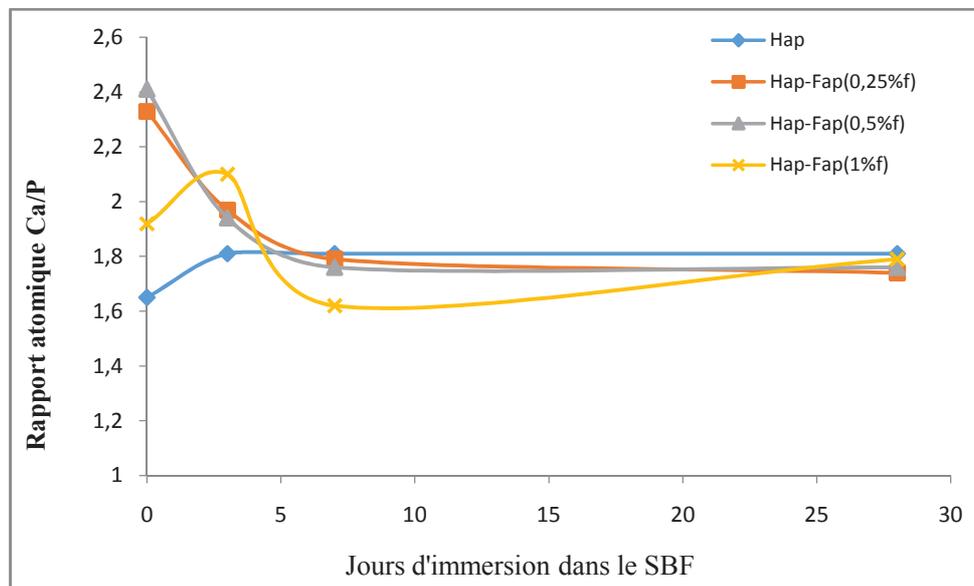


Figure VI.24. Evolution du rapport atomique Ca/P des dépôts d'apatites en fonction du temps d'immersion dans le SBF

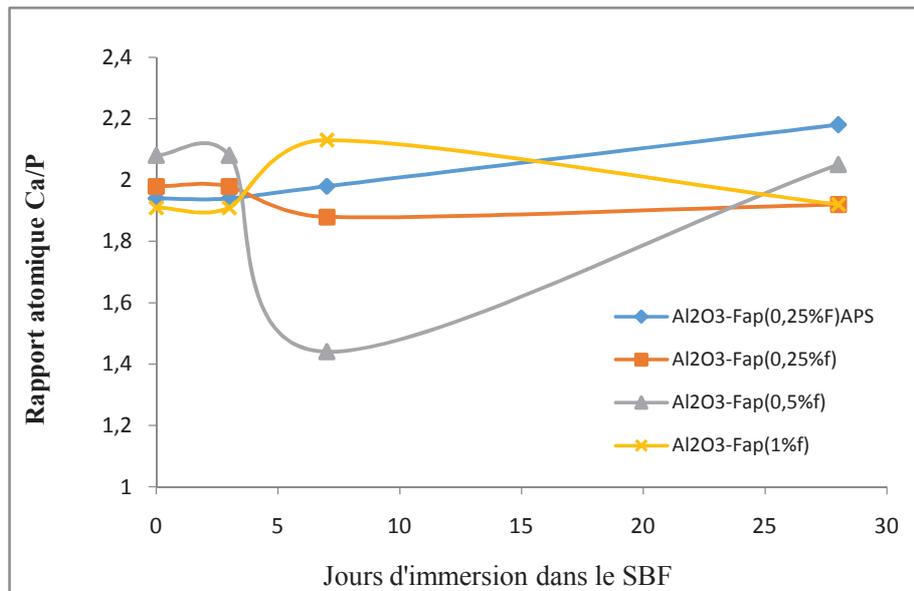


Figure VI.25. Evolution du rapport atomique Ca/P des dépôts composite Al₂O₃-Fap en fonction du temps d'immersion dans le SBF

III.3. Evolution du pH de la solution SBF

L'intégration d'un biomatériau implique l'adsorption en surface de protéines [30-32]. La charge de surface décrite par le potentiel zêta est l'un des paramètres qui agissent sur ce phénomène. Comme le pH est un facteur déterminant du potentiel Zêta, il nous a semblé intéressant de mesurer le pH de la solution SBF après chaque délai d'immersion des échantillons étudiés. Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures VI.26 et VI.27.

Pour les deux types de dépôts (Hap-Fap et Al₂O₃-Fap), nous constatons une augmentation rapide du pH de la solution SBF jusqu'au 3^{ème} jour d'immersion des échantillons puis une stabilisation. Ainsi le pH de la solution SBF devient basique (entre 8 et 8,5) après l'immersion des dépôts. Cette alcalinisation de la solution SBF est provoquée soit par migration des cations (Ca²⁺...) de la surface immergée vers la solution soit par un mouvement des anions (OH⁻, PO₄³⁻, F⁻, CO₃²⁻...) de la solution vers la surface, favorisant la formation d'une couche d'apatite carbonatée. Ces résultats sont en corrélation avec l'analyse EDX effectuée sur la surface des dépôts qui montre la réactivité de la surface de nos échantillons dans un milieu biologique et la formation d'une couche d'apatite.

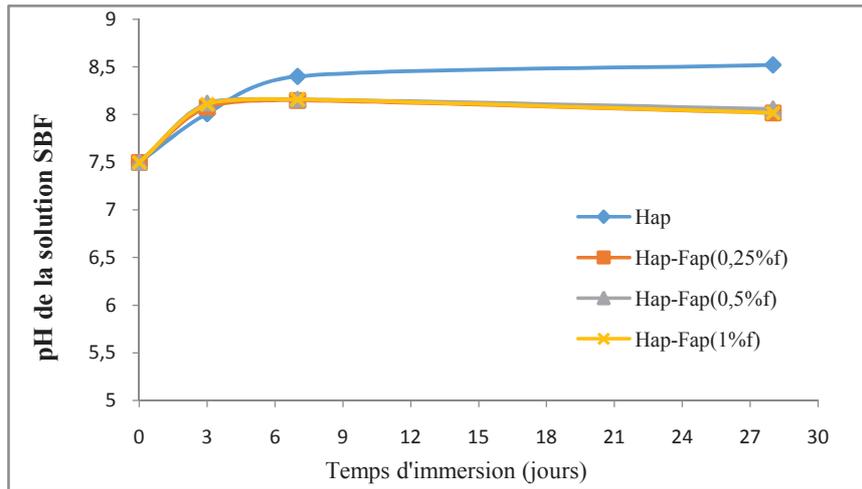


Figure VI.26. Evolution du pH de la solution SBF en fonction du temps d'immersion des dépôts d'apatite

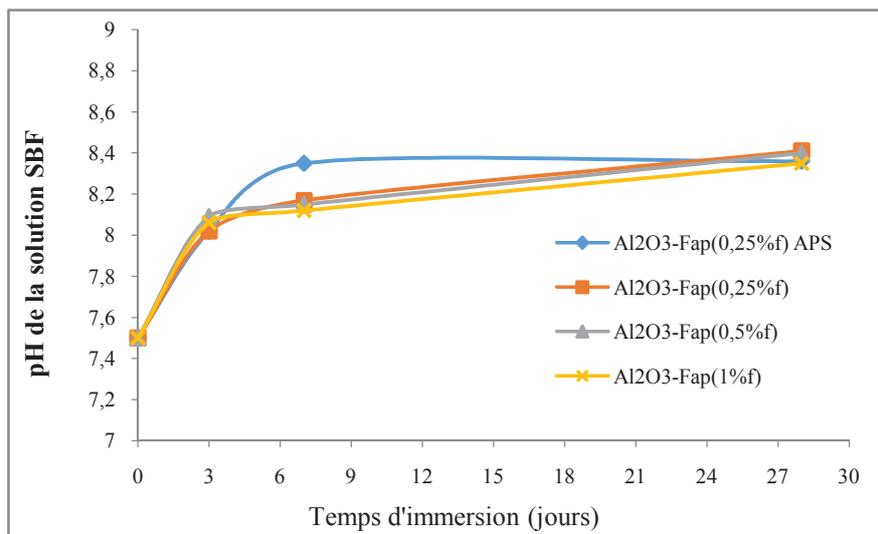


Figure VI.27. Evolution du pH de la solution SBF en fonction du temps d'immersion des dépôts composites Al_2O_3 -Fap

L'immersion des dépôts composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap dans le SBF provoque donc une dissolution de la matrice avec un relargage de calcium et de phosphore durant les premières heures. Cette dissolution se poursuit parallèlement à la formation d'une nouvelle couche riche en calcium et phosphore qui commence à se développer et devient prédominante à partir de 3 jours d'immersion. Lorsque le temps d'immersion augmente, cette couche de phosphate de calcium cristallise en hydroxyapatite carbonatée et s'épaissit.

IV. Etude *In-vivo*

Une implantation de prothèses a été réalisée sur des lapins en utilisant deux méthodes de greffe comme décrit précédemment dans le chapitre II. Ces deux modèles d'implantation présentent l'intérêt de choisir et maîtriser la méthode opératoire la plus aisée par l'équipe du service orthopédique de l'hôpital Habib Bourgiba de SFAX.



Figures VI.28. Photos prises lors de l'implantation des prothèses par deux techniques: (a : Technique N°1 et b: Technique N°2)

L'opération de greffe a été réalisée sur 6 lapins et l'observation a été menée à 28 jours d'implantation. La forme et les dimensions des prothèses ont été décrites dans le chapitre II. Après cette opération de greffe, tous lapins ont eu une vie normale et aucun échec ni décès n'a été déploré. Aucune modification physiologique (refus d'alimentation..) ou comportementale (agressivité...) n'a été constatée.

Pendant la période d'observation, des réactions tissulaires ont été observées autour de certaines prothèses sous la forme d'une cicatrisation jaunâtre comme montre la figure VI.29. Ce phénomène est probablement dû au relargage d'ions métalliques qui proviennent de la partie non revêtue de la prothèse : il s'agit d'un phénomène de métallose (cf. chapitre I).

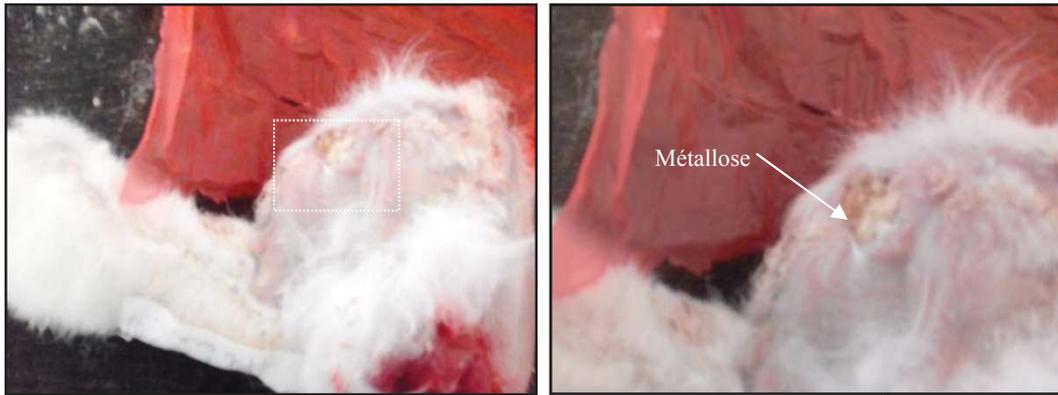


Figure VI.29. Observation macroscopique post opératoire montrant la présence de métallose

IV.1. Suivis radiologiques

Après l'opération chirurgicale, des radiographies de face et de profil de l'extrémité inférieure du fémur ont été réalisées pour apprécier le positionnement au niveau du condyle fémoral. La radiographie montre une image radio-claire correspondant aux implants. Pour tous les types de prothèses implantées les radiographies en vue de profil et de face, présentées sur les figures VI.30 et V.31, ne montrent pas de modification de l'aspect radiologique à 28 jours postopératoires. Une résorption partielle de l'implant est observée par le biais de zones moins denses que l'os naturel.

La présence de cette zone pourrait indiquer une nouvelle croissance osseuse conduisant à une légère ostéointégration.

Aucun liseré susceptible de révéler un rejet n'a été détecté pour les deux types de revêtement.

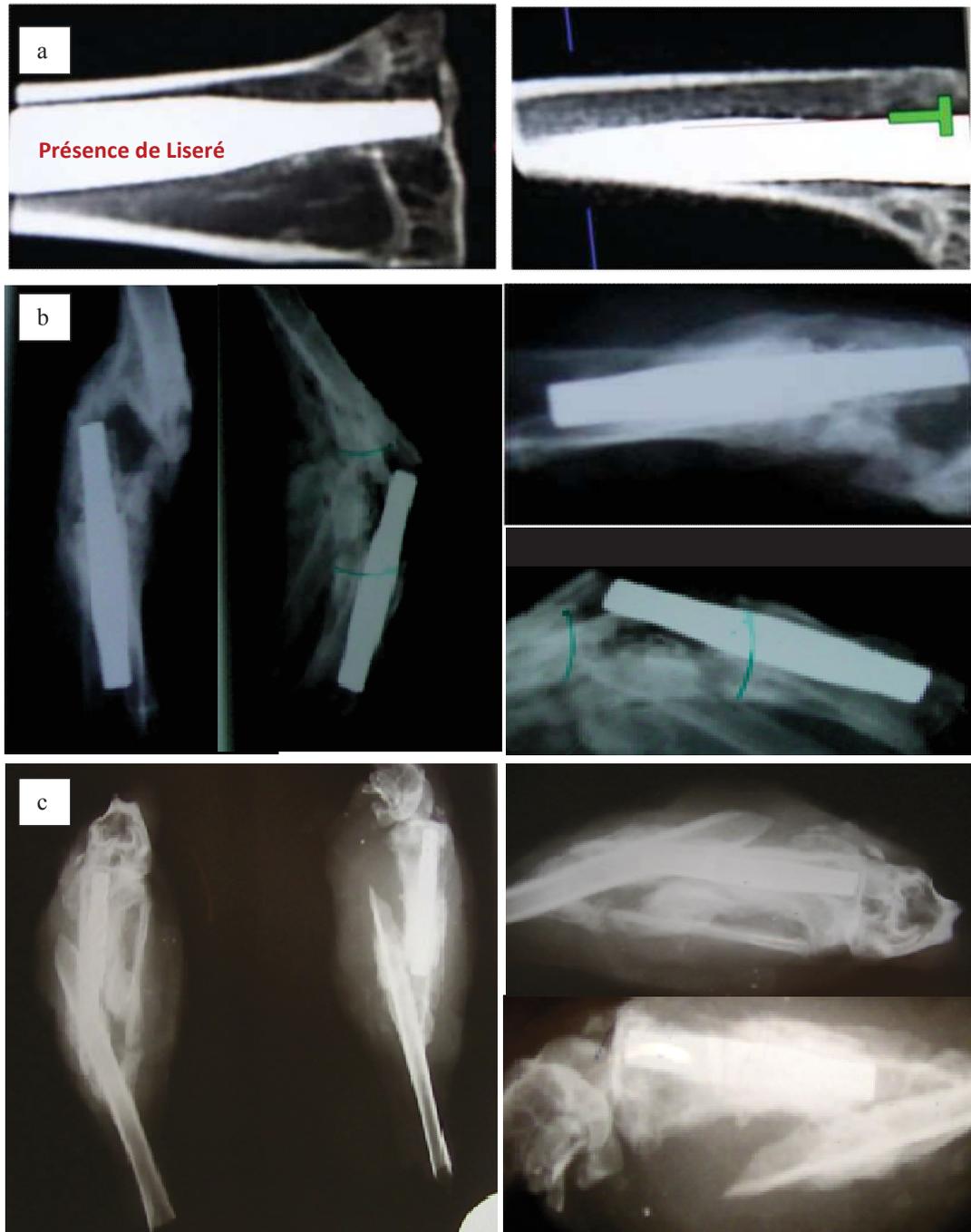


Figure VI.30. Radiologies de profil et de face des prothèses en Al_2O_3 (a), Al_2O_3 -Fap (0,5%F) (b) et Al_2O_3 -Fap (1%F) (c)

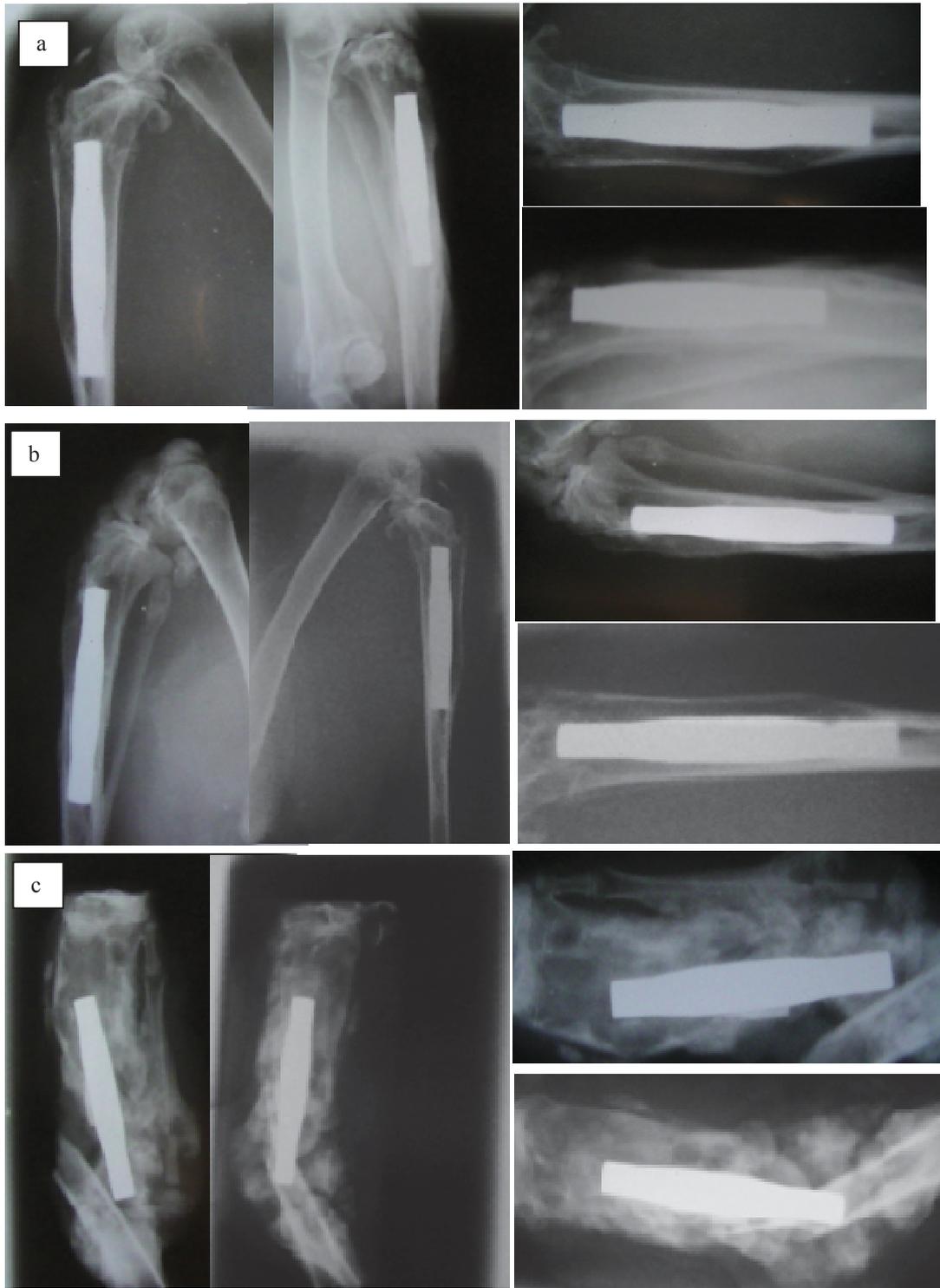


Figure VI.31. Radiologies de profil et de face des prothèses en Hap (a), Hap-Fap(0,5%F) (b) et Hap-Fap (1%F) (c)

IV.2. Observations MEB

Les micrographies de l'interface des revêtements SHVOF/Os après le sacrifice des lapins (après 28 jours) sont présentées sur les figures VI.32 à VI.37.

Les revêtements en alumine seule ne présentent aucun mariage avec le tissu osseux (Figure VI.32). Ce résultat était attendu pour l'alumine connue pour son inertie.

L'ajout de Fap (Figures VI.33 et VI.34) permet d'observer la présence de cristallites liées entre elles et constituant un réseau à l'interface des composites Al_2O_3 -Fap (0,5 et 1% F)/Os et des composites Hap-Fap (0,5 et 1% F)/Os (Figure VI.36 et VI.37).

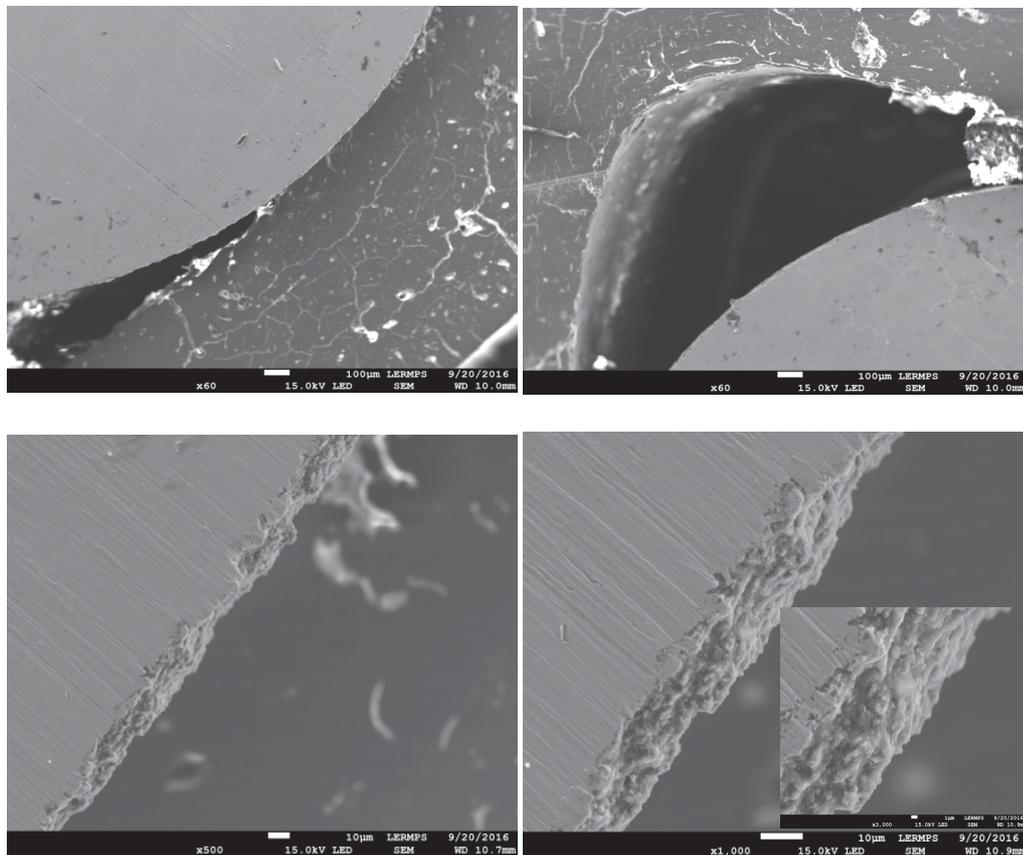


Figure VI.32. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF Al_2O_3 /Os

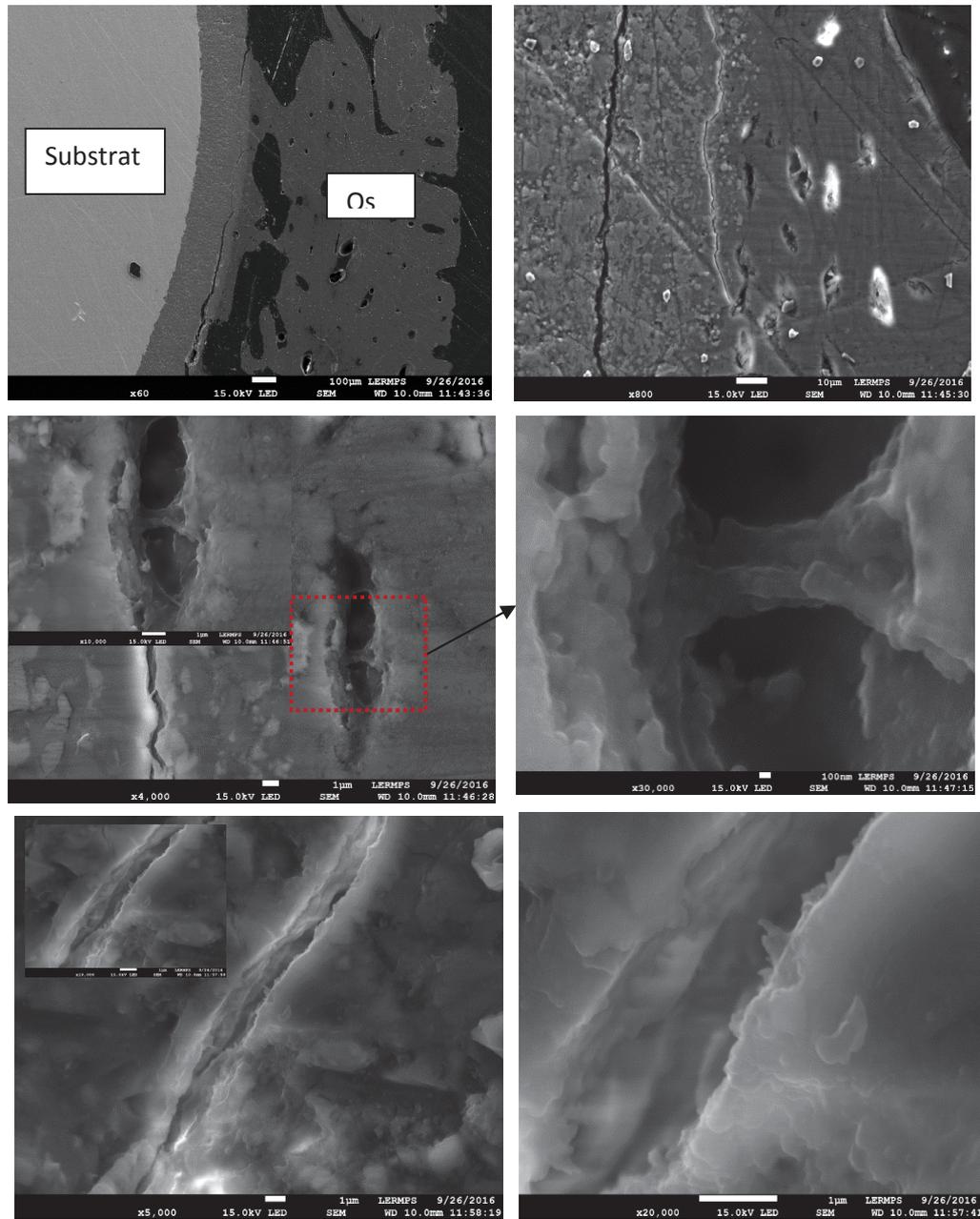


Figure VI.33. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF du composite Al_2O_3 -Fap (0,5 % F) /Os

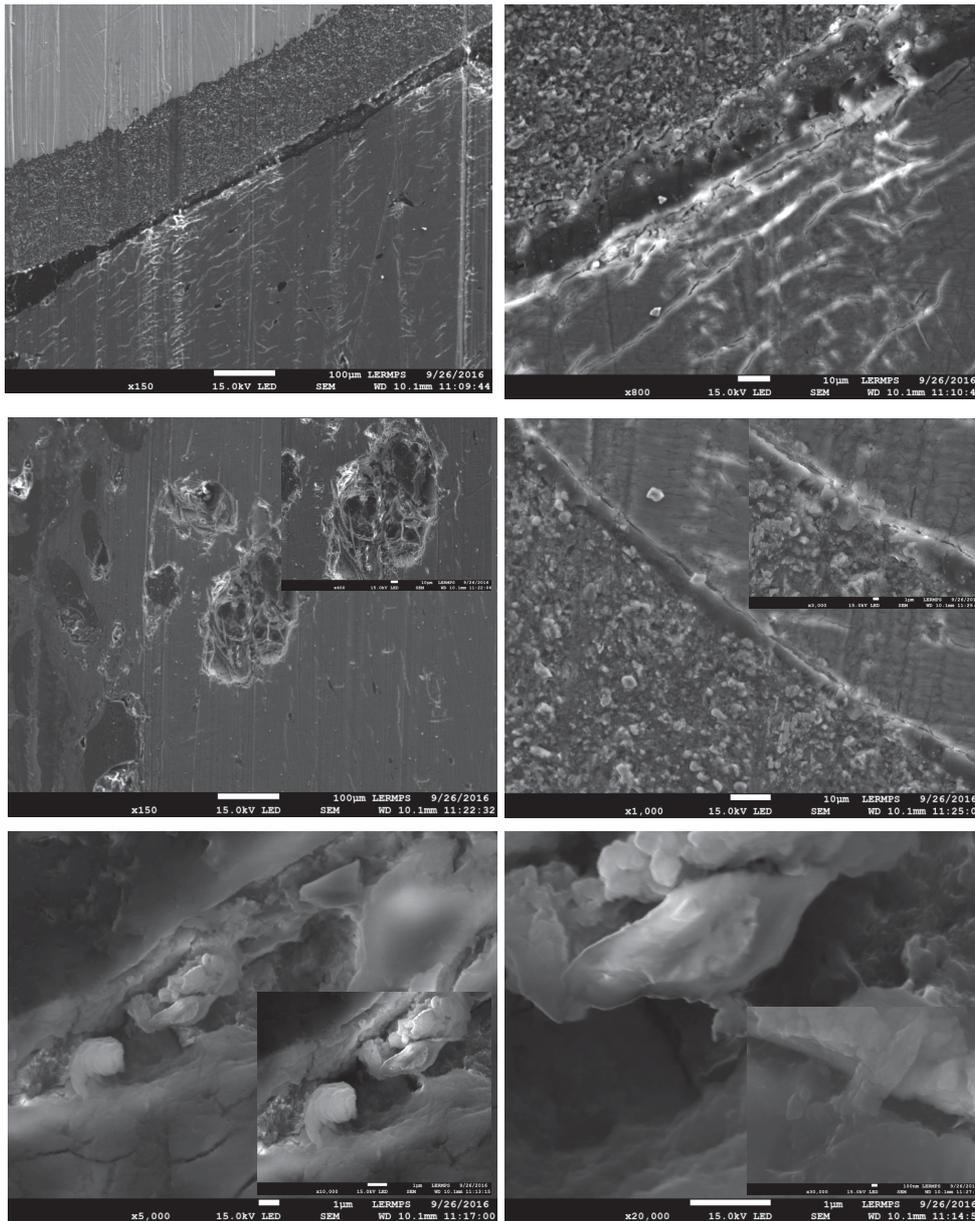


Figure VI.34. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF du composite Al_2O_3 -Fap (1 % F) /Os

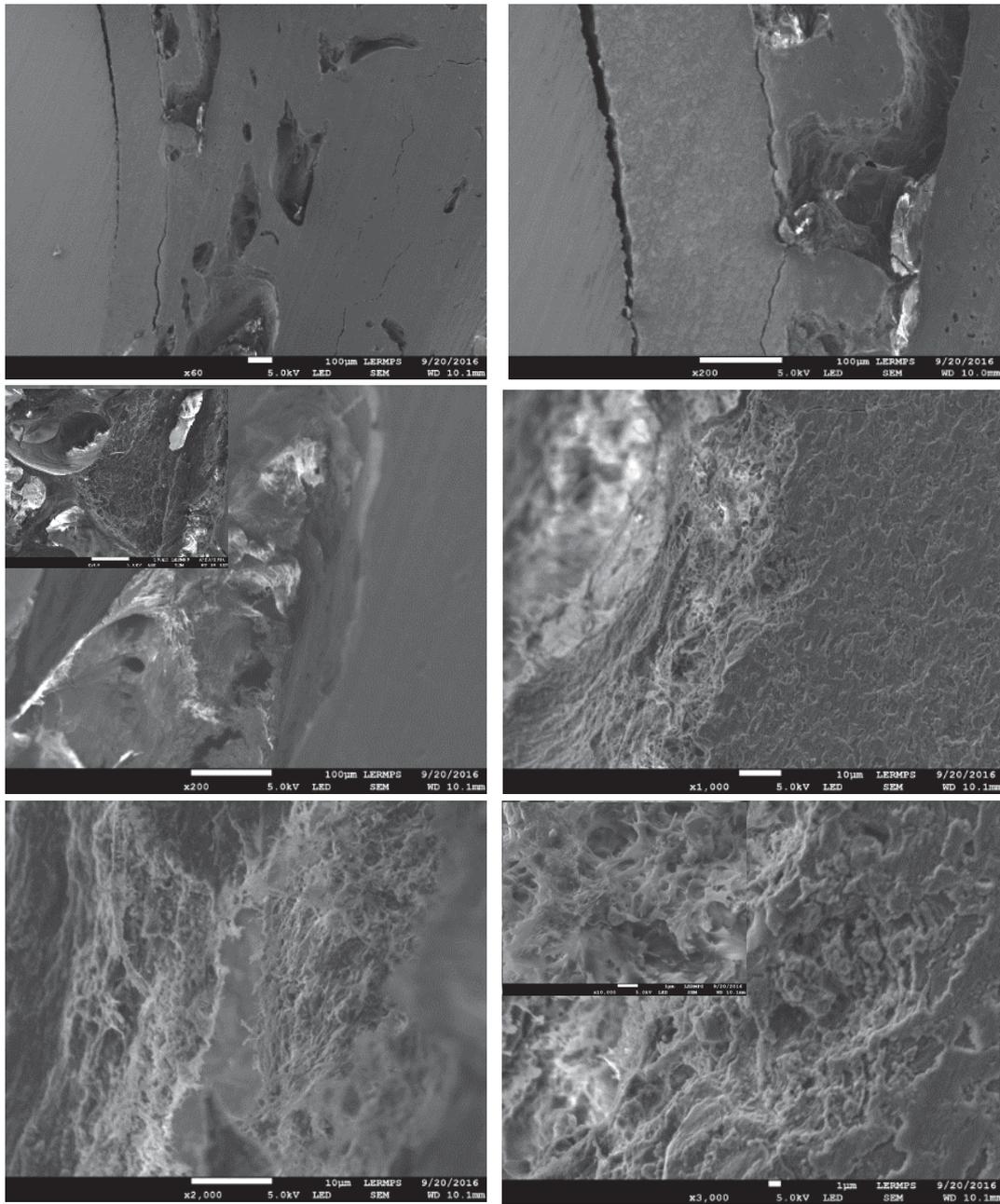


Figure VI.35. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF Hap/Os

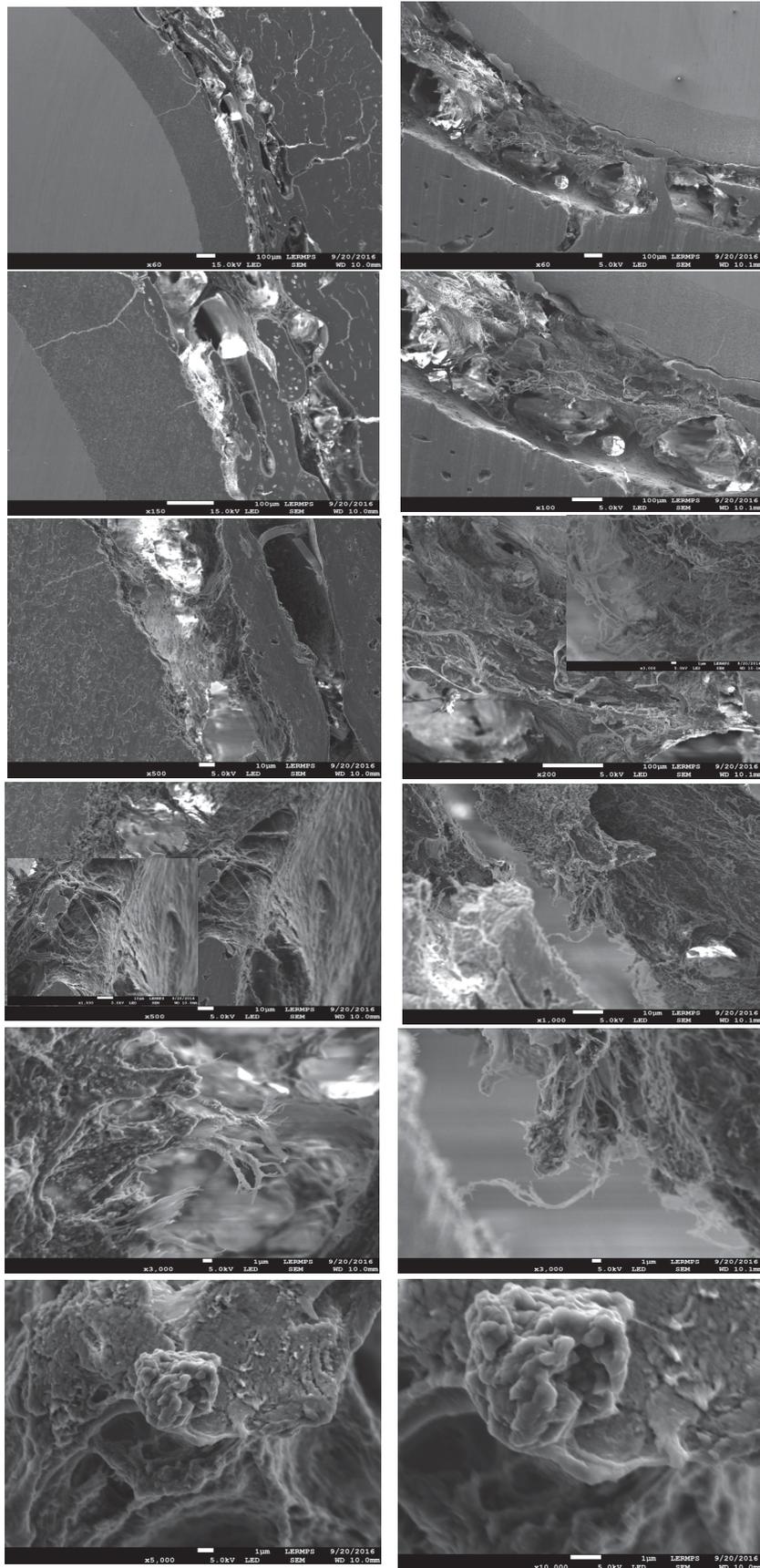


Figure VI.36. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF du composite Hap-Fap (0,5% F) /Os

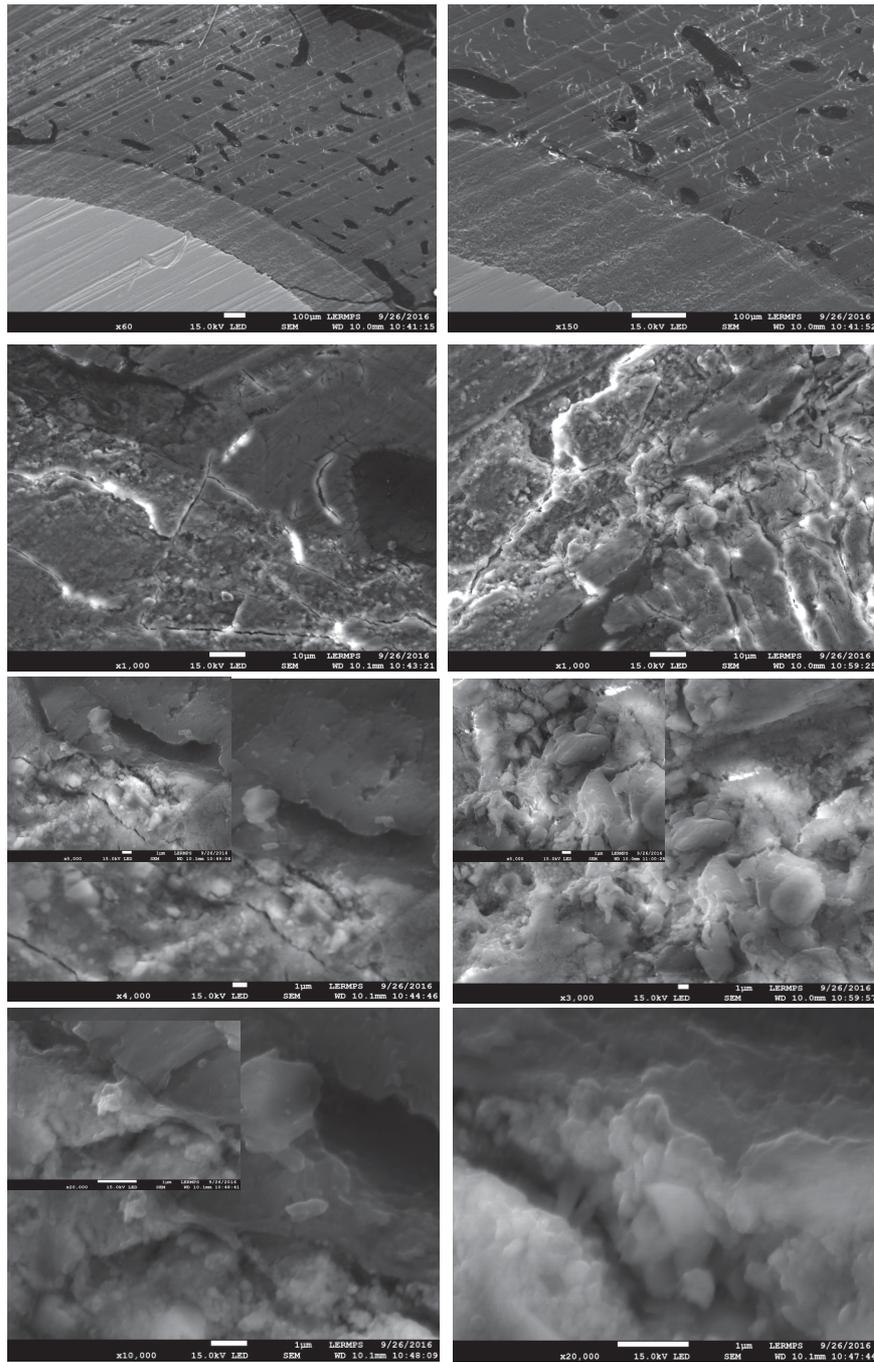


Figure VI.37. Photos MEB de l'interface du revêtement SHVOF composite Hap-Fap (1% F) /Os

IV.3. Discussion

L'immersion des dépôts composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap dans le SBF provoque la dissolution du calcium et du phosphore qui sont relargués durant les premières heures. Cette dissolution conduit ultérieurement à la formation d'une couche riche en calcium et phosphore qui commence à se développer à partir de 3 jours d'immersion. Lorsque le temps d'immersion augmente, cette couche de phosphate de calcium cristallise en hydroxyapatite carbonatée.

L'hydroxyapatite et les ions phosphates de calcium et Fluor qui lui sont associés confèrent à la surface de l'implant une propriété ostéo-conductive. Après la pose de l'implant, les ions Ca et P quittent les cristaux d'hydroxyapatite, se dissolvent et libèrent du Ca^{2+} et du HPO_4 dans les régions péri-implantaires. Cela augmente la force et la saturation ionique du sang, menant à la précipitation de nano-cristaux d'apatites à la surface des implants. Cette couche d'apatite insère des protéines favorisant l'adhérence des cellules ostéo-progénitrices[33][34]. Guehenec et coll. [35] ont étudié l'ostéo intégration de 4 surfaces différentes d'implants dans des fémurs de lapin après 2 et 8 semaines de cicatrisation. Dans cette étude, le contact os/implant et la croissance osseuse ont été comparés pour chaque type d'implants et montrent une augmentation de l'apposition osseuse pour les surfaces couvertes en phosphate de calcium, avec un contact direct entre os et implant sans l'intervention d'un tissu de connexion. En copiant alors la composition chimique de l'os naturel, l'hydroxyapatite et le phosphate de calcium améliorent l'ostéo intégration.

Les vésicules matricielles ont un rôle majeur dans le dépôt du minéral sur la matrice ostéoïde. Anderson [36] a démontré que les vésicules matricielles servent de site initial de calcification dans tous les tissus du squelette. Elles sont responsables de la précipitation initiale d'hydroxyapatite. Leur taille augmente par accréation et elles rejoignent d'autres foyers issus d'autres vésicules. Ainsi une vague de minéralisation parcourt l'ostéoïde. Si les concentrations d'ions PO_4^{2-} et Ca^{2+} sont suffisantes, la minéralisation suit de peu la formation de la matrice ostéoïde par les ostéoblastes. Si elle est plus faible, la minéralisation est décalée dans le temps, ne rattrapant son retard que quand la production d'ostéoïde diminue.

V. conclusion

Le travail de recherche présenté dans cette partie s'est inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux dans le domaine orthopédique. L'objectif de cette étude, dans un premier temps était, d'évaluer in vitro la bio-activité de deux types de revêtements

d'apatites élaborés à partir de nouveaux paramètres de projection en suspension. Les dépôts réalisés ont été évalués *in vivo* dans un second temps.

L'analyse des informations qui ont été rapportées dans cette partie montre une bonne interaction os/implant à l'échelle microscopique. Une comparaison du comportement bioactif, en particulier l'attachement et la prolifération cellulaire sur les deux types de dépôts testés a été réalisée.

Il s'avère que la Fap ajoutée en différentes quantités dans la matrice de l'Hap et de l'alumine modifie le comportement bioactif des implants vis à vis l'os naturel.

En conclusion, les dépôts de suspensions ayant des pourcentages élevés en Fap apparaissent bénéfiques pour la bioactivité. Ce type de dépôt paraît ainsi prometteur pour la fabrication de prothèses en copie de l'os naturel.

Références

- [1] **C. Rey.** “Calcium phosphates for medical applications”. *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*, 1998, pp. 217-351.
- [2] **X. Hou, K.L.** “Choy and S. E. Leach. Processing and in vitro behavior of hydroxyapatite coatings prepared by electrostatic spray assisted vapor deposition method”. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, Vol. 83 A(3), pp. 683-691.
- [3] **C. Rey, C. Combes, C. Drouet and M. J. Glimcher.** “Bone mineral: update on chemical composition and structure”. *OsteoporosInt*, 2009, Vol. 20 (6), pp. 1013-1021.
- [4] **Y. Li, G. Feng, Y. Gao, E. Luo, X. Liu, J. Hu.** “Strontium ranelate treatment enhances hydroxyapatite-coated titanium screws fixation in osteoporotic rats”. *J.Orthop.Res.*, 2010, Vol. 28, pp. 578-82.
- [5] **P. Blaise.** « Caractérisation par micro-faisceau d’ions des réactions physico-chimiques induites in vitro par des verres bioactifs nanostructurés élaborés par la méthode sol-gel ». Thèse 2007.
- [6] **HC. Liu, R M. Cheng, FH. Lin, H W. Fang.** “Sintered beta-dicalcium phosphate particles induce intracellular reactive oxygen species in rat osteoblasts”. *Biomed. Eng. Appl.*, 1999, Vol. 11, pp. 259-64.
- [7] **J.M. Anderson.** “Mechanisms of inflammation and infection with implanted devices”. *Cardiovasc. Pathol*, 1993, Vol. 3, pp. 33S-41S.
- [8] **H. S Storrie, I. Stupp.** “Cellular response to zinc-containing organoapatite: An in vitro study of proliferation, alkaline phosphatase activity and biomineralization”. *Biomaterials*, 2005, Vol. 26; pp. 5492-5499.
- [9] **S. Lavenus, G. Louarn, P. Layrolle.** “Nanotechnology and dental implants”. *Int. J. Biomater.*, 2010, pp. 915-327.
- [10] **W. Teughels, N. Van Assche, I. Sliepen, M. Quirynen.** "Effect of material characteristics and or surface topography on biofilm development". *Clinical Oral Implants Research*, 2006, Vol. 17, pp. 68–81.
- [11] **O. Gauthier, J M. Bouler, E. Aguado, P. Pilet, G. Daculsi.** « Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics: influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth”. *Biomaterials*, 1998, Vol. 19, pp. 133-139.

- [12] **P. Pelissier, A.C. Masquelet, R. Bareille, S.M. Pelissier, J. Amedee.** « Induced membrane secrete growth factors including vascular and osteoinductive factors and could stimulate regeneration”. *J. Orthop. Res.*, 2004, Vol. 22, pp. 73-79.
- [13] **T. Albrektsson, P.I. Branemark, H.A. Hansson, J. Lindström.** “Osseointegrated titanium implants: requirements for ensuring a long-lasting direct bone anchorage in man”. *Acta.Orthop. Scand.*, 1981, Vol. 52, pp. 155–170.
- [14] **J.E. Davies.** “Scanning electron microscopy of the bone-bioactive implant interface”. *Baldan N. J. Biomed. Mater. Res.*, 1997, Vol. 36, pp. 429–440.
- [15] **H.P. Wiesmann, U. Meyer, U. Plate, H.J. Höhling.** “Aspects of collagen mineralization in hard tissue formation”. *Int. Rev.Cytol.*, 2005, Vol. 242, pp. 121–156.
- [16] **L. L. Hench.** “Bioceramics: From Concept to Clinic”. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, Vol. 74, pp. 1487-1510.
- [17] **C. Rey, V. Renugo, B. palakrishmanand M. J. Glimcher.** “Fourier transform infrared spectroscopic study of the carbonate ions in bone mineral during aging”. *Calcified tissue international*, 1991, Vol. 49, pp. 251-258.
- [18] **A. Al Kattan, F. Errassifi, A. M. Sautereau, S. Sarda, P. Dufour, A. Barroug, I. Dos Santos, C. Combes, D. Grossin and C. Rey.** « Medical Potentialities of Biomimetic Apatites through Adsorption, Ionic Substitution, and Mineral/Organic Associations”. 2010.
- [19] **S. Zhang, Y.S. Wang, X.T.Zeng, K.A. Khor, W. Weng, D.E. Sun.** *Thin Solid Film*, 2008, Vol. 516, pp. 5162.
- [20] **K A. Bhadang, K A. Gross.** “Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings”. Australia: School of Physics and Materials Engineering, Monash University, VIC 3800, 2004, Vol. 69.
- [21] **Y. L Chang, D Lew, J. B Park, J.C Keller.** “Biomechanical and morphometric analysis of hydroxyapatite-coated implants with varying cristallinity”. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 1999, Vol. 57, pp. 1096–1108.
- [22] **I. Demanti.** “Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux ». Université de Toulouse, Sciences de la Matière (SDM), Thèse 2011.

- [23] **G. Daculsi, RZ. LeGeros, E. Nery, K. Lynch, B. Kerebel.** “Transformation of biphasic calcium phosphate ceramics in vivo: ultrastructural and physic-chemical characterization”. *J Biomed. Mater. Res.*, 1989, Vol. 23(8), pp. 883-94.
- [24] **G. Daculsi, RZ. Le Geros, M. Heughebaert, I. Barbieux.** “Formation of carbonate-apatite crystals after implantation of calcium phosphate ceramics”. *Calcif. Tissue. Int.*, 1990, Vol. 46(1), pp. 20-7.
- [25] **F. Guoin, J. Delecrin, N. Passuti, S. Touchais, P. Poirier, JV. Bainvel.** “Filling of bone defects using biphasic macroporous calcium phosphate ceramic”. *Apropos of 23 cases. Rev ChirOrthopReparatriceAppar Mot*, 1995, Vol. 81, pp. 59-65.
- [26] **G. Daculsi, RZ. Legeros, G. Grimandi, A. Soueidan, A. Aguado, E. Goyenvalle.** « Effect of sintering of HA/TCP bioceramics on microstructure, dissolution, cell proliferation and bone ingrowth”. *Bioceramics*, 2007, Vol. 20.
- [27] **P. Ducheyne, S. Radin, L. King.** “The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on in vitro behavior”. *J Biomed Mater Res*, 1993, Vol. 27, pp. 25-34.
- [28] **SR. Radin, P. Ducheyne.** “The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on in vitro behavior”. *J Biomed Mater Res*, 1993, Vol. 27(1), pp. 35-45.
- [29] **WQ. Yan, T. Nakamura, K. Kawanabe, S. Nishigochi, M. Oka, T. Kokubo.** “Apatite layer coated titanium for use as bone bonding implants”. *Biomaterials*, 1997, Vol. 18, pp. 1185-95.
- [30] **JD. Andrade, V. Hlady.** “Plasma protein adsorption: the big twelve”. *Ann N Y AcadSci*, 1987, Vol. 516, pp. 158-72.
- [31] **W. Norde.** “Adsorption of proteins from solution at the solid-liquid interface”. *Adv Colloid Interface Sci*, 1986, Vol. 25(4), pp. 267-340.
- [32] **D.A. Puleo, A. Nanci.** “Understanding and controlling the bone-implant interface”. *Biomaterials*, 1999, Vol. 20; (23-24), pp. 2311-21.
- [33] **E. A. Mc. Glumphy, L. J. Peterson, P. E. Larsen, M. K. Jeffcoat.** “Prospective study of 429 hydroxyapatite-coated cylindrical implants placed in 121 patients”. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 2003, Vol. 18, pp. 82–92.
- [34] **M.K. Jeffcoat, E.A. Glumphy, M.S. Reddy, N.C. Geurs, H.M. Proskin.** “Comparison of hydroxyapatite (HA)-coated

[36] **H.C. Anderson.** “Molecular biology of matrix vesicles”. *Clinical Orthopedically*; 1981, Vol. 314, pp.266-280.

COCNLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Les travaux de recherche de cette thèse sont basés sur une problématique de recherche et de développement de nouveaux biomatériaux possédant des caractéristiques spécifiques dans le domaine orthopédique, notamment la biocompatibilité et les propriétés chimiques et mécaniques adéquates. Ce travail porte en particulier sur l'amélioration des propriétés des revêtements de prothèses osseuses en utilisant deux procédés de projection. La première technique est la projection thermique de poudre à la torche à plasma et la deuxième technique est la projection de suspensions au moyen d'une torche HVOF.

Notre objectif était, d'une part, d'explorer l'utilisation de nouvelles compositions chimiques de dépôts susceptibles de présenter de meilleures propriétés mécaniques et biologiques et d'autre part, d'améliorer les propriétés structurales des dépôts obtenus. Durant ces travaux, les différents paramètres pouvant affecter la microstructure ainsi que la stabilité chimique et mécanique des revêtements plasma ont été adaptés afin de réaliser des dépôts minces sur des implants de petites tailles et qui peuvent avoir des formes complexes.

Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé, par la méthode de précipitation, une poudre de fluorapatite (Fap) présentant une meilleure stabilité thermique par rapport à l'hydroxyapatite (Hap). Nous avons ensuite réalisé des synthèses de composite : Al_2O_3 -Fap et Hap- Fap, en faisant varier la proportion de la fluorapatite correspondant une variation du taux global de Fluor dans le revêtement (0,25 ; 0,5 et 1% F). Les composites obtenus sont stœchiométriques et minéralogiquement purs. Une étude du comportement des apatites synthétisées à haute température par analyse thermogravimétrique a confirmé la stabilité thermique de la fluoroapatite.

Les propriétés mécaniques, thermiques et l'affinité pour les apatites nous ont conduit à choisir l'alumine comme matrice pour la réalisation de revêtements minces. Parmi les critères qui ont guidé notre choix, nous avons retenu, en plus du comportement thermique, la facilité de préparation à partir des produits non toxiques et l'originalité et les caractéristiques de dépôts obtenus.

Dans la seconde partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation physico-chimique et mécanique des revêtements composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap élaborés. Le bilan de l'ensemble de ces résultats montre que les dépôts réalisés par projection de suspensions possèdent une bonne cristallinité et ne contiennent pas de phases étrangères, qui sont rencontrées dans les dépôts de même composition obtenus par projection plasma APS. Par ailleurs nous avons constaté que les dépôts de suspensions se distinguent par une cristallinité très proche de celle de la poudre initiale.

Les observations structurelles montrent que la projection de suspensions conduit à la mise en forme de revêtements plus finement structurés que ceux obtenus par APS, mais de porosité plus importante allant jusqu'à $8,87\pm 0,70\%$. Pour les deux types de composite Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap, la porosité est influencée par l'ajout de la Fap; elle augmente avec l'augmentation du pourcentage de Fap. Les tests d'adhérence mécanique ont montré que les dépôts composites Al_2O_3 -Fap réalisés en suspension résistent mieux à l'arrachement que les dépôts Hap-Fap. Par ailleurs les dépôts d'Hap-Fap ont été capables de former *in vitro* une couche d'apatite lors de leur immersion dans un SBF pendant 4 semaines à 37°C ; ce test normalisé est fréquemment considéré comme indicatif de l'activité biologique d'un biomatériau dans le domaine orthopédique.

Les résultats obtenus pour le dépôt SHVOF d'Hap-Fap (1% de fluor) nous ont conduit à promouvoir l'étude au niveau des caractéristiques biologique. Les paramètres de projection (distance de tir, débit et composition des gaz) ont été adaptés afin de réaliser des dépôts ayant une bonne cristallinité et sans présence de phase étrangère. Ces dépôts ont été soumis à une étude biologique *in vitro* et *in vivo*.

Il a ainsi été montré que les dépôts à base d'Hap-Fap et d' Al_2O_3 -Fap sont capables de former *in vitro* une couche d'apatite carbonatée lors de leur immersion dans un SBF pendant 4 semaines à 37°C .

Les tests radiologiques ont montrés une bonne adhésion et biocompatibilité de ces dépôts. Aucun rejet de l'implant n'a été détecté.

En perspective, il serait intéressant d'évaluer plus précisément l'adhésion et la prolifération des cellules sur les dépôts d'Hap dopée par la Fap. La Fap présente un effet biologique positif sur les cellules osseuses et ces dépôts pourraient probablement élargir le domaine

d'application des prothèses revêtues à des patients ostéoporotiques. Bien entendu, le développement de ce type de dépôts nécessitera encore plusieurs études cliniques.

ANNEXES

Annexes-1:**Tableau 1.** Composition chimique de revêtements composites Al₂O₃-Fap avant leurs immersions dans le SBF

Eléments	Pourcentages massiques [w%]											
	Al ₂ O ₃			Al ₂ O ₃ -Fap (0,25%F)			Al ₂ O ₃ -Fap (0,5%F)			Al ₂ O ₃ -Fap (1%F)		
	EDS	Th	E	EDS	Th	E	EDS	Th	E	EDS	Th	E
Oxygène	36,83	47,05	±5,11	38,13	45,89	±3,88	37,47	41,66	±2,1	36,3	40,05	±1,87
Aluminium	63,17	52,94	±5,11	39,48	31	±4,24	34,26	21,08	±5,11	19,36	11,59	±3,88
Calcium	–	–	–	16,05	16,71	±0,33	20,24	23,87	±6,59	27,76	31	±1,62
Fluor	–	–	–	0,18	0,25	±0,03	0,47	0,5	±0,015	0,79	1	±0,1
Phosphore	–	–	–	6,22	6,51	±0,14	7,56	11,10	±1,77	15,79	16,36	±0,28

Tableau 2. Composition chimique de revêtements composites Hap-Fap avant immersion dans le SBF

Eléments	Pourcentages massiques [w%]											
	Hap			Hap-Fap (0,25%F)			Hap-Fap (0,5%F)			Hap-Fap (1%F)		
	EDS	Th	E	EDS	Th	E	EDS	Th	E	EDS	Th	E
Oxygène	38,17	39,84	±0,8	36,85	39,72	±1,44	32,95	34,32	±0,68	31,82	39,37	±3,77
Calcium	42,23	39,84	±1,2	45,57	39,83	±2,87	48,05	39,81	±4,12	48,1	39,79	±4,155
Fluor	–	–	–	0,12	0,25	±0,06	0,42	0,5	±0,04	0,87	1	±0,065
Phosphore	19,6	18,52	±0,54	17,46	18,52	±0,53	18,59	18,51	±0,04	19,21	18,5	±0,355

EDS : les valeurs obtenues par l'analyse EDS ; Th : valeurs théoriques ; E : Erreurs

Tableaux 3. Composition chimique de revêtements composites Al₂O₃-Fap après 3, 7 et 28 jours d'immersion dans le SBF

Eléments	Pourcentages atomique [w. %] après 3 jours immersion dans le SBF				
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Fap (0,25%F)		Al ₂ O ₃ -Fap (0,5%F)	Al ₂ O ₃ -Fap (1%F)
		SPS	APS		
Aluminium	36,69	34,96	35,09	32,21	31,14
Oxygène	63,21	42,12	39,37	43,01	43,05
Calcium	–	16,96	18,57	17,88	18,25
Fluor	–	0,09	0,03	0,15	0,24
Phosphore	–	5,87	6,93	6,75	7,31
Magnésium	–	0	0	0	0
Sodium	–	0	0	0	0
Chlore	–	0	0	0	0
Eléments	Pourcentages atomique [w. %] après 7 jours immersion dans le SBF				
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Fap (0,25%F)		Al ₂ O ₃ -Fap (0,5%F)	Al ₂ O ₃ -Fap (1%F)
		SPS	APS		
Aluminium	63,17	41,86	40,71	37,23	34,78
Oxygène	36,83	46,46	47,34	41,11	39,5
Calcium	–	8,29	8,68	14,51	17,46
Fluor	–	0,02	0,03	0,39	0,6
Phosphore	–	3,37	3,22	6,11	7,47
Magnésium	–	0	0	0,25	0,13
Sodium	–	0	0	0,4	0,04
Chlore	–	0	0	–	0,02

Eléments	Pourcentages atomique [w.%] après 28 immersions dans le SBF				
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Fap (0,25%F)		Al ₂ O ₃ -Fap (0,5%F)	Al ₂ O ₃ -Fap (1%F)
Oxygène	35,99	41,44	41,31	39,42	39,13
Aluminium	63,78	42,17	41,95	35,63	33,97
Calcium	–	11,04	11,02	17,91	18,49
Fluor	–	0,15	0,2	0,44	0,81
Phosphore	–	4,96	5,41	6,46	7,45
Magnésium	0,12	0,22	0,11	0,14	0,14
Sodium	–	0,02	0	0	0,01
Chlore	0,07	0	0	0	0

Tableaux 4. Composition chimique de revêtements composites Hap-Fap après 3, 7 et 28 jours d'immersion dans le SBF

Eléments	Pourcentages atomique [w. %] après 3 jours immersion dans le SBF			
	Hap	Hap-Fap (0,25%F)	Hap-Fap (0,5%F)	Hap-Fap (1%F)
Oxygène	53,3	44,82	45,97	47,97
Calcium	29,18	37,54	35,21	34,44
Fluor	–	0,2	0,41	0,18
Phosphore	16,01	17,44	18,41	18,15
Magnésium	0,66	–	–	–
Sodium	0,85	–	–	–
Chlore	–	–	–	–
Eléments	Pourcentages atomique [w. %] après 7 jours immersion dans le SBF			
	Hap	Hap-Fap (0,25%F)	Hap-Fap (0,5%F)	Hap-Fap (1%F)
Oxygène	59,3	41,89	43,59	41,96
Calcium	25,19	37,88	36,71	38,48
Fluor	–	0,03	0,24	0,42
Phosphore	13,95	19,51	18,79	17,33
Magnésium	0,66	0,46	0,45	1,12
Sodium	0,85	0,23	0,22	0,87
Chlore	0,05	–	0	0

Eléments	Pourcentages atomique [w.%] après 28 immersions dans le SBF			
	Hap	Hap-Fap (0,25%F)	Hap-Fap (0,5%F)	Hap-Fap (1%F)
Oxygène	50,49	47,51	48,68	44,12
Calcium	30,69	33,49	31,32	35,01
Fluor	–	0,16	0,39	0,82
Phosphore	17,44	17,99	18	18,28
Magnésium	0,61	0,77	0,89	0,90
Sodium	0,7	0,08	0,64	0,78
Chlore	0,06	0	0,08	0,09

Elaboration et caractérisation de revêtements composites « Apatite-Alumine » sur métal par projection thermique

Halima GHORBEL FEKI

Résumé : A l'heure actuelle les recherches de nouvelles apatites thermiquement plus stables se développent. Ainsi des dépôts à base de fluoroapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) ou de fluorhydroxyapatite fournissent des dépôts plus stables et plus adhérents que l'hydroxyapatite tout en étant biocompatibles. La fluoroapatite (Fap) présente non seulement des propriétés physicochimiques semblables à celles de l'os naturel mais également une bonne résistance à la corrosion dans le milieu physiologique. La Fap et l'hydroxyapatite (Hap) sont utilisées soit sous forme de dépôt sur les parties métalliques de prothèses soit toutefois comme matériaux de comblement osseux. L'utilisation de ces biocéramiques pose quelques problèmes en raison de leur faible tenue mécanique. L'alumine a été proposée ainsi pour ses bonnes propriétés mécaniques et pour sa forte affinité pour le fluor avec lequel elle donne des composés très stables. Des dépôts composites Al_2O_3 -Fap et Hap-Fap ont été réalisés par projection thermique. Nous avons fait varier dans ces composites le pourcentage de fluor. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de Fap améliore la résistance mécanique et les propriétés tribologiques de l'Hap et contribue à l'adhésion et à la prolifération des cellules osseuses pour les dépôts d'alumine.

Mots clés: Fluoroapatite, Hydroxyapatite, Alumine, Projection thermique, étude tribologique, étude biologique "In-vivo et In-vitro", composites céramique.

Abstract: A considerable amount of research already focused on ceramic biomaterials given their chemical stability and high mechanical strength. On the one hand, Fluoroapatite (Fa) has recently attracted some attention as an alternative to pure hydroxyapatite (Hap) as coating on metallic implants, given its chemical composition which is similar to the bone mineral and therefore its excellent biocompatibility. On the other hand, alumina is known for its excellent bioinertness and is also one of the most widely investigated bioceramics. In this frame, the aim of our work was to investigate Al_2O_3 -Fap and Hap-Fap composite coatings deposited on stainless steel substrates using Spraying processes (APS and SHVOF). The mechanical, micro-structural, tribological and biological (*in Vitro and in Vivo tests*) properties of these composite coatings are determined and analysed in order to determine their possible use as surgical implant materials.

Keywords: Fluoroapatite; Hydroxyapatite, Alumina; Plasma Spraying; Tribological behavior; Biological properties, ceramic composites.