

العلمي والبحث العالي التعليم وزارة

BADJI MOKHTAR-ANNABA

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté de Technologie
Département de Métallurgie

Année : 2024/2025

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat 3ème Cycle (LMD)

Développement de dépôts en couches minces par pulvérisation magnétron pour des implants biomédicaux

Option

Génie des surfaces

Par

BOUDJEDA Karima

DIRECTEUR DE THESE

Mr. BELIARDOUH Nasser-Eddine

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

CO-DIRECTRICE DE THESE

Mme. NOUVEAU Corinne

Professeur

Arts et Métiers Sciences et
Technologies –Cluny/ France

DEVANT LE JURY

PRESIDENT

Mr. TOUHAMI Mohamed Zine

Professeur

Université Badji Mokhtar-ANNABA

EXAMINATEURS

Mr. MECHACHTI Saïd

Professeur

Université Badji Mokhtar-ANNABA

Mr. BOUKERCHE Saïd

Maître de conférence A

Université Mohamed cherif Messaadia-
SOUK AHRAS

Mr. BENOUDIA Mohamed Cherif

Professeur

Ecole National Supérieur de Technologie
et d'Ingénierie- ANNABA

Membre invité

Mr. BOUZID Kheir Eddine

Maître de conférence A

Université Badji Mokhtar-ANNABA

RESUME

Des dépôts en couches minces ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron (PVD) en atmosphère réactive. Le but étant la conception d'un biomatériau destiné pour l'orthopédie. Dans une première partie, deux types de revêtements (TiN et TiO₂) sont élaborés et leurs performances ont été testés dans les mêmes conditions. A cet effet, la caractérisation biomatériaux a été effectuée par des techniques d'investigation adaptées tel que la microscopie optique et électronique (MEB/EDS), la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X (DRX). Les performances électrochimiques (la corrosion), mécaniques (usure), tribologiques et biologiques (biocompatibilité) ont été évalués. Les résultats montrent une supériorité absolue du revêtement oxyde de titane TiO₂(20%) sur les revêtements TiN dans la première partie de cette étude. L'étude comparée de revêtements TiN synthétisé en bicouche, montre des performances tribologiques, électrochimiques et biologiques supérieur à ceux obtenus pour le revêtement TiN en monocouche. La supériorité de la surface de TiN bicouche se révèle également lors des tests d'anti adhésion bactérienne *in vitro* avec des souches bactériennes *S. Aureus* et *E. Coli*.

Mots clés : Biomatériaux- PVD- Usure- Corrosion- Biocompatibilité.

Abstract

Thin film deposits were produced by magnetron sputtering (PVD) in a reactive atmosphere. The aim was to design a biomaterial for orthopedic use. In the first part, two types of coating (TiN and TiO₂) were developed and their performance was tested under the same conditions. Biomaterials characterization was carried out using appropriate investigative techniques such as optical and electron microscopy (SEM/EDS), atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD). Electrochemical (corrosion), mechanical (wear), tribological and biological (biocompatibility) performances were evaluated. The results show an absolute superiority of the TiO₂ (20% O₂) titanium oxide coating over the TiN coatings in the first part of this study. The comparative study of TiN coatings synthesized as bilayers showed tribological, electrochemical and biological performances superior to those obtained for TiN coatings as monolayers. The superiority of the bilayer TiN surface was also demonstrated *in vitro* bacterial anti-adhesion tests with bacterial strains *S. Aureus* and *E. coli*.

Key words: Biomaterials- PVD- Wear- Corrosion- Biocompatibility.

ملخص

تم إعداد رواسب الأغشية الرقيقة عن طريق الترسيب الفيزيائي للبخار في جو تفاعلي (PVD). وكان الهدف هو تصميم مادة حيوية للاستخدام في تقويم العظام. في الجزء الأول، تم تطوير نوعين من الطلاء (TiO₂ و TiN) وتم اختبار أدائهما في ظل نفس الظروف. تم إجراء توصيف المواد الحيوية باستخدام تقنيات التحقيق المناسبة مثل الفحص المجهرى البصري والإلكتروني (SEM/EDS)، ومجهر القوة الذرية (AFM) وحيود الأشعة السينية (XRD). تم كذلك تقييم الأداء الكهروكيميائي (التصدئ) والميكانيكي والتريبولوجي (التاكل) والبيولوجي. أظهرت النتائج تفوقاً مطلقاً لطلاء أكسيد التيتانيوم TiO₂ (20% O₂) على طلاءات نيتريد التيتانيوم TiN في الجزء الأول من هذه الدراسة. كما أظهرت الدراسة المقارنة لطلاءات نيتريد التيتانيوم المصنعة كطبقات ثنائية ان أداءها الترايبولوجي (التاكل) والكهروكيميائي (التصدئ) والبيولوجي أفضل من تلك التي تم الحصول عليها لطلاءات نيتريد التيتانيوم أحادية الطبقة. تم الكشف أيضاً عن التوافق الحيوي للسطح TiN ثنائي الطبقة أثناء اختبارات مقاومة الالتصاق البكتيرية في المختبر مع السلالات البكتيرية *E. Coli* و *S. Aureus*.

الكلمات المفتاحية: المواد الحيوية - الترسيب الفيزيائي للبخار - التاكل - التصدئ - التوافق الحيوي.

Remerciements

Merci Allah de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, La force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et Le bonheur de lever mes mains vers le ciel

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de thèse, le Professeur **Nasser-Eddine BELIARDOUH**, pour m'avoir initié à la recherche, m'avoir encadré en me faisant partager toute son expérience, pour son soutien et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail. Je le remercie aussi pour son dynamisme, son efficacité et sa disponibilité à tout moment. Je tiens vivement à reconnaître ses précieux conseils et recommandations qui ont largement conduit à ce succès dont je lui suis largement redevable.

Je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse, Madame **Corinne NOUVEAU**, Professeur et responsable de l'équipe IMS du LaBoMaP (Laboratoire des Matériaux et Procédés ; Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Cluny- FRANCE), pour sa collaboration, son soutien, son suivi et l'accueil qu'elle m'a réservé durant la période de stage au sein de son laboratoire. Qu'elle trouve dans ce mémoire l'expression de ma gratitude et de mon profond respect.

Je voudrais remercier tout particulièrement le Professeur **Mohamed Zine TOUHAMI** à qui j'adresse ma profonde reconnaissance, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements et ma profonde gratitude s'adressent aux membres du jury ; Monsieur le Professeur **Saïd MECHACHTI** de l'université de Badji Mokhtar- ANNABA, Monsieur **Saïd BOUKERCHE** Maitre de conférences A de l'université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras, et Monsieur le Professeur **Mohamed Cherif BENOUDIA** de l'Ecole Supérieur de Technologie et d'Ingénierie- ANNABA.

Les résultats présentés dans ce manuscrit n'auraient pas pu être obtenus sans l'aide de nombreuses personnes présentes au sein des différents laboratoires. Tout d'abord, je suis extrêmement reconnaissant envers toute l'équipe IMS du LaBoMaP : spécialement à Messieurs **Denis LAGADRILLERE**. Monsieur le Dr. **Aurélien BESNARD**, pour leur aide et leur collaboration.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur le Docteur **Alex MONTAGNE** Maitre-assistant à l'école supérieur Arts et Métiers de Lille (Laboratoire MSMP) de m'avoir réalisé des essais mécanique au sein de son laboratoire.

J'adresse également ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **Nafarizal BIN NAYAN**, Chercheur principal au MiNT-SRC (Centre de Recherche Shamsuddin de Microélectronique et Nanotechnologie ; Université Tun Hussein Onn Malaysia UTHM) d'avoir accepté la collaboration entre nous, et pour l'aide qu'il a apporté pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces.

J'adresse aussi ma reconnaissance envers toute l'équipe du MiNT-SRC : l'UTHM pour leur collaboration et leur aide.

Egalement j'adresse mon profond respect et remerciement à Monsieur le Professeur **Hakan KALELI**, de l'université technique de YALDIS Istanbul-Turquie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche, pour l'aide que m'avez apporté lors de la réalisation des essais de microscopie, un agréable moment que je retiens durant notre collaboration.

Mon très agréable remerciement à Monsieur **Selman DEMİRTAŞ**, Assistant au Département de génie mécanique à l'université technique de YALDIZ pour son aide perfectionner a réalisé la caractérisation microscopique.

Je tiens à remercier vivement Madame le Docteur **Yasmine BELAALA**, maitre-assistant au laboratoire centrale, de l'Etablissement hospitalier spécialiser Elbouni – Annaba, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour un stage de courte durée, pour son aide dans la partie anti adhésion bactérienne. Je remercie autant Monsieur le Docteur **Mohamed LAAOUER** pour son aide dans la réalisation des manipulations, ainsi que toute l'équipe du laboratoire central pour leurs soutient.

J'adresse spécialement mes remerciements à Monsieur **Rabah BOUDJEDA**, Directeur de l'Etablissement Publique Hospitalier (EPH) – CHETAIBI pour sa gentillesse et son encouragement et son soutien tout au long de la réalisation de cette thèse.

Il m'est très agréable de remercier tous ceux, qui d'une manière ou d'une autre, ont apporté leur contribution, en particulier Monsieur le Docteur **Chems Eddine RAMOUL** au niveau de l'Unité de Recherche Mine et Métallurgie URMM-CRTI d'Annaba et Monsieur le Docteur **Kheir Eddine BOUZID** au niveau du département de Métallurgie université Badji Mokhtar-ANNABA.

J'adresse également mes remerciements les plus respectueux au Directrice du Laboratoire de recherche d'Ingénierie des Surface (LIS) de l'université Badji Mokhtar-Annaba Madame le Professeur **Sihem ABDERAHMANE** pour son encouragement et son soutien.

Merci pour tous les membres du laboratoire LIS a l'exception madame **Kamilia MOUSSAOUI** doctorante au niveau du laboratoire pour son aide pendant la réalisation des essais de corrosion ;

aussi je tiens a remercié Madame **Khokha LALAOUI** doctorante au sein du laboratoire LIS pour sa gentillesse et encouragement tout au long de la durée de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Hicham BRAHMIA** et Madame **Wafa BOUMECHTA** membres du laboratoire LMM de l'Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie d'Annaba (ENSTI) pour la réalisation de la microscopie MEB et les essais tribologiques, ainsi qu'à Madame **Sihem LAAMARI** technicienne au laboratoire de corrosion département de métallurgie pour la réalisation des essais électrochimiques.

KARIMA ✍

Dédicaces

A mon cher père ;

Ecole de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger .Que Dieu le garde et le protège.

A ma chère mère ;

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie ; le symbole de tendresse ; qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite.

A m'adorable et chère sœur « NAIMA » et mon cher frère « ABDENOUR »

;

Merci pour votre générosité que vous ma procurez et votre affection et compréhension, puisse Dieu tout puissant jouir votre vie et vous aider à réaliser tous vos vœux.

A mon cher petit prince « ZAÏD » ;

Le petit de **MANI**, la seul sourire qui ma poussé de faire mieux sa presence signifie la joie, le bon moment et l'innocence ; que Dieu rend votre vie pleine de joie et de bonheur.

KARIMA ✍

Table des matières

Résumé.....	2
Abstract.....	3
المخلص.....	4
Remercîment.....	5
Dédicaces.....	8
Table des matières.....	9
Liste des figures.....	12
Liste des tableaux.....	15
Abréviations	16
INTRODUCTION GENERALE.....	18
Références bibliographiques.....	23
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction.....	25
I. LES BIOMATERIAUX ET LEUR CLASSIFICATION.....	28
I.1 Classification générale des différents types de biomatériaux.....	28
I.2 Choix de biomatériaux pour les implants orthopédiques.....	28
I.2.1 Les biomatériaux métalliques.....	29
I.2.2 Les biomatériaux céramiques.....	31
I.2.3 Hydroxyapatite (HA ou HAp)	32
I.2.4 Le carbone	33
I.2.5 Le graphène	33
I.2.6 Bioverres et vitrocéramiques	34
II. L'OS UN MATERIAU COMPOSITE.....	35
II-1 Constitution et structure du tissu osseux.....	35
II-2 Propriétés mécaniques du tissu osseux.....	36
II-2.1 Os cortical	37
II-2.2 Os Trabéculaire	39
III. PROPRIETES REQUISES POUR LES BIOMATERIAUX	40
III-1 Propriétés communes à tous les biomatériaux	40
III-1.1 Résistance à l'usure.....	40
III-1.2 Résistance à la corrosion.....	40
III-1.3 Biocompatibilité.....	41
III-1.4 Osteointegration.....	41
III-2 Réponses biologiques auto-induite et formation du biofilm	43
III-3 Stratégies pour une résistance antibactérienne élevée.....	44
III-4 Modifications de surfaces des biomatériaux	45
III-4.1 Fonctionnalisation de surface par nano-structuration.....	45
III-4.2 Quelques exemples de fonctionnalisation des surfaces par revêtement.....	46

III-4.3 Principaux revêtements biomatériaux en couches minces.....	49
CONCLUSION.....	57
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	59

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Introduction.....	67
II-1. Synthèse des dépôts biomatériaux en films minces	68
II-1.1 Principe de base de la synthèse par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.....	68
II-1.2 Description du dispositif expérimental	71
II-1.2.1 Le système de pulvérisation cathodique magnétron RF.....	71
II-1.2.2 Protocole de nettoyage des substrats et les conditions d'élaboration.....	73
II-2. Techniques d'analyses et de caractérisations.....	76
II-2.1 Caractérisations microstructurales et physico-chimique.....	76
II-2.1.1 La Microscopie électronique à balayage (MEB).....	76
II-2.1.2 La Microscopie à Force Atomique (AFM).....	77
II-2.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)	79
II-2.2 Caractérisation des propriétés électrochimiques-Résistance à la corrosion.....	80
II-2.2.1 Les méthodes stationnaires.....	80
II-2.2.2 Méthodes non-stationnaires (transitoires).....	82
II-2.2.3. Description du dispositif expérimentale.....	84
II-2.3 Caractérisation mécanique, analyses tribologiques.....	86
II-2.3.1. La tribologie définition & principe.....	86
II-2.3.2. La nanoindentation.....	89
II-2.4 Les analyses biologiques.....	86
II-2.4.1 Les milieux simulés des fluides corporels	92
II-2.4.2 Mesure de la tension superficielle (mouillabilité)	92
II-2.4.3 Biocompatibilité.....	93
II-2.4.3.1 Bioactivité.....	93
II-2.4.3.2 Bio adhésion bactérienne.....	94
CONCLUSION.....	96
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	97

CHAPITRE III : ANALYSE COMPAREE DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES, DE LA BIO ACTIVITE, ET DE L'EFFICACITE ANTIBACTERIENNE DE REVETEMENTS A BASE DE TITANE

Introduction.....	99
III-1 Analyses microstructurales des revêtements élaborées.....	100
III-1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	100
III-1.2 Analyse microstructurale par microscopie à force atomique (AFM).....	102
III-1.3 Analyse microstructurale par diffraction des rayons X (XRD).....	104
III-2 Analyse de l'adhérence des revêtements	106
III-3 Analyse des performances électrochimiques- Comportement à la corrosion dans une solution de Plasma sanguin frais.....	107
III-3.1 Méthode de polarisation potentiodynamique	107
III-3.2 Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	109

III.4 Analyse des performances biologiques	112
III-4.1 Mouillabilité des surfaces- Hydrophobicité.....	112
III-4.2 Analyse <i>in vitro</i> de la bio activité	113
III-4.3 Analyse <i>in vitro</i> des performances d'anti adhésion bactérienne	116
Conclusion.....	120
Références bibliographique.....	121

CHAPITRE IV : ANALYSE COMPAREE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES, ELECTROCHIMIQUES ET DE LA BIOCAMPATIBILITE DE REVETEMENTS A BASE DE TITANE

Introduction.....	124
IV-1. Analyses microstructurales des revêtements élaborées.....	125
IV-1.1 Analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage.....	125
IV-1.2. Analyse microstructurale par microscopie à force atomique (AFM)	127
IV-2 Analyse des performances mécaniques	130
IV-2.1 Analyse des propriétés mécaniques par nanoindentation	130
IV-3 Analyse du Comportement tribologique.....	133
IV-3.1 Evolution du coefficient de frottement (COF).....	133
IV-3.2 Quantification de l'usure et détermination du taux d'usure.....	135
a)Microscopie optique.....	135
b) Profilométrie optique interférométrique.....	137
c)Microscopie électronique à balayage.....	140
IV-4 Analyse du comportement électrochimique par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	144
IV-5. Etudes du comportement biologique des films élaboré.....	150
IV-5.1. Bio activité.....	150
IV-5.2. Performance d'adhésion antibactérienne <i>in vitro</i>	152
Conclusion.....	156
Références bibliographique.....	157
CONCLUSION GENERALE ET PRESPECTIVE.....	158

Liste des figures

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE		
Figure I-1	(a) Schématisation de la structure de l'os compact (b) de l'os spongieux	p35
Figure I-2	La structure poreuse de l'os à plusieurs échelles	p36
Figure I-3	Anatomie d'un os long	p37
Figure I-4	Schéma expliquant la réponse de l'os humain à un implant à différents intervalles de temps	p41
Figure I-5	Schématisation des différentes réactions influencées par l'énergie de surface	p42
Figure I-6	Diagramme schématisant les cinq principales étapes de la formation du biofilm	p43
CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTAUX		
Figure II-1	Schéma simplifié du principe de la pulvérisation : le plasma est créé par application d'une DDP entre la cible et l'enceinte du réacteur. Le substrat chargé + attire le plasma chargé -, qui se condense sur la surface du substrat, formant un film mince de la source neutre	p68
Figure II-2	Schéma simplifié d'une cathode magnétron	p69
Figure II-3	Système de dépôts industriel <i>SNTEC/korea</i>	p71
Figure II-4	Schéma des monocouches étudiées	p74
Figure II-5	Schéma de la structure des dépôts a) TiN, b) TiN bicouche élaborés	p75
Figure II-6	Réponse de l'interaction électrons/matière	p76
Figure II-7	Microscope électronique à balayage <i>QUANTA 250</i> (ENSMM ANNABA)	p77
Figure II-8	Illustration de principe du Microscope à Force Atomique	p77
Figure II-9	La rugosité Ra, Rq d'une surface	p78
Figure II-10	Principe de diffraction des rayons X (montage Θ - 2Θ)	p79
Figure II-11	Diffractomètre à rayons X (DRX) PanAnalytical (Laboratoire PIC : Responsable de MiNT-SR (Malaisie)).	p80
Figure II-12	Courbe de polarisation	p81
Figure II-13	Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log)	p82
Figure II-14	Exemple de Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique (Circuit de <i>Randles</i>).	p83
Figure II-15	Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de <i>Nyquist</i> d'un système électrochimiques (f : fréquence)	p84
Figure II-16	a) Potentiostat/Galvanostat <i>Gamry 600+</i> , b) Potentiostat/Galvanostat <i>Biologic SP-150</i> , (c). Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode	p85
Figure II-17	Schéma représentatif de l'essai de frottement avec un tribomètre rotatif type pion-disc	p88
Figure II-18	Le profilomètre optique <i>CYBER THECNOLOGIE CT100</i> (ENSTI).	p89
Figure II-19	Nano-indenteur <i>MTS XP</i> : (Arts et Métiers ParisTech Lille).	p89

Figure II-20	a) Schéma du système de nano-indentation, b) empreinte d'indenteur <i>Berkovich</i> .	p90
Figure II-21	a) Représentation schématique de la section d'une indentation, b) Courbe d'indentation typique.	p91
Figure II-22	Principe de la mesure d'un angle de contact sur une surface	p92
Figure II-23	Image représentatif des échantillons immergés dans une solution de BGT+Bacteries avant et après incubation de 24h à T= 37°C	p95
Figure II-24	Une image prise par un microscope optique d'une suspension de la solution BGT+Bactéries après l'incubation avec les échantillons	p95
CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT DE DEPOTS EN COUCHE MINCES PAR PULVERISATION MAGNETRON POUR DES IMPLANTS BIOMEDICAUX - ANALYSE COMPAREE DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES, DE LA BIO ACTIVITE, ET DE L'EFFICACITE ANTIBACTERIENNE		
Figure III-1	Aspect microstructural des surfaces des dépôts analysés par microscopie MEB : (a) TiN ; (b) TiO ₂ (10% O ₂) et (c) TiO ₂ (20% O ₂)	p101
Figure III.2	Image MEB de la microstructure observée en coupe transversale du dépôt TiN et TiO ₂ (10% O ₂ et 20% O ₂)	p102
Figure III-3	Images AFM en 2D et en 3D obtenues sur les surfaces analysées : (a) TiN ; (b) TiO ₂ (10% O ₂) et (c) TiO ₂ (20% O ₂)	p104
Figure III-4	Diffractogrammes des rayons X obtenus pour les films TiN, TiO ₂ (10% O ₂) et TiO ₂ (20% O ₂) les flèches indiquent les positions standards	p105
Figure III-5	Exemple de résultat d'essais de scratch test effectué sur un échantillon en TiN	p106
Figure III-6	Courbes de polarisation potentiodynamique testés dans un plasma sanguin	p108
Figure III-7	Diagrammes de <i>Nyquist</i> obtenus pour les échantillons testés dans le Plasma sanguin frais)	p109
Figure III-8	Les diagrammes de <i>Bode</i> (Impédance vs. Fréquences et angle de phase vs. Fréquences)	p110
Figure III-9	Le modèle de circuit équivalent adopté pour le calcul des paramètres électrochimiques	p111
Figure III-10	Mouillabilité des surfaces des revêtements (a) TiN, (b) TiO ₂ (10% O ₂) et (c) TiO ₂ (20% O ₂).	p112
Figure III-11	Résultats des tests de bio réactivité in vitro. Micrographies MEB des couches minérales formées à la surface, avec les spectres de l'analyse EDS et la composition chimique a) TiN ; b) TiO ₂ (10% O ₂) ; c) TiO ₂ (20% O ₂).	p114
Figure III-12	Résultats visuelle des tests d'anti-adhésion bactérienne	p117
Figure III-13	Résultats des tests d'adhésion antibactérienne des échantillons étudiés : TiN, TiO ₂ (10 %O ₂) et TiO ₂ (20 %O ₂)	p117
Chapitre IV : DEVELOPPEMENT DE DEPOTS EN COUCHE MINCES PAR PULVERISATION MAGNETRON POUR DES IMPLANTS BIOMEDICAUX- ANALYSE COMPAREE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES, ELECTROCHIMIQUES ET DE LA BIOCOMPATIBILITE		
Figure IV-1	Micrographies MEB Aspect de la morphologie de surface des échantillons (a) TiN ; (b) TiN _{bicouche}	p126

Figure IV-2	Coupe transversale du dépôt monocouche TiN : a) TiN ; b) TiN bicouche	p127
Figure IV-3	Images AFM en 2D et en 3D obtenues sur les surfaces analysées : a) TiN ; b) TiN bicouche	p128
Figure IV-4	Estimation du module de <i>Yong</i> et de la dureté par la nanoindentation.	p131
Figure IV-5	Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement. a) Solution de <i>Hank</i> ; b) Solution de <i>plasma sanguin</i>	p134
Figure IV-6	Micrographies optiques des pistes d'usure après les tests tribologiques de dans la solution de <i>Hank</i> : (a, a') TiN ; (b, b') TiN bicouche	p136
Figure IV-7	Micrographies optiques des pistes d'usure après les tests tribologiques de dans la solution de <i>Plasma sanguin</i> : (a, a') TiN ; (b, b') TiN bicouche	p137
Figure IV-8	Aspect des pistes d'usure après les tests tribométrique vus par profilométrie optique 3D obtenus dans les deux solutions physiologiques (a, a') TiN ; (b, b') TiN bicouche	p138
Figure IV-9	Evaluation du taux spécifique d'usure.	p139
Figure IV-10	Micrographies MEB : Aspect des pistes d'usures observées sur l'échantillon TiN après les tests de tribologie dans la solution de <i>Hank</i>	p140
Figure IV-11	Micrographies MEB : Aspect des pistes d'usures observées sur l'échantillon TiN après les tests de tribologie dans le <i>plasma sanguin</i>	p141
Figure IV-12	Micrographies MEB : Aspect des pistes d'usures observées sur l'échantillon TiN bicouche après les tests de tribologie dans la solution de <i>Hank</i>	p142
Figure IV-13	Micrographies MEB : Aspect des pistes d'usure observée sur l'échantillon TiN bicouche après les tests de tribologie dans le <i>plasma sanguin</i> .	p142
Figure III-14	Diagrammes de <i>Nyquist</i> obtenus pour l'échantillon TiN après immersion dans une solution de <i>Hank</i> pendant 24h, 3jrs, 7jrs, et 28jrs.	p144
Figure III-15	Les diagrammes de <i>Bode</i> (angle de phase vs. fréquences) obtenus pour l'échantillon TiN après immersion dans une solution de <i>Hank</i> pendant 24h, 3jrs, 7jrs, et 28jrs.	p145
Figure III-16	Diagrammes de <i>Nyquist</i> obtenus pour l'échantillon TiN bicouche après immersion dans une solution de <i>Hank</i> pendant 24h, 3jrs, 7jrs, et 28jrs.	p145
Figure III-17	Les diagrammes de <i>Bode</i> (angle de phase vs. fréquences) obtenus pour l'échantillon TiN bicouche après immersion dans une solution de <i>Hank</i> pendant 24h, 3jrs, 7jrs, et 28jrs.	p146
Figure III-18	Modèle de circuit équivalent utilisé pour les revêtements TiN monocouche	p147
Figure III-19	Modèle de circuit équivalent utilisé pour les revêtements TiN bicouche	p147
Figure IV-20	Images MEB des surfaces obtenues sur les échantillons : a)TiN, (b)TiN bicouche , après le test de bioactivité <i>in vitro</i> avec l'analyse EDS.	p151
Figure IV-21	Résultats visuelle des tests d'anti-adhésion bactérienne pour les revêtements élaborés : TiN et TiN bicouche	p152
Figure III-22	Résultats des tests d'adhésion antibactérienne des échantillons étudiés : TiN, TiNbicouche contre le germe de <i>S. Aureus</i>	p153

Liste des tableaux

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE		
Tableau I-1	Titre du tableau Application de l'ingénierie biomédicale	p27
Tableau I-2	Les différentes classes de biomatériaux	p28
Tableau I-3	Exemple de biomatériaux métalliques et leurs principales propriétés	p30
Tableau I-4	Propriétés mécaniques de quelques biomatériaux métalliques	p31
Tableau I-5	Propriétés mécaniques des quelques biomatériaux céramiques	p31
Tableau I-6	Propriétés mécaniques de l'os cortical et l'os spongieux	p37
Tableau I-7	Caractéristiques mécaniques élastiques de l'os cortical fémoral humain	p38
Tableau I-8	Tableau récapitulatif des différents travaux effectués sur les biomatériaux en couches mince (du 1999 au 2024)	p49
CHAPITRE II : MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES		
Tableau II-1	-Les pompes à vide	p72
Tableau II-2	Principaux paramètres d'élaboration de revêtements monocouches	p73
Tableau II-3	Paramètres d'usure utilisés pour les essais avec une bille en céramique (Al_2O_3)	p87
Tableau II-4	Composition chimique de solution de <i>Hank</i>	p92
Tableau II-5	Composition chimique du Plasma sanguin frais	p92
CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT DE DEPOTS EN COUCHE MINCES PAR PULVERISATION MAGNETRON POUR DES IMPLANTS BIOMEDICAUX - ANALYSE COMPAREE DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES, DE LA BIO ACTIVITE, ET DE L'EFFICACITE ANTIBACTERIENNE		
Tableau III-1	Résultats de mesure par AFM de la rugosité Rq et Ra	p103
Tableau III-2	Résultats des tests potentiodynamiques	p108
Tableau III-3	Résultats des calculs des paramètres de l'analyse EIS	p111
Tableau III-4	Résultats de l'analyse EDS des couches Ca-P	p115
CHAPITRE IV : DEVELOPPEMENT DE DEPOTS EN COUCHE MINCES PAR PULVERISATION MAGNETRON POUR DES IMPLANTS BIOMEDICAUX- ANALYSE COMPAREE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES, ELECTROCHIMIQUES ET DE LA BIOCOMPATIBILITE		
Tableau IV-1	Composition chimiques des échantillons analysés	p127
Tableau IV-2	Paramètres de rugosité déterminés par AFM	p129
Tableau IV-3	Valeurs obtenu après test de nano-indentation des revêtements élaborés (H : dureté ; E : module de <i>Young</i> / Elasticité)	p131
Tableau III-4	Paramètres de spectroscopie d'impédance électrochimique du revêtement TiN.	p146
Tableau III-5	Paramètres de spectroscopie d'impédance électrochimique du revêtement TiN bicouche.	p146

Liste des abréviations

PMMA : poly méthacrylate de méthyl
TZP : zircone tétragonale polycristalline
UHMWPE : polyéthylène à ultra haute masse moléculaire
Ca-P : calcium-phosphore
HAp : hydroxyapatite
CHA : carboxyapatite
EPM : matrice polymère extracellulaire
ROS/ ERO : Reactive Oxygen Species /espèces réactives de l'oxygène
PTH : prothèse totale de hanche
PVD : dépôt physique en phase vapeur
DC : direct courant
RF : radiofréquence
MEB : microscopie électronique à balayage
AFM : microscopie à force atomique
Ra : la rugosité arithmétique
Rq/ RMS : la moyenne quadratique de la rugosité
DRX : diffraction des rayons X
EIS/ SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique
OCP : potentiel circuit ouvert
 E_{corr} : potentiel de corrosion
 I_{corr} : Densité de courant de corrosion
ECS : électrode calomel saturé
CPE : constante phase element
 R_e : résistance de l'électrolyte
 R_{ct} : résistance de la couche
 R_p : résistance de polarisation
TiN : nitrure de titane
TiO₂ : dioxyde de titane

SBF : simulated body fluid (en anglais)

COF: coefficient de frottement

FT: force tangentielle

FN : force normal

EDS : spectroscopie à dispersion d'énergie

BGT : bouillon de glucose tamponné

UFC : Unité formant colonies

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION

Dans le domaine de la médecine réparatrice tel que la traumatologie et l'orthopédie, l'objectif des chercheurs depuis le milieu du XXe siècle a été d'améliorer le confort de vie des personnes souffrant de problèmes fonctionnels. Ceci a conduit au développement des nouveaux biomatériaux et donc à l'amélioration de l'intégrité des personnes âgées et des patients en post opératoire.

Suite à l'abandon des matériaux traditionnels (bois, ivoire, métaux précieux, etc.) au profit des polymères, des composites, des alliages à haute énergie d'enthalpie etc. Dans la seconde moitié du XXe siècle, des matériaux dits « intelligents » ont été conçus pour s'adapter de manière optimale et continue à des environnements toujours plus spécifiques. A titre d'exemple, les alliages à mémoire de forme, ainsi nommés car ils retrouvent leur configuration initiale après avoir subi une déformation importante due à des variations de température dans leur environnement. D'autres matériaux intelligents sont en cours développement, avec de nombreuses applications dans le domaine des biomatériaux.

Quatre générations se sont succédées que l'on peut présenter comme suit :

1960 : 1^{ière} Génération

→ Recherche de la Compatibilité, propriétés physico-chimiques avec minimum de toxicité du tissus hôte

1980 : 2^{ème} Génération

→ Début des greffes osseuses synthétiques (PE +HA)

- Composites verres bioactives, matrice silicate + Ca-P (45S5)
- fragilité → appli., conception designs complexes (années 90 → bio verres usinables

-2000 : 3^{ème} Génération

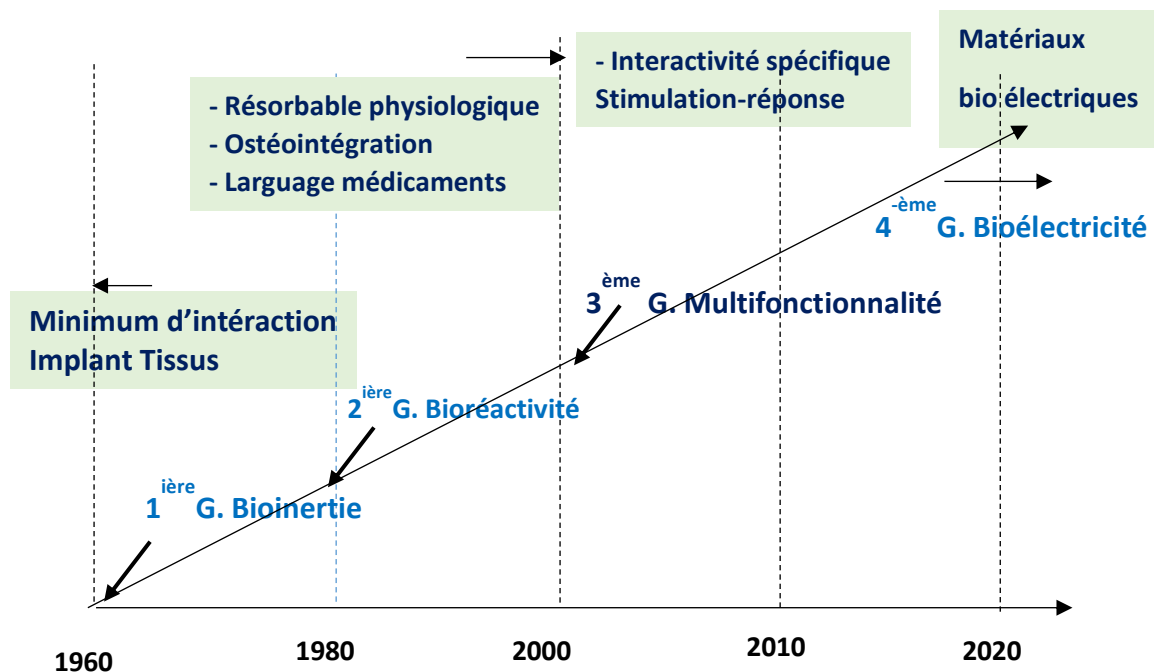
- Matériaux combinés « bio actives et bio résorbable » en même temps.

1^{ière} Application → Synthèse directe matériau (Polymères bio résorb.) réparé et/ou remplacer

2^{ème} Application → Régénération tissu in situ utilisation des matériaux en poudre, solution contenant des nanoparticules pour stimuler la réparation : « stimulus-réponse »

- **Génération actuelle** le domaine en plein essor est celui utilisant la bioélectricité, tels que la technologie des capteurs sensorielle (celle des pacemakers) qui, accouplées à des prothèses orthopédiques donnerais des sensations du touché.

Le schéma ci-dessous résume les principales étapes qui ont conduit aux biomatériaux utilisés depuis le milieu du siècle passé à nos jours.



Schématique illustration de l'évolution des biomatériaux depuis la moitié du siècle passé

Les biomatériaux pour les implants, sont définis par leurs fonction, ce qui impose des exigences strictes en termes de biocompatibilité, de résistance mécanique et électrochimique. L'étude présentée dans les pages qui suivent est consacrée aux biomatériaux pour un environnement osseux. Les applications d'implants ont considérablement augmenté. A titre d'exemple des millions d'opérations de chirurgies de remplacement articulaire (de la hanche) sont réalisées chaque année à travers le monde, dont plus de 270 000 aux États-Unis [1][2]. L'engouement exceptionnel des patients et des chirurgiens pour cette prothèse vient du fait qu'elle donne des résultats exceptionnels et tangibles concernant les douleurs, l'accroissement de la mobilité et la faible durée post opératoires. Cependant, la durée de vie des implants articulaires (hanche et genou) ne dure pas suffisamment longtemps (entre 10 et 15 ans), ceci nécessite une intervention chirurgicale de révision [3]. La dégradation du matériau, des problèmes liés à la conception de la prothèse, ainsi que des complications chirurgicales telles que les infections bactériennes sont les raisons de leur échec. Dans la fabrication d'implants orthopédiques, le biomatériau doit présenter plusieurs caractéristiques essentielles : une résistance mécanique élevée, une excellente résistance à la corrosion, une production minimale (voir nulle) de produits d'usure, ainsi que d'excellentes propriétés biologiques, afin de garantir la santé et la sécurité des patients [3]. L'ingénierie de surface a été largement explorée afin de mieux contrôler l'interface entre le biomatériau et le tissu vivant, dans le but d'améliorer son comportement. Pour optimiser davantage les propriétés de surface de l'implant, le dépôt de revêtement constitue une stratégie efficace parmi les diverses techniques de modification de surface.

L'une des pistes de recherche explorées pour améliorer les prothèses osseuses consiste à contrôler l'interface implant/os par le biais de la bio-fonctionnalisation de la surface de l'implant [4]. Pour développer de telles surfaces, le choix du revêtement doit tenir compte de l'ensemble des propriétés intrinsèques nécessaires évoquées précédemment.

Parmi les biomatériaux utilisés dans les applications biomédicales, on trouve les aciers inoxydables, les alliages à base de cobalt (CoCrMo), ainsi que le titane et ses alliages (NiTi, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb). Pour les avantages des biomatériaux cités auparavant, on compte une excellente résistance à la corrosion, une biocompatibilité élevée, une bonne ostéointégration, une résistance élevée à la fatigue. Malgré ses avantages mais en contrepartie leurs comportement mécanique a signalé une faible résistance à l'usure et la libération des ions métalliques au sein du milieu biologique (corps humain) sont les inconvénients majeurs qui peuvent conduire à une inflammation (suite aux ions toxique libérée) et une mauvaise osteointegration suivi par un rejet de l'implant qui nécessite une intervention chirurgicale.

Afin d'obtenir des bons résultats d'une arthroplastie, les chercheurs ont optés pour la multi fonctionnalisations des surfaces (modification des surfaces) grâce à des revêtements (dépôts) de surface comme moyen efficace pour améliorer les propriétés du biomatériau.

Les films d'alliage à base de titane, tels que le nitrure de titane (TiN) et l'oxyde de titane (TiO₂), sont des revêtements protecteurs sur les implants [5, 6]. Ils ont été utilisés dans ce travail comme matériaux de revêtement sur les prothèses totales de hanche et de genou en titane, en particulier pour leur inertie envers les tissus et les fluides corporels (anticorrosion), leur biocompatibilité favorable et leur excellente réponse clinique [6-10]. De plus, les revêtements en alliage à base de titane inhibent les produits d'usure et de corrosion, qui provoquent des réactions toxiques avec les tissus hôtes et réduisent donc la durée de vie des implants. Les études menées pour augmenter la résistance à l'anticorrosion contre les environnements agressifs des films minces d'alliage à base de titane [11, 12] ainsi que les performances tribologiques présentent un intérêt pratique pour le développement de matériaux structurels et les moyens d'améliorer leurs caractéristiques de résistance [13, 14]. Toutes ces raisons et d'autres (par exemple, le matériau TiO₂ possède une activité antimicrobienne intrinsèque en raison de ses propriétés photocatalytiques) rendent les alliages de titane plus utiles que d'autres à l'intérieur du corps humain [15, 16]. Cependant, en raison de sa bio activité limitée, les implants à base de titane ont une mauvaise bio-intégration.

Par conséquent, des processus de modification de la surface doivent être menés pour obtenir les connexions appropriées entre les biomatériaux et le tissu osseux [10, 17].

Le mémoire de la thèse comporte quatre (04) grands chapitres.

Dans le chapitre I, nous présentons les différents types de biomatériaux en général et les biomatériaux. Une analyse bibliographique des différents travaux réalisés dans le monde, liés aux performances observées sur les biomatériaux, sera également présentée sous forme de tableaux récapitulatifs de recherches bibliographiques sur les biomatériaux en couches minces utilisés comme revêtements de protection. Dans le but de synthétiser les résultats obtenus par d'autres chercheurs dans ce domaine, les valeurs du module d'Young, de la dureté, le courant de corrosion et le potentiel de corrosion et autres paramètres, ont été comparés.

Dans le chapitre II, nous présentons la technique d'élaboration utilisée pour la synthèse des dépôts. Il s'agit de la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive qui fait partie des procédé de dépôt physique à partir d'une phase vapeur (PVD). Cette technique nous a permis d'avoir des revêtements de bonne qualité. Les techniques d'analyse tels les investigations microstructurales, la diffraction des rayons X, les propriétés mécaniques, sont également décrites dans les moindres détails. De même que Les conditions dans lesquelles les performances électrochimiques, tribologiques, et biologiques ont été réalisées, ainsi que le matériel expérimental, sont décrites dans ce chapitre.

Dans le chapitre III, nous présentons une partie de notre travail qui a été consacré à l'étude des comparées des performances électrochimiques, de la bio activité et de l'efficacité antibactérienne des dépôts à base de Ti.

Dans le chapitre IV nous présentons une suite de notre travail consacrée à une deuxième série d'échantillons. Il concernera les performances tribologiques, électrochimiques ainsi que la biocompatibilité de revêtements biomatériaux de type TiN en fonction de l'architecture du dépôt.

Les résultats obtenus dans ce travail sont une prolongation de ceux entamés précédemment par les chercheurs de notre équipe dans le cadre de projets scientifiques PRFU-2019 (BOOLOUN230120190002) et PRFU-2023 (A24N01JN230120230001) actuellement en cours.

Références

- [1] "arthroplastie de la hanche et de genou au canada, 2016-2017: rapport annuel du registre canadien de remplacement articulaire. ," Ottawa, 2017.
- [2] S. Kurtz, K. Ong, E. Lau *et al.*, "Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030," *Jbjs*, vol. 89, no. 4, pp. 780-785, 2007.
- [3] F. Batool, H. Özçelik, C. Stutz *et al.*, "Modulation of immune-inflammatory responses through surface modifications of biomaterials to promote bone healing and regeneration," *Journal of Tissue Engineering*, vol. 12, pp. 20417314211041428, 2021.
- [4] H. Liu, X. Zhang, S. Jin *et al.*, "Effect of copper-doped titanium nitride coating on angiogenesis," *Materials Letters*, vol. 269, pp. 127634, 2020.
- [5] L. C. Zhang, and L. Y. Chen, "A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect," *Advanced engineering materials*, vol. 21, no. 4, pp. 1801215, 2019.
- [6] M. Kaur, and K. Singh, "Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 102, pp. 844-862, 2019.
- [7] Y. Huang, X. Zhang, R. Zhao *et al.*, "Antibacterial efficacy, corrosion resistance, and cytotoxicity studies of copper-substituted carbonated hydroxyapatite coating on titanium substrate," *Journal of Materials Science*, vol. 50, pp. 1688-1700, 2015.
- [8] M. A. Hussein, N. Ankah, A. M. Kumar *et al.*, "Mechanical, biocorrosion, and antibacterial properties of nanocrystalline TiN coating for orthopedic applications," *Ceramics International*, vol. 46, no. 11, pp. 18573-18583, 2020.
- [9] S. Piscanec, L. C. Ciacchi, E. Vesselli *et al.*, "Bioactivity of TiN-coated titanium implants," *Acta Materialia*, vol. 52, no. 5, pp. 1237-1245, 2004.
- [10] J. Zuo, Y. Xie, J. Zhang *et al.*, "TiN coated stainless steel bracket: Tribological, corrosion resistance, biocompatibility and mechanical performance," *Surface and Coatings Technology*, vol. 277, pp. 227-233, 2015.
- [11] A. Kozlovskiy, I. Shlimas, K. Dukenbayev *et al.*, "Structure and corrosion properties of thin TiO₂ films obtained by magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 164, pp. 224-232, 2019.
- [12] H. Sugisawa, H. Kitaura, K. Ueda *et al.*, "Corrosion resistance and mechanical properties of titanium nitride plating on orthodontic wires," *Dental materials journal*, vol. 37, no. 2, pp. 286-292, 2018.
- [13] Z. Wang, and Q.-Z. Zhao, "Friction reduction of steel by laser-induced periodic surface nanostructures with atomic layer deposited TiO₂ coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 344, pp. 269-275, 2018.
- [14] M. Łepicka, M. Grądzka-Dahlke, D. Pieniak *et al.*, "Tribological performance of titanium nitride coatings: A comparative study on TiN-coated stainless steel and titanium alloy," *Wear*, vol. 422, pp. 68-80, 2019.
- [15] L. Visai, L. De Nardo, C. Punta *et al.*, "Titanium oxide antibacterial surfaces in biomedical devices," *The International journal of artificial organs*, vol. 34, no. 9, pp. 929-946, 2011.
- [16] D. Wiedmer, C. Cui, F. Weber *et al.*, "Antibacterial surface coating for bone scaffolds based on the dark catalytic effect of titanium dioxide," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 42, pp. 35784-35793, 2018.
- [17] X. Zhang, Y. Wu, Y. Lv *et al.*, "Formation mechanism, corrosion behaviour and biological property of hydroxyapatite/TiO₂ coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 386, pp. 125483, 2020.

Chapitre I

Etude Bibliographique

INTRODUCTION

Définition et historique

L'utilisation biomatériaux a été l'une des thérapies avancées les plus importantes depuis les quatre (04) dernières décennies. Plusieurs définitions ont été adoptées, cependant celle qui fut acceptée a été la suivante : un biomatériau est matériaux qui fonctionnent dans des conditions biologiques et est dédiés au remplacement d'une fonction ou d'un organe de l'organisme vivant. Lors de la conférence européenne de 1986 sur les biomatériaux, organisée par la Société Européenne des Biomateriaux, chester (UK) [1], La définition suivante a été adoptée : « Un biomatériau est un matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destinés à interagir avec les systèmes biologiques ». Par conséquent, de nombreuses variétés de stratégies thérapeutiques ont été proposées en références à cette définition.

Entrent également dans la catégorie « Bio », les matériaux développés pour être utiliser comme des dispositifs médicaux en interaction avec des systèmes biologiques, à des fins thérapeutiques tels que les outils de chirurgie (scalpel, pinces, ciseaux...), les sondes et autres accessoires

Le concept de biomatériaux s'inscrit pleinement dans le cadre de la nécessité d'envisager un contact temporaire ou permanent de ces matériaux avec des tissus ou des fluides vivants. On estime qu'aujourd'hui plus de 150 000 prothèses totales de hanche sont posées chaque année en France (HAS, 2014) et entre 1 et 2 millions dans le monde (Holzwarth and Cotogno, 2012) [2], pourvus de biomatériaux. Ceci pose des problèmes économiques, éthiques réglementaires et industriels

Pendant des siècles les matériaux utilisés en médecine ont eu un impact majeur sur le traitement des blessures et des maladies. A la fin du 19eme siècle, le développement des techniques chirurgicales aseptiques a conduit à la généralisation de l'utilisation des biomatériaux (1860). Les premiers biomatériaux métalliques utilisés comme attelles osseuses remonteraient à la fin du XVIIIe siècle, la première prothèse totale de hanche a été réalisée en 1938. Les biomatériaux polymères sont apparus dans les années 1950. Ils sont utilisés aussi bien pour les prothèses coréennes que pour les vaisseaux sanguins.

De nos jours, les biomatériaux utilisés comme prothèses s'étendent presque à tout le corps humain tout entier : prothèse de genou, du coude, de la hanche, les implants dentaires, cathéters coronariens etc. pour ne citer que les plus utilisés. Chaque année, les biomatériaux sauvent des millions de vies et améliorent la qualité de vie de millions de personnes. Les biomatériaux restent un domaine de recherche très actif, car il s'agit de la vie des hommes (et des animaux) et donc de l'humanitaire. D'autre part, l'utilisation des biomatériaux a été rendue

possible grâce au développement de techniques efficaces de stérilisation et de désinfection dans les procédures chirurgicales.

Biomatériaux et biocompatibilité

Dans le cas des prothèses de la hanche et du genou, on a longtemps supposé que leur descellement fût de nature mécanique et donc lié au frottement-usure, la résistance à la compression, la fatigue et autres. Cependant, de récents travaux [2] montrent que le principal facteur dans la majorité des cas de rejet et/ou de descellement est de nature biologique c'est-à-dire en relation avec les infections microbiennes, l'incompatibilité biologique etc. Toutes ces réactions (inflammations, douleurs, fièvre...) se produisent dans les fluides physiologiques

Une définition parfaite de la biocompatibilité est essentielle dans le domaine des biomatériaux parce qu'elle est directement liée à l'existence d'un contact avec des tissus ou des fluides corporels. La biocompatibilité d'un matériau est définie par le fait que les biomatériaux et leurs produits de dégradation (débris d'usure, produit de corrosion ...) ne doivent pas provoquer de fortes réactions inflammatoires, cytotoxiques et /ou allergiques après implantation.

La notion de biocompatibilité est complétée par la notion actuelle de « bio-activité », ou l'on souhaite que la biocompatibilité ne soit pas nécessairement inerte, mais plutôt capable de réagir avec des tissus vivants. C'est le cas par exemple des matériaux « ostéo-conducteurs » à base de phosphate de calcium, qui favorisent la croissance osseuse au contact du tissu osseux [3].

Les biomatériaux actuellement utilisés varient considérablement en composition chimique et en structure et en propriétés d'usage. Dans la majorité des cas ce sont des matériaux synthétisés et fonctionnalisés dans le but de répondre à des besoins spécifiques. Dans le cas de l'utilisation de tissu vivant on parle plutôt d'une greffe.

Ces matériaux naturels (Os, cartilage, tendon...) sont généralement très compatibles avec le site récepteur. Cependant, de nombreux problèmes liés à la disponibilité, le stockage des tissus, la mauvaise qualité etc. sont loin d'être résolus. Leur utilisation persiste à nos jours cause des problèmes sus énumérés. De même qu'il faut aussi garder à l'esprit que les traitements obligatoires que subissent ces matériaux (congélation, stérilisation gamma, lyophilisation, traitement thermique...etc.) peuvent altérer leurs propriétés biologiques et mécaniques. Ces matières naturelles sont des moins en moins utilisées au profit de produits synthétiques répondant à des normes stricts de qualité : constante, facile à stocker, et facilement disponibles.

Ces considérations ont conduit les praticiens à se tourner vers l'utilisation des biomatériaux d'origines synthétiques qui sont disponibles pour des quantités importantes et avec un risque de contamination limité et des coûts faibles [3].

Application de l'ingénierie biomédicale

Le génie biomédical est l'application de principes d'ingénierie et de concepts (design) à la biologie en général à des fins médicales (diagnostic, thérapie et les traitements). Les ingénieurs spécialisés en biomédicales se basent sur des principes de sciences appliquées et de sciences exactes, pour les appliquer à la médecine. Les principales applications de l'ingénierie biomédicale sont regroupées dans le tableau I.1

Tableau I.1. Titre du tableau Application de l'ingénierie biomédicale

Domaines d'investigation	<i>Ingénierie</i>
Chimie et mécanique des articulations (naturelles & artificielles)	Remplacement partiel et total des articulations, vertébrale disque, mécanique, corrosion et usure de l'implant, dommages induits biochimiquement.
Tribologie buccale	Dentition naturelle, articulations mandibulaires, implantation de dents, matériaux de restauration dentaire
Tribologie cutanée	Perception induite par le frottement cutané, soins de peau, peau synthétique, divers dispositifs médicaux et sportifs
Tribologie oculaire	Surface oculaire, lentilles de contacts, lubrification
Tribologie prothétique	Interface et couplage humain prothétique, fonction tribologique
Hépatique	Perception tactile et texture de surface, ergonomie, etc.
Equipements médicaux	Scalpel, force de fonctionnement, cathéters urinaires, gastroscopie, système cardiovasculaire artificiel, gants médicaux
Tribologie sportifs	Conception et développement des équipements, prédiction des détériorations
Biomimétiques	Tribologie bio-inspirée, tribologie des insectes et des reptiles

Le corps humain est un système plus complexe que la plupart des machines sophistiquées, mais bon nombre des concepts utilisés pour construire et programmer des machines peuvent être appliqués aux structures biologiques et aux outils de diagnostics et thérapeutiques.

Les principales applications en génie biomédical comprennent :

- Le développement de prothèses biocompatibles
- La fabrication de dispositifs médicaux de diagnostics et de thérapies (dispositifs cliniques, micro-implants, imagerie)

I- LES BIOMATERIAUX ET LEUR CLASSIFICATION

I-1. Classification générale des différents types de biomatériaux

Les biomatériaux utilisés au contact d'un environnement biologique (le corps humain) doivent posséder impérativement certaines propriétés telles qu'un taux de dégradation minimal afin d'éviter certains problèmes de santé chez le patient, tels que les infections et les inflammations. Les biomatériaux utilisés jusqu'à présent peuvent être classés selon leurs propriétés chimiques c.-à-d. en matériaux métalliques, céramiques et polymères. Les biomatériaux à forte énergie d'entropie se classent comme des matériaux polymétalliques car ce sont des alliages de plusieurs métaux pouvant aller jusqu'à 5 ou 6 métaux. Les matériaux naturels ne sont pas classés car comme « biomatériaux » mais plutôt comme « autogreffe », « allogreffe » et « xéngreffe » selon que le donneur soit le patient lui-même, une autre personne ou un animal respectivement

Tableau I.2. Les différents classes de biomatériaux [4]

Matériaux	Avantages et propriétés	Désavantages
Polymères	Facile à produire, faible densité	Faible résistance mécanique, facilement dégradable.
Métalliques	Ductile, haute résistance à l'usure et impact.	Faible biocompatibilité et faible résistance à la corrosion
Céramiques	Haute biocompatibilité et haute résistance à la corrosion	Fragiles, difficiles à reproduire
A haute énergie entropie	Haute dureté, résistances à l'irradiation	Comportement fragile à température ambiante, faible résistance à la corrosion.
Composites	Haute biocompatibilité, bonne résistance à la corrosion	Réplication incohérente et difficile

I-2. Choix de biomatériaux pour les implants orthopédiques

Dans ce qui suit, nous nous sommes limités à la description des matériaux utilisés dans le domaine de l'orthopédie en générale, c'est-à-dire en relation avec les troubles

musculosquelettiques à cause de la diversité et la complexité du sujet sur l'ensemble des biomatériaux.

Prenons le cas d'une arthroplastie totale, les facteurs biologiques ainsi que les caractéristiques de conception de la prothèse vont influencer ses performances une fois implantée dans le corps. L'interface entre l'implant et le tissu environnant sera affectée par la taille et la forme de l'implant. La biocompatibilité est une exigence essentielle pour les matériaux utilisés comme implants orthopédiques et dépend exclusivement des propriétés de la surface du biomatériau.

La biocompatibilité signifie que l'implant n'interagit pas négativement avec l'environnement physiologique. La réussite d'une fixation pour une longue durée des implants nécessite une interface stable entre la prothèse et les tissus environnants. L'application de charges et de forces musculaires de la prothèse crée une pression et une contrainte à l'interface de l'implant/tissu vivant.

Pour les matériaux utilisés pour le remplacement des articulations (l'arthroplastie), et donc en relation avec le squelette (le tissu osseux), les deux préoccupations principales, que rencontrent aujourd'hui les chercheurs dans ce domaine, sont d'une part l'exploration des performances de nouveaux matériaux alternatifs pour la chirurgie de remplacement articulaire et d'autre part, la fixation en toute sécurité de l'implant (prothèse). Une grande variété de produits a été proposées comprenant des métalliques, des céramiques et des polymères.

2.1 Les biomatériaux métalliques

Les alliages métalliques sont principalement utilisés dans la conception des prothèses pour la fabrication des articulations artificielles (hanche, genou, épaule, cheville...ect). L'ajout des éléments d'addition (d'alliage), ainsi que des traitements thermiques ou mécaniques, peuvent façonner les propriétés finales des métaux. La composition chimique et les traitements thermiques (et mécanique) entraînent des propriétés parfois contradictoires (en opposition) telles que la ductilité, la dureté, la ténacité, la résistance à la flexion et la résistance à la fatigue. Le choix sera donc : l'obtention d'un compromis entre toutes les propriétés énumérées.

De plus ces métaux doivent répondre à d'autres exigences telles que la biocompatibilité et la résistance à la corrosion car l'environnement du corps humain est lui-même un environnement hostile. Par exemple, en ce qui concerne la corrosion, l'incorporation du chrome dans l'acier avait un effet significatif sur la corrosion. La résistance à la corrosion de l'acier est grandement améliorée. Il est maintenant admis que cette augmentation de résistances est due à la formation spontanée d'une couche superficielle d'oxyde métallique très stable thermodynamiquement. L'existence spontanée de la frontière de phase métal/revêtement détermine à la fois la frontière

de phase revêtement/ environnement. C'est la composition chimique appropriée de la couche protectrice qui confère à l'acier sa haute résistance chimique.

Le tableau I.3 résume les nombreux alliages métalliques étudiés lors du développement des implants orthopédiques au cours des trois dernières décennies.

Tableau.I.3. Exemple de biomatériaux métalliques et leurs principales propriétés [5, 6] (E - module d'élasticité, ν est le module de poisson).

Métaux et alliages	Alliage spécifique	Avantages	Désavantage	Exemple d'utilisation
Aciers inoxydables	AISI 316L	Haute résistances à l'usure [7]	- E et ν sup à ceux de l'os - Allergie au Ni, Cr et Co [8]	vice, broche, plaque, clous et tige, fixation internes des fractures, fils chirurgicaux.
Alliages à base de Titane	Titane pur non allié	-biocompatibilité [9-11] -faible E et ν , -résistance à la corrosion, faible densité	-Toxicité de Al - Mauvaises propriétés d'usure et de corrosion [12]	Implants dentaires, vis et agrafes pour la chirurgie spinale, implants maxillo-faciaux
	Alliage α - β			
	Alliage β			Prothèses de hanche, épaule, genou, coude, poignet, implants dentaires,
Alliage chrome-cobalt	Co-Cr-Mo Cr-Ni-Cr-Mo	-résistance à la corrosion -biocompatibilité [13]	- E et ν sup à ceux de l'os -Allergie au Ni, Cr et Co [8]	remplacement osseux et articulaire, implants dentaires, valves cardiaques
Alliage de magnésium (Mg)	Mg-Ca-Zn [14] [15, 16]	- Biocompatible, -osteointégration, -faible E -biodégradable -Non toxique	Tendance accru à la corrosion dans les milieux aqueux [17, 18]	tissu ingénierie pour la régénération osseuse
Alliage de zirconium	Y-TZP, ZrO ₂ [19]	résistance mécanique et ténacité [19]		Tête fémorale de la prothèse de hanche [20]
Alliage Mémoire Forme	Ni ₅₀ -Ti ₅₀	Faible module de Young	Allergie Ni	Instruments chirurgicaux Stents osseux
Autres	Pt/ Pt-Ir	Résistance élevée à la corrosion [21]		Electrodes
	Amalgame Hg-Ag-Sn	Résistance à la corrosion dans l'environnement buccal	Toxicité de Hg [21]	

Les premiers métaux utilisés avec succès dans les implants au début de XXe siècle étaient l'acier inoxydable et les alliages chrome-cobalt, tandis que le titane et ses alliages sont utilisés depuis les années 1940 [4]. Les propriétés mécaniques déterminent le type de matériau choisi pour une application particulière. La déformation plastique du matériau peut être contournée en rapprochant le module d'élasticité du biomatériau de celui de l'os. Ce module est compris entre 4 et 30 GPa. De plus, le matériau doit posséder un faible module combiné à une résistance élevée pour prolonger la durée de vie de l'implant et éviter son descellement [22].

Tableau I.4. Propriétés mécaniques de quelques biomatériaux métalliques [4, 23-28] (Rt résistance à la traction, σ_0 limite d'élasticité et d- densité)

Matériaux	Caractéristiques mécaniques (MPa)			
	E	σ_0	Rt	d (g/cm ³)
Acier inoxydable	205-210	170-750	65-950	8.4
Alliage Cr-Co	220-230	275-1538	600-1758	8
Alliage de titane	105-125	840-1100	590-1024	4.5

2.2 Les biomatériaux céramiques

Les biomatériaux céramiques sont dans leurs majorités biocompatibles, très résistantes à la corrosion, et ont une faible conductivité thermique et électrique. Les matériaux en calcium-phosphore Ca-P tel que l'hydroxyapatite (HA) et le phosphate tricalcique (TCP) sont des matériaux de synthèse utilisés en orthopédie pour leur composition chimique très proche de la structure osseuse. Initialement disponibles uniquement sous forme de poudre, ils ont été utilisés comme charges, favorisant plus tard la régénération osseuse. Le tableau I.5 [21-22] liste les propriétés mécaniques de quelques biomatériaux céramiques.

Tableau I.5. Propriétés mécaniques des quelques biomatériaux céramiques (Rt-Résistance à la traction)

Matériaux	E (GPa)	Rt (MPa)
Alumine	380	4000
Zircone	220	2000
Bio-verre	75	1000
Carbone (graphite)	25	138
Carbone (vitreux)	31	172
Carbone (pyrolytique)	28	900
Hydroxyapatite	117	600
Vitrocéramique	118	1080

L'alumine est un matériau bio inerte qui présente une excellente biocompatibilité, une immuno-compatibilité et une excellente résistance à la corrosion. En raison de son abrasivité et de sa haute résistance à l'usure mécanique, il est utilisé pour les surfaces d'usure des articulations artificielles telles que les cupules acétabulaires et les têtes fémorales dans les prothèses de la hanche. Afin de réduire les frottements entre les composants articulaires et la formation de résidus nocifs pour le patient, il est courant dans le procédé de la fabrication de broyer les deux pièces ensemble afin que la correspondance entre les deux pièces soit la plus complète possible. Il est également courant de combiner des têtes fémorales en alumine avec de cotyles en polyéthylène à ultra haute masse moléculaire (UHMWPE) pour réduire les débris d'usure. La fragilité avec rupture ultérieure et la survenue d'un descellement implantaire à long terme en sont les principaux inconvénients.

La zircone a été utilisée comme biomatériau pour tête fémorale à la fin des années 1960. Après avoir tester plusieurs options de composition chimique, la plus adaptée a été une combinaison du dioxyde d'yttrium et de la zircone (yttria-zircone), caractérisée par une microstructure à grains fins appelée zircone tétragonale polycristalline ou TZP (zircone tétragonale polycristalline), utilisée comme prothèse de la tête fémorale [29]. Le TZP est le biomatériau céramique le plus couramment utilisé en prothèses en raison de ses propriétés mécaniques et chimiques sous sa forme stabilisée. Il a une résistance mécanique élevée et un module élastique similaire à l'acier inoxydable. Principalement utilisés pour les implants dentaires et les têtes fémorales pour l'arthroplastie de la hanche. les implants ZrO_2 ont une excellente résistance à la corrosion et à l'usure, une biocompatibilité élevée, une résistance à la flexion et une résistance à la fracture [30].

2.3 Hydroxyapatite (HA ou HAp) :

Les minéraux sont présents dans le tissu osseux sous forme de cristaux d'apatite. Le HA est un sel de phosphate de calcium de haute dureté qui est un composant inorganique majeur dans la formation des os et des dents. Les céramiques HA de synthèse ont une composition chimique et une structure similaire au HA naturelles avec une excellente biocompatibilité. Les biomatériaux de phosphate de calcium, y compris le phosphate tricalcique (b-TCP), ont la formule brute chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ avec un rapport de Ca/P de 1.67. Le HA est une substance bioactive qui libère des ions calcium et phosphate *in vivo*, assurant une liaison micro morphologique aux implants [31].

La structure poreuse du HA peut être conçue pour ressembler le plus possible à l'os humain, ce qui la rend idéale pour une utilisation dans les implants dentaire et les articulations de la hanche

et du genou. Il est également utilisé comme revêtement sur les prothèses métalliques ou polymères pour améliorer la flexion et la longévité des implants. En revanche, le HA est lent à se biodégrader, cassant et a une faible résistance mécanique ce qui peut limiter ou même empêcher son utilisation dans les application porteuses [32].

2.4 Le carbone

L'utilisation de plusieurs variétés de carbone dans les implants orthopédiques est basée sur sa bonne compatibilité avec le tissu osseux ainsi que des propriétés mécaniques similaires. En comparaison avec les alliages métalliques, le carbone a l'avantage d'avoir une limite à la fatigue supérieure. Cependant, sa fragilité et sa faible résistance à la traction limitent son utilisation dans les applications devant supporter des charges élevées. Des études cliniques utilisant des films en carbone, (de types DLC (diamon like carbon) ou carbone amorphe) dans des composants médicaux n'ont montré aucune réponse inflammatoire cellulaire et donc une biocompatibilité prouvée [33].

2.5 Le graphène

Est considéré comme le matériau phare d'une nouvelle génération de biomatériaux. Il dérive naturellement du graphite. Ce dernier est constitué de couches atomiques de carbone emballé dans une structure cristalline hexagonale bidimensionnelle d'un atome d'épaisseur. Il présente une conductivité électrique élevée, une résistance mécanique, une stabilité thermique et une excellente biocompatibilité. Cliniquement d'autres matériaux, à base de graphène tels que l'oxyde de graphène, ont été utilisés comme aides à l'imagerie, aux biocapteurs, au traitement photo thermique du cancer, à l'administration pharmacologique et au remodelage tissulaire. Le graphène existe sous sa forme la plus simple et dans différentes autres formes, obtenues par des procédés chimiques ou thermiques, comme l'oxyde de graphène réduit.

Divers types de graphène sont couramment utilisés comme renforts pour d'autres matériaux. La fabrication de composites renforcés de graphène avec une matrice ou une base polymère est réalisée par trois techniques : le mélange en solution, l'extrusion polymère-graphène et de polymères tels que le poly méthacrylate de méthyl (PMMA) sont utilisées comme ciments osseux, cornées artificielles, lentilles de contact et lentilles intraoculaires [34].

Les processus de toxicité et de dégradation du graphène n'ont pas encore été pleinement évalués car le matériau est considéré comme probable en raison de ses propriétés naturelles, l'application de ce type de matériaux nécessite encore certaines précautions d'application.

2.6 Bioverres et vitrocéramiques

Avec une biocompatibilité démontrée dans les essais *in vivo* et *in vitro*, les bioverres constituent un groupe polyvalent et diversifié de biomatériaux aux propriétés différentes en fonction de leur composition. Le « bioglass 45S5 » a été inventés par Larry Hench en 1969 dans le but de développer un matériau pouvant se lier à l'os. Il présente une composition chimique exprimée en % masse molaire de 46.1 % SiO₂, 24.4% Na₂O, 26.9% CaO et 2.6% P₂O₅ [35]. Ce matériau est appliqué dans les prothèses ou les tissus rigides tels que la dentisterie. Les bioverres ont des propriétés mécaniques élevées, une excellente biocompatibilité, une bioactivité et une non-toxicité, et peuvent être utilisés pour les implants dentaires et sont très utile dans l'ostéogenèse [36].

Il existe plusieurs variantes de la configuration originale du 45S5, selon leur composition chimique. Ils ont des rôles et des utilisations spécifiques en tant que biomatériaux [37].

En conclusion : Les exigences communes à tous les biomatériaux qui seront mis en contact d'un fluide corporel seront idéalement le non- largage d'ions métalliques et l'absence d'émission de débris d'usure. Ces derniers peuvent interagir et provoquer des inflammations conduisant au rejet du bioimplant. Les biomatériaux métalliques présentent de larges avantages en matière de résistance mécanique et peuvent garantir un compromis entre les propriétés chimiques et biologiques. Le challenge est de réduire à l'extrême limite du possible l'usure et la corrosion et d'assurer une biocompatibilité.

II. L'OS UN MATERIAU COMPOSITE

II-1. Constitution et structure du tissu osseux

L'os est un élément vital, composé de différents minéraux, dont chacun contribue à la qualité et à l'efficacité de la fonction osseuse. L'os naturel est approximativement composé de 67% de phase minérale, 21% de phase organique et 12% d'eau [38].

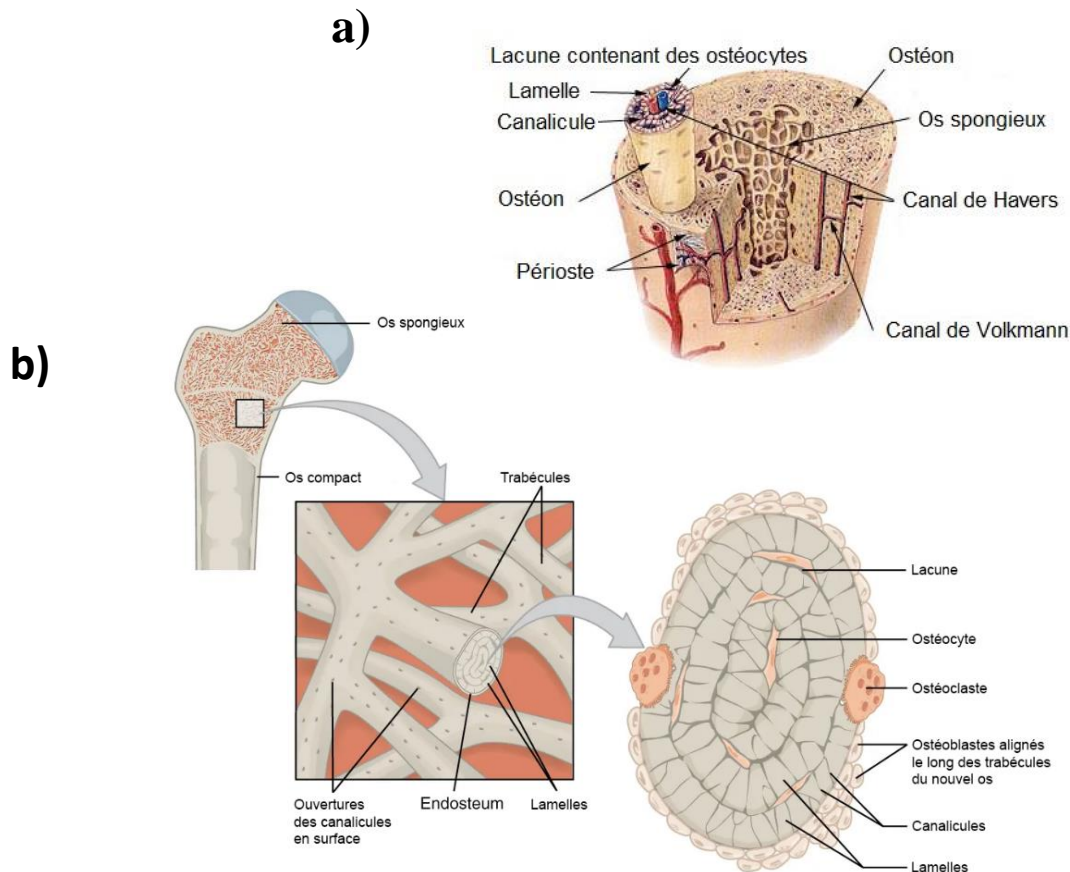


Figure I.1 (a) Schématisation de la structure de l'os compact (b) de l'os spongieux [39][40]

L'os mature est un tissu bio-composite hiérarchique complexe, constitué de moelle hématopoïétique (l'hématopoïèse est le processus physiologique de production des cellules sanguines) et de graisse partiellement entourée d'une matrice osseuse solide. Cette matrice osseuse est constituée d'une source à 50% de fibres de collagène saturées, d'un composant minéral lui-même constitué de 35% de cristaux d'apatite et de 15% d'eau osseuse [41]. Malgré la différence de composition, de structure et de fonction, chaque élément contribue à la fonction osseuse globale.

En fonction de la porosité principale, les types de tissu osseux sont classés dans les deux catégories suivantes

- l'os cortical ou os compact a un rapport de porosité compris entre 3% et 15% [42-44],

- l'os trabéculaire a une porosité variant de 40% à 95% [42].

Le cortex est situé dans la diaphyse des os longs et entoure les compartiments trabéculaires métaphysaire et épiphysaire comme une fine couverture. L'os spongieux est également présent dans les vertèbres. La figure I.2, illustre la structure de l'os à différentes échelles : macroscopique, microscopique et nanoscopique selon la référence [37]

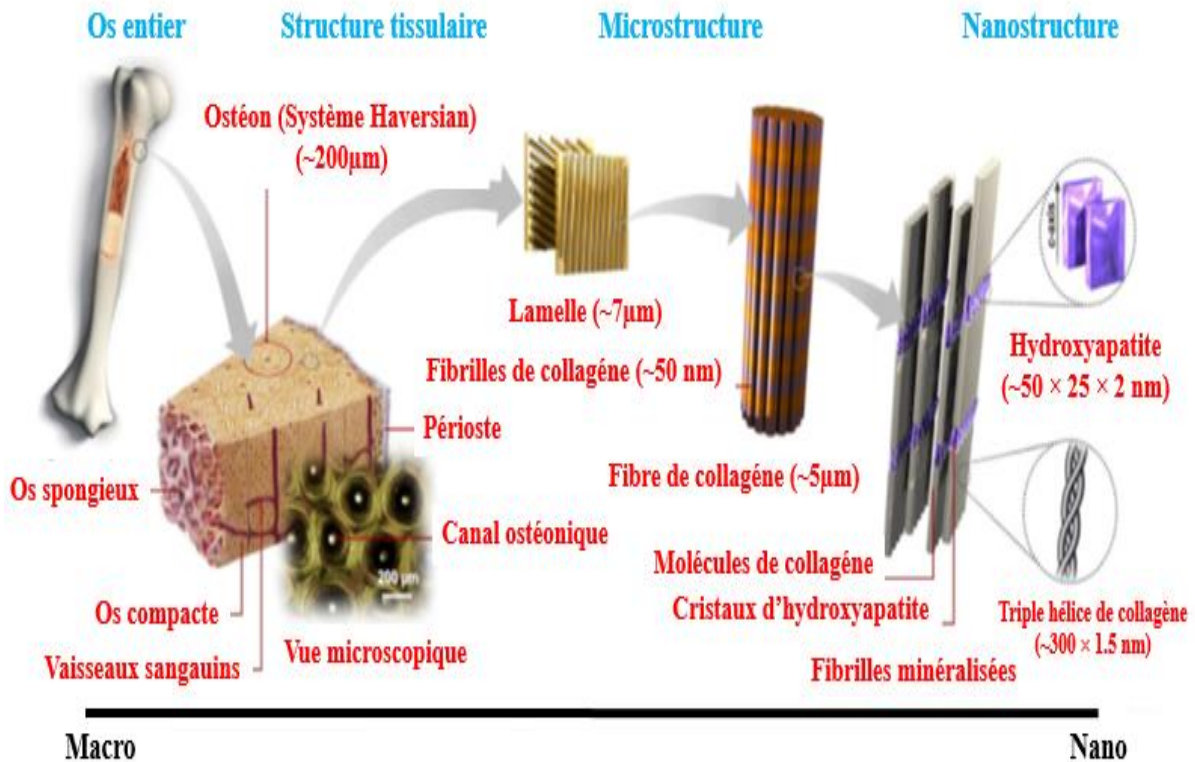


Figure I.2 La structure poreuse de l'os à plusieurs échelles [37].

II-2. Propriétés mécaniques du tissu osseux

Les propriétés mécaniques requises pour les biomatériaux doivent être aussi proches que possible de celles des tissus vivants. Les prothèses orthopédiques doivent résister à la traction et à la fatigue. En effet, lors de la marche ou de la course, les os sont soumis à des charges dynamiques suivant des cycles de charge. Par exemple, l'articulation de la hanche est soumise à des forces huit fois votre poids corporel lors de la course et trois fois votre poids corporel lors de la marche [59-60].

Chaque type d'os a des propriétés mécaniques assez différentes en raison de leur composition et de leurs structures. Le tableau I.5 présente les propriétés mécaniques de l'os cortical et de l'os spongieux :

Tableau I.6. Propriétés mécaniques de l'os cortical et l'os spongieux [42]

Propriétés mécaniques	Os corticale	Os spongieux
Résistance à la compression	100-180 MPa	2-12 MPa
résistance à la rupture	2-12 MPa.m ²	0.1-0.8 MPa.m ²
Module d'élasticité	30GPa	0.2-0.5 GPa
Densité	1-2 g/cm ³	-

2.1 Os cortical

L'os cortical ou compact est rigide et cylindrique. Il constitue la paroi des os longs exactement dans la diaphyse des os longs et entoure les compartiments trabéculaires métaphysaire et épiphysaire (figure I.3) comme une fine couverture.

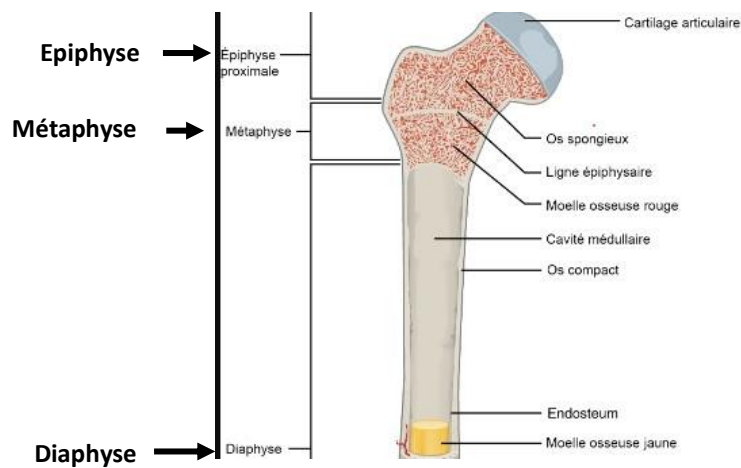


Figure I.3 Anatomie d'un os long [39]

Le comportement de l'os cortical est anisotrope, on compare les propriétés mécaniques entre le sens transversal et longitudinale (la direction alignée avec l'axe diaphysaire), des propriétés meilleures sont observées sur la direction longitudinale : les valeurs des modules de traction et compression des deux sens sont mentionner sur le tableau I.7 selon les sources de références indiquées.

Tableau I.7. Caractéristiques mécaniques élastiques de l'os cortical fémoral humain

	Sens Longitudinale	Sens Transversal
Module d'élasticité (MPa)	17,900 ± 3,900 [45]	10,100 ± 2,400 [45]
	18,160 ± 1,880 [46]	5,650 ± 1,610 [47]
		6,490 ± 3,220 [47]
Coefficient de poisson	0.62 ± 0.26 [45]	0.62 ± 0.26 [45]
Limite d'élasticité en traction (MPa)	71.56 ± 10.19 [46],[42]	-
Déformation en traction (%)	0.67 ± 0.04 [46],[42]	-
Contrainte ultime de traction (MPa)	135 ± 15.6 [45]	53 ± 10.7 [45]
	92.95 ± 10.07 [46]	
Déformation ultime en traction (%)	1.9 ± 0.6 [46]	-
Limite d'élasticité en compression (MPa)	115.06 ± 16.36 [46],[42]	41.8 ± 19.4 [47]
		44.1 ± 21.1[47]
Déformation a la compression (%)	0.98 ± 0.09 [46],[42]	-
Contrainte ultime de compression (MPa)	205 ± 17.3 [45]	131± 20.7 [45]
	153.59 ± 21.63 [46]	65.2 ± 13.8 [47]
		63.1 ± 20.7 [47]
Déformation ultime de compression (%)	1.3 ± 0.3 [46]	0.83 ± 0.42 [47]
		0.84 ± 0.23 [47]
Module de cisaillement (Mpa)	3,300 ± 400 [46]	-
	6,070 ± 570 [46]	
Contrainte de cisaillement (MPa)	40.95 ± 5.16 [46],[42]	-
Déformation de cisaillement (%)	0.87 ± 0.04 [46],[42]	-
Contrainte ultime de cisaillement (%)	65 ± 4.0 [45]	-
	46.31 ± 5.82 [46]	

Les premières études sur les propriétés mécaniques du tissu cortical à des échelles de longueur inférieures à quelques centaines de micromètres utilisaient des techniques de traitement conventionnelles pour séparer les faisceaux de tissu cortical. Il a été constaté que les propriétés mécaniques de l'ostéon (voir figure I.3) changeaient non seulement avec les différentes orientations des fibres de collagène, mais aussi avec la densité minérale et le mode de chargement. La rigidité est d'environ 4 GPa pour les charges de cisaillement et d'environ 5 GPa à 12 GPa pour les charges de traction et les charges de compression [48].

Les modules élastiques mesurés par nanoindentation sont d'environ 23 GPa et 26 GPa dans les couches osseuse et stromale (appartenant à la moelle osseuse), respectivement, dans le sens longitudinal et sont inférieurs d'environ 45 % dans le sens transversal [49, 50]. Bien que le module E à l'échelle nanométrique semble être plus élevé que le module à plus grande échelle (tableau I.7), cette différence serait due au fait que la plupart des mesures de nanoindentation sur l'os sont effectuées dans des conditions sèches [51]. Cependant des études plus précises ont montré que la résistance et la ductilité du tissu cortical sont plus élevées à l'échelle microscopique qu'à l'échelle macroscopique. Les valeurs préliminaires de ténacité (résistance à la rupture) à l'échelle microscopique semblent similaires à celles à l'échelle macroscopique [52].

2.2 Os Trabéculaire

Le tissu trabéculaire ou spongieux est le tissu osseux qui compose les trabécules individuelles, ressemble à l'os cortical en termes de composition et de propriétés matérielles. L'os trabéculaire possède aussi des propriétés mécaniques anisotropes au niveau apparent (c'est-à-dire à une échelle macroscopique ~ 5 à 10 mm). C'est un matériau très poreux.

En raison de sa porosité très élevée par rapport à l'os cortical, les propriétés mécaniques apparentes de l'os spongieux sont principalement dues à sa porosité. Une contribution faible mais importante au comportement au niveau apparent découle des paramètres de qualité osseuse, à savoir la disposition structurelle du « maillage » trabéculaire et les propriétés au niveau tissulaire des trabécules individuelles. Comme l'os cortical, l'os spongieux est plus fort en compression qu'en tension et plus faible en cisaillement, mais ces différences diminuent lorsque la densité apparente diminue [53].

Les tests de traction, les mesures par ultrasons, la nanoindentation et les techniques de microscopie acoustique à balayage [51 -54] indiquent que le module d'élasticité du tissu trabéculaire est d'environ 10 à 20 GPa. Des études récentes ont montré que les propriétés mécaniques du tissu trabéculaire, en particulier la déformation et la ténacité ultimes, sont corrélées avec les résultats de la spectroscopie Raman tels que la réticulation du collagène [55]. Les propriétés d'élasticité et de résistance ont également été déterminées. Dans ces études, le module tissulaire est déterminé à partir du rapport des modules apparents calibré à l'aide des résultats expérimentaux [54]. Les résultats de cette approche supposent que le tissu trabéculaire humain a un module d'élasticité inférieur d'environ 10 % à celui de l'os cortical, une résistance à la traction inférieure de 15 % et une résistance à la traction/compression tissulaire inférieure de 25 % [55]. Cette classification est cohérente avec les résultats de comparaisons de la résistance à la fatigue mesurée dans les tissus trabéculaires et corticaux [56].

Cependant, malgré les performances mécaniques inférieures du tissu trabéculaire par rapport au tissu cortical, plusieurs groupes de recherche ont démontré que le tissu trabéculaire peut supporter des charges de flexion importantes sans entraîner de perte de capacité portante.

III- PROPRIETES REQUISES POUR LES BIOMATERIAUX

III-1. Propriétés communes à tous les biomatériaux

1.1 Résistance à l'usure

La résistance à l'usure est la capacité d'un matériau à résister à la fatigue mécanique. Pour un biomatériau, elle est considérée comme une propriété mécanique qui exige un faible coefficient de frottement lorsqu'il est dans un milieu physiologique (en contact d'un tissu organique et dans un fluide corporel). Une faible résistance à l'usure les implants libèrent des débris incompatibles dans le corps ce qui engendre des inflammations, des réactions allergiques et toxiques[57] et des rejets de l'implant. [57, 58].

1.2 Résistance à la corrosion

La dégradation des implants est causée par la dissolution électrochimiques et l'usure, mais dans la plupart des cas, elle est causée par un effet synergique des deux [59, 60]. La corrosion dans les milieux physiologiques peut dégrader aussi bien les biomatériaux métalliques que les biomatériaux céramiques (les fluides corporels contenant des chlorures et des ions protéiques) A cause de cela, les biomatériaux à faible résistance à la corrosion peuvent libérer des ions métalliques dans le corps provoquant des réactions allergiques et toxiques [61].

Les fluides physiologiques humains contiennent divers composants tels que l'eau, l'oxygène dissous, les protéines et les chlorures... Le corps humain est un environnement agressif pour les biomatériaux. Ces derniers se décomposent partiellement en ions métalliques solubles et/ou en produits de corrosion solides, entraînant une décomposition locale [62]. La résistance à la corrosion des implants métalliques est un aspect important de leur biocompatibilité. Cependant, pour matériaux biodégradables, alliages de magnésium par exemple, vont être intentionnellement dissous. Ainsi, quelle que soit la fonction du biomatériau, sa résistance à la corrosion doit être établie et contrôlée. Celle-ci est influencée par plusieurs facteurs (composition chimique, microstructure, traitement de surface, conception) et paramètres environnementaux (ions, pH, température, O₂) [63].

1.3 Biocompatibilité

En médecine, la biocompatibilité des implants est aujourd'hui une condition essentielle à leur utilisation. La biocompatibilité peut être définie comme la capacité d'un biomatériau à provoquer une réponse appropriée de l'hôte dans une application donnée. Ceci est une caractéristique des dommages que les implants peuvent causer aux tissus environnants [64]. Un matériau considéré comme biocompatible si les cellules ne sont pas endommagées par des biomatériaux ou des produits libérés par corrosion ou frottement [65]. La biocompatibilité dépend du site d'implantation et de la fonction du matériau. En effet, le niveau de biocompatibilité attendu n'est pas le même selon que le matériau est inerte ou biodégradable [63, 66]. La réaction de l'hôte se produit toujours quel que soit le matériau de l'implant. Elle ne peut pas être supprimée et s'accompagne d'une réponse inflammatoire plus ou moins intense. La biocompatibilité d'un matériau dépend donc de ce qui est considéré comme une réponse de l'hôte acceptable et sans risque [63].

1.4 Osteointegration

Ceci est défini comme la capacité de la surface de l'implant à s'intégrer à l'os adjacent et à d'autres tissus. Au fil du temps, l'implant s'intègre dans l'os et devient une partie du corps. La figure I.4 explique le processus selon la référence [3].

Les implants biologiques interfèrent avec le fonctionnement normal des systèmes biologiques lorsqu'ils sont implantés. Le taux de réaction est très élevé car il réagit facilement avec le sang, les protéines et divers autres organismes.

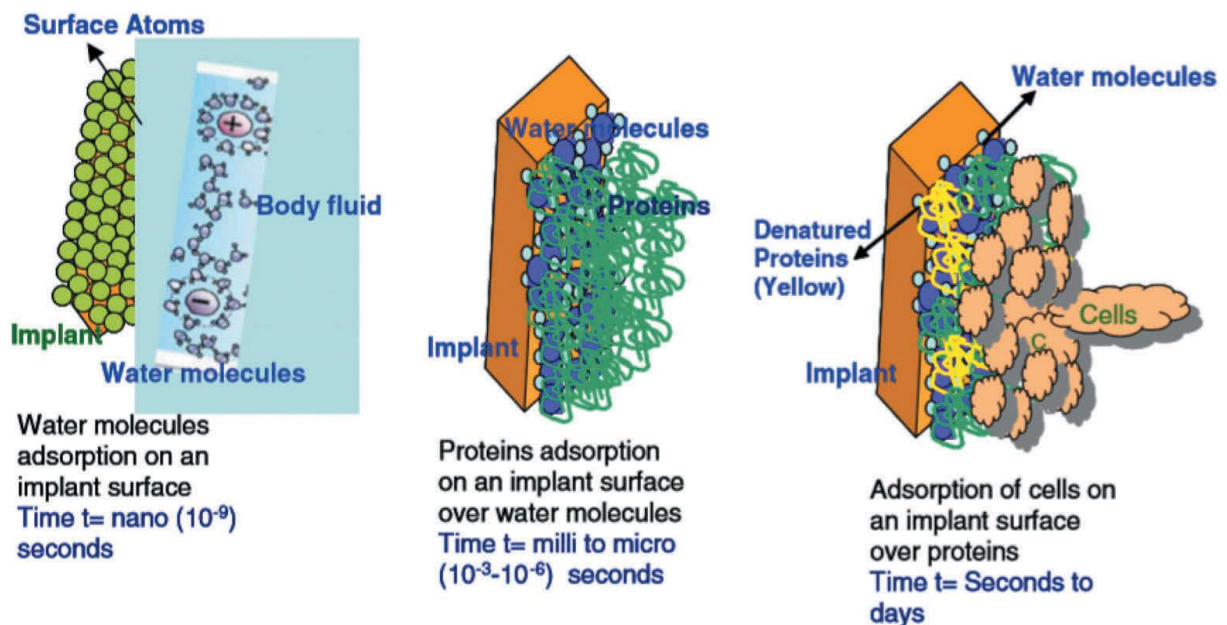


Figure I.4. Schéma expliquant la réponse de l'os humain à un implant à différents intervalles de temps [67]

Diverses réactions se produisent lors de la fixation des cellules sur l'implant : l'adsorption des molécules d'eau (le temps est de l'ordre de la nanoseconde) permettra une adsorption de protéines sur les molécules d'eau (une durée de l'ordre de la microseconde) qui va ensuite permettre l'adsorption des cellules sur la surface de l'implant (ce qui prendra une seconde à quelques jours) [67]

Comme le montre la figure I.4, le biomatériau peut réagir immédiatement au corps humain, ou il doit pouvoir s'adapter à son environnement pour catalyser diverses réactions au sein des cellules attachées à l'implant. Si le matériau n'a pas cette propriété d'intégration de surface, cela entraînera le descellement et la défaillance de l'implant. Cela est dû à la formation de tissu fibreux entre l'implant et l'os.

Certaines propriétés de surface affectent le développement d'une bonne ostéointégration telles que la tension de surface. L'énergie de surface est généralement basée sur la composition de la surface, topographie de la surface et sa rugosité. Diverses réactions se produisent en fonction de l'énergie de surface, comme le montre le modèle présenté dans la figure I.5 selon M. Long [5].

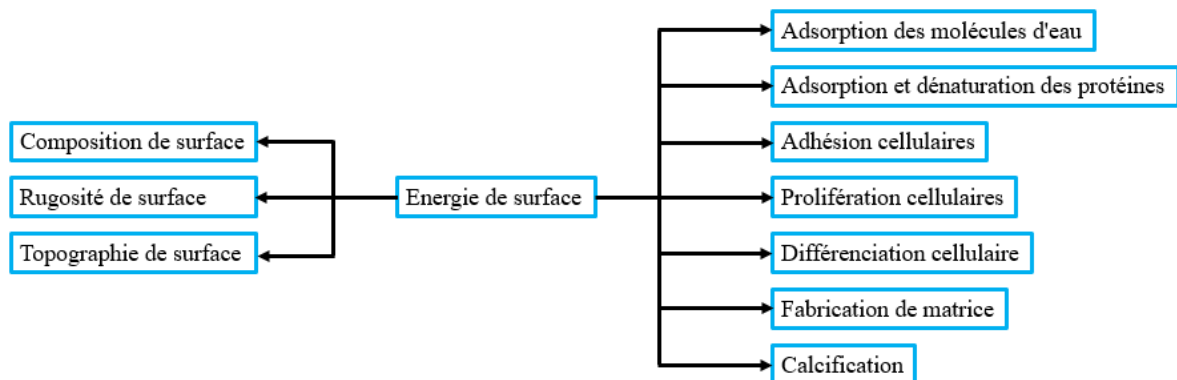


Figure I.5. Schématisation des différentes réactions influencées par l'énergie de surface[67].

III-2. Réponses biologiques auto-induite et formation du biofilm

Les biofilms sont des attachements de colonies microbiennes organisées sur des surfaces des matériaux solides matérielles. Environ 65 à 70 % de toutes les infections bactériennes sur les dispositifs médicaux du corps sont associées à des biofilms bactériens [30]. C'est pourquoi les biofilms ont fait l'objet d'une attention particulière dans l'industrie médicale pour des raisons de santé et de sécurité. Cette colonisation bactérienne peut entraîner un échec de l'implantation d'une prothèse et entraîner de graves problèmes de santé. La formation de biofilm est un processus très complexe et se déroule selon de nombreuses étapes. Néanmoins, elle peut être résumée en quatre étapes principales, illustrées dans la figure I.6.

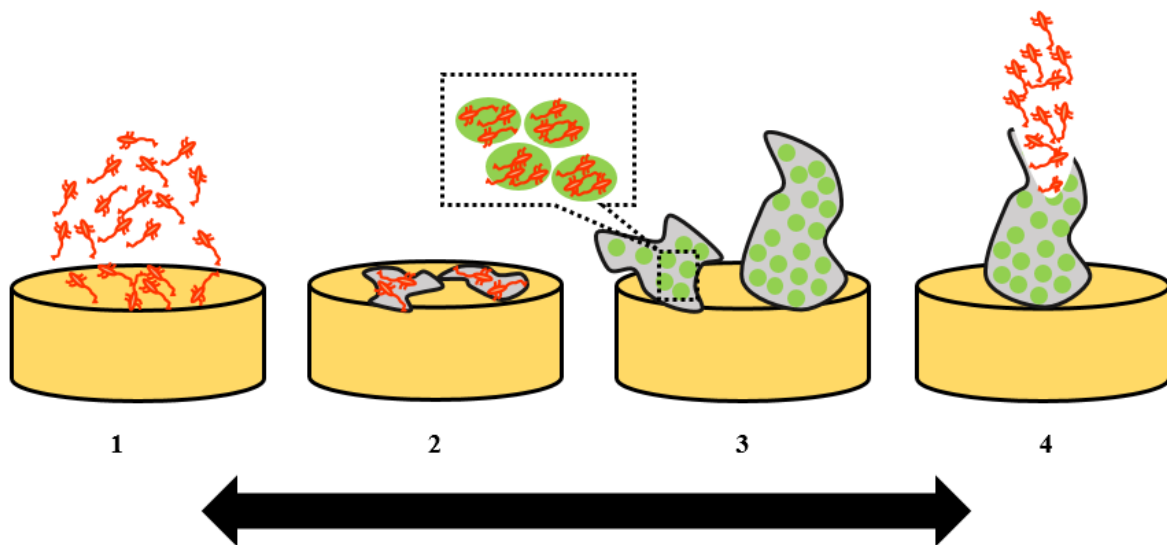


Figure I.6. Diagramme schématisant les cinq principales étapes de la formation du biofilm [68].

1. *fixation réversible* : Contamination au moment de l'implantation par des cellules bactériennes, provoquant une infection bactérienne. Elle peut provenir de la peau des patients ou des cliniciens, des instruments ou matériels chirurgicaux ou des désinfectants contaminés. Dans cette première étape de formation du biofilm, les micro-organismes se fixent rapidement à la surface des dispositifs médicaux grâce à leurs flagelles. Les interactions électrostatiques (Van der Waals) sont les principales énergies de liaisons

2. *fixation irréversible* : Une fois que les bactéries se fixent à la surface d'un dispositif médical, elles le font de manière irréversible en sécrétant une matrice polymère extracellulaire (EPM) ; une matrice extracellulaire composée de polymères protéiques et de polysaccharides d'une épaisseur de 0,2 à 1,0 μm . La formation de cet EPM augmente la stabilité du biofilm grâce à l'attraction entre micro-organismes qui se renforce dans cet environnement entraînant la formation du biofilm microbiens sur les surfaces solide

3. *développement de la structure du biofilm* : L'EPM recouvre les cellules, provoquant l'adhésion cellule-cellule et la formation de colonies bactériennes appelées biofilms qui continuent de croître et de mûrir selon le processus de multiplication cellulaire. Ces colonies se développent ensuite en colonies plus grandes entourées d'EPM. Il agit comme une barrière et protège les bactéries des conditions défavorables. 5 à 35 % du volume total du biofilm est composé de micro-organismes, et le volume restant correspond à l'EPM.

4. *Maturation et dispersion du biofilm*. La signalisation de cellule à cellule entre les bactéries se produit au sein de l'EPM. Ce mécanisme permet l'auto-organisation et le contrôle de propriétés spécifiques des cellules microbiennes. Lorsque le biofilm atteint une masse critique (biofilm mature), il produit des micro-organismes prêts à être détruits et libérés du biofilm

III-3. Stratégies pour une résistance antibactérienne élevée

Diverses stratégies visant à prévenir l'adhésion bactérienne et la formation ultérieure de biofilms ont été étudiées ces dernières années. La plupart d'entre eux sont liés à la conception de surfaces et peuvent être divisés en grandes catégories (1) surfaces qui repoussent les bactéries les empêchant de s'y adhérer (2) surfaces qui tuent les bactéries [69]. Le premier mécanisme repose sur la prévention de la formation de biofilm, et la seconde correspond à une surface hostile, qui au contact conduit à la destruction des cellules bactériennes. Dans ce dernier cas, une distinction doit être faite entre les surfaces qui libèrent des agents antimicrobiens de manière contrôlée, tuant à la fois les bactéries attachées et les bactéries de l'environnement.

Les biomatériaux sont recherchés à cause de leurs propriétés de surface qui leur confèrent la capacité d'entrer en contact avec un environnement biologique et de résister à toutes les agressivités de ce milieu. Pour obtenir un maximum de résistance plusieurs solutions ont été avancées la plus efficace est la modification de la surface extérieure soit par un traitement physico-chimique direct soit par un dépôt comme revêtement de protection.

Cette section se concentre sur les revêtements composés de différents produits chimiques (nitrures, oxydes) qui sont combinés pour exercer une double fonction (par exemple, des propriétés électrochimiques et mécaniques). Ces stratégies sont généralement qualifiées de stratégies de fonctionnalisation de surface car elles ne visent pas à modifier les propriétés du substrat, mais uniquement sa surface.

III-4. Modifications de surfaces des biomatériaux

Les modifications de surface sont généralement effectuées pour minimiser l'adhésion bactérienne, inhiber la formation de biofilm et tuer efficacement les bactéries afin de protéger le biomatériau implanté [70-73]. De plus, leur rôle est de fournir aux bio-implants des propriétés de camouflage contre toute réponse immunogène, de permettre une meilleure intégration dans les tissus environnants et de permettre des réponses cellulaires appropriées.

Diverses propriétés de surface souhaitables telles que l'adsorption des protéines, la fixation des ostéoblastes, la différenciation des ostéoblastes, l'activité antibactérienne et la biocompatibilité avec les tissus vivants sont obtenues grâce aux modifications de surface. De plus, une résistance élevée à la corrosion de l'interface os/biomatériau a été obtenue en modifiant la surface du bio-implant par nanostructuration et nanorevêtement.

De nombreux agents antibactériens tels que Ag, Au, oxyde de zinc (ZnO), nitrate de zirconium ($Zr(NO_3)_4$), zircone (ZrO_2) et oxyde de titane (TiO_2) ont été incorporés dans des matrices d'hydroxyapatite (HA) pour une utilisation en orthopédie.

Fonctionnalisation de la surface

La fonctionnalisation de surface est l'optimisation ou l'ajout de propriétés à la surface des matériaux afin d'améliorer leurs performances ou leurs conférer de nouvelles fonction (adhésion, adhésion mécanique...etc). La fonctionnalisation de surface peut se faire de différentes manières. En utilisant des charges, par réactivité chimique (greffage de molécules aux propriétés spécifiques) ou par nano-structuration.

De nombreux revêtements en couches minces sont actuellement disponibles pour une application spécifique en fonction de leurs propriétés. Les films minces en nitrures des métaux de transition tels que TiN, ZrN ont attiré une grande attention en tant que revêtement protecteur de biomatériaux en raison de leur dureté élevée, résistance à l'usure, excellente résistance à la corrosion.

4.1 Fonctionnalisation de surface par nano-structuration

Cette technique peut considérablement améliorer la fonctionnalité des biomatériaux en améliorant les propriétés de surface par un revêtement nanostructurés c'est-à-dire perfectionner l'interaction avec les cellules eucaryotes (par exemple, en améliorant l'ostéointégration des ostéoblastes) ou en inhibant les infections bactériennes pour assurer une bonne biocompatibilité. La même idée est utilisée pour diminuer la libération de débris, d'ions métalliques et autres produits d'usure mécanique et de corrosion dans le corps humain. En effet, la plupart des approches visant à conférer des propriétés ostéoinductrices aux biomatériaux, ne

prennent pas en compte le risque de colonisation bactérienne ni les risques mécaniques et électrochimiques.

4.2 Quelques exemples de fonctionnalisation des surfaces par revêtement

Dans cette rubrique, nous considérons quelques exemples de revêtements destinés pour les soins orthopédiques. La fonctionnalisation de surface par dépôts (revêtements) est de jours la stratégie qui a donné le plus de satisfactions en matière de prothèses. Dans la majorité des cas, les revêtements sont de type céramique, en particulier les oxydes et les nitrures de métaux de transition sous forme de composites (micro ou nano composites). Nous présenterons dans ce qui suit quelques exemples de fonctionnalisation de surface, les plus utilisés.

Les revêtements de type oxydes nano composites

1) TiO₂

La couche d'oxyde de titane principalement TiO₂ qui recouvre naturellement les alliages de titane est généralement reconnue comme responsable de sa biocompatibilité [74]. Elle joue un rôle important dans le ralentissement des processus de corrosion tout en conservant les propriétés mécaniques dans la masse [75]. Cet aspect est d'une importance particulière car l'une des exigences majeures des dispositifs médicaux implantés est la stabilité à long terme des matériaux afin de prévenir d'éventuels dommages aux tissus environnants [76] et de réduire les risques systématiques indésirables [77]. Sous d'autres conditions d'études, le dépôt d'une couche d'oxyde de titane TiO₂ avec une teneur en oxygène différente ne joue aucun rôle dans la réduction du frottement ainsi que dans l'inhibition de la corrosion quelles que soient les performances de biocompatibilité [78].

L'oxyde mince formé dans l'air à la surface du titane présente une faible ostéointégration qui peut limiter la force de liaison entre l'implant à base de titane et le tissu osseux humain [79-82]. D'autre part, les nanomatériaux d'oxyde de titane (TiO₂) ont une excellente biocompatibilité et stabilité chimique pour lesquelles ces nanomatériaux ont été utilisés comme revêtement sur les bio-implants métalliques [83].

2) ZnO

La modification de surface avec HA-ZnO nano composite peut réduire la lixiviation des ions d'alliages métalliques, empêche la colonisation bactérienne sur les surfaces des bioimplants [84]. Des études expérimentales ont montré que le nombre de colonies bactériennes peut être réduit de 50,45 % à 13 %, lorsque la teneur en ZnO des nano composites HA-ZnO est augmentée de 1,5 % à 30 %. La réaction des composites à base de ZnO dépend de la formation de ROS (Reactive Oxygen Species = espèces réactives de l'oxygène (ERO)), et de la libération

d'ions Zn^{2+} [85]. Les ROS sont toxiques pour les bactéries Gram-négatives. Les ions Zn^{2+} jouent un rôle dans la destruction des bactéries à Gram positif. Les ROS réagissent avec la couche lipidique de la paroi cellulaire (bactéries Gram-négatives), Il déforme la paroi cellulaire des bactéries. Une telle déformation perturbe la paroi cellulaire et finalement la mort des cellules bactériennes. La diffusion intracellulaire des ions Zn^{2+} dans les bactéries Gram-positives perturbent les fonctions métaboliques des acides aminés et les enzymes conduisant à la mort cellulaire [85].

3) ZrO_2

La personnalisation de la surface des métaux avec des matériaux biocéramiques est introduite dans l'industrie des implants. Le ZrO_2 a récemment pris la place de la biocéramique dans l'industrie des implants en raison de sa résistance mécanique élevée, de sa ténacité à la fracture et de sa bonne cytocompatibilité avec les tissus vivants [86, 87]. Parmi divers matériaux polymères et céramiques pour des applications biomédicales [88-94], le dioxyde de zirconium a été étudiée comme un important matériau pour les applications médicales, en se concentrant principalement sur la fabrication de tissu osseux et les implants orthopédiques.

La résistance des biomatériaux peut être améliorée par des traitements de surface en zircone, ce qui permet d'obtenir des matériaux améliorés capables de résister à des conditions de force élevées.

Les revêtements de type nitrures nano composites

Les nitrures de métaux de transition sont très réfractaires entre 1900 et 3000 °C. Ils sont très durs et ont une bonne résistance à l'usure. La résistance électrique se situe entre celle du nitrure de titane et celle des meilleurs isolants électriques comme le nitrure de bore. Le nitrure de silicium [32] combine les avantages d'une faible densité, d'une bonne résistance mécanique, d'une bonne résistance aux chocs thermiques et d'une bonne résistance à l'oxydation à haute température.

1) TiN

L'arthroplastie totale de hanche est le traitement le plus efficace de l'arthrose évolutive. Cependant, des réactions tissulaires indésirables locales ont été observées chez des patients porteurs d'implants de hanche modulaires. Les alliages à base de titane ont une biocompatibilité améliorée, mais la libération d'ions métalliques dans les implants à long terme réduit la dureté de surface et la résistance à l'usure, raccourcit la durée de vie de l'implant et entraîne une augmentation du relâchement de l'implant. Pour surmonter ces limitations et prolonger la durée

de vie des implants à base de Ti, un revêtement en céramique TiN a été déposé sur de différents alliages. Les films de nitrure de titane ont de nombreuses utilisations ; le premier domaine d'application des dépôts de TiN fut dans le domaine de la mécanique. Le TiN continue d'être un domaine d'application important visant à améliorer la durée de vie et les performances de travail des implants biomédicaux.

Il a été rapporté dans une étude qu'un film de TiN déposé sur un alliage de Ti₂₀Nb₁₃Zr, provoque une augmentation de la dureté de surface de (23,1 GPa) et du module de Young de (224,6 GPa). De plus, le coefficient de frottement a été réduit de 30 % par rapport à celui du substrat [95].

2) ZrN

Le nitrure de zirconium (ZrN) présente à la fois des caractéristiques céramique et métalliques, il présente également des propriétés mécaniques et tribologiques élevées, une meilleure résistance à l'oxydation que le TiN et d'autres nitrures de transition.

Des travaux menés afin d'étudier les propriétés tribologiques et la résistance à la corrosion des revêtements ZrN, ont montré que les (COF) mesurés de la majorité des échantillons utilisés ont été réduit de 0.38 à 0.58 [96]. Quant aux résultats obtenus en termes de résistance à la corrosion de ces revêtements exposés à un fluide corporel simulé (SBF) pendant une période de 02 heures, ont montré un bon comportement contre la corrosion. [96], ce qui indique une auto-passivation en créant un film passif après l'avoir trempé dans le fluide corporel simulé.

3) TaN

Le tantale a attiré l'attention pour ses propriétés et gagne en importance dans les applications électroniques, en particulier dans les applications biomédicales pour les implants, les vis, les clips et les dispositifs chimiques (échangeurs de chaleur, vannes, revêtements de tubes, réacteurs chimiques, ...), les superalliages aéronautiques, civils et militaires (turbines d'avions).

L'utilisation de dépôts minces de tantale sur des substrats métalliques est intéressante. Cela représente une solution économique intéressante, car les propriétés du tantale peuvent être exploitées pour des applications spécifiques tout en n'utilisant qu'une petite quantité. Pour cela, la couche de tantale doit être adhérente, dense et lisse [97].

Afin de développer des revêtements appliqués sur des biomatériaux, Erkan *et al.* [98] ont créé une autre conception sous forme de multicouches à base de nitrure. Ils ont choisi des films CrN/CrCN/TaN avec la couche externe TaN. Ce type de revêtement a montré un bon

comportement en termes de propriétés tribologiques car il a montré que la structure du revêtement a de bonnes propriétés d'adhérence avec le substrat CrCoMo. En plus de cela, les chercheurs proposent d'utiliser ce type de revêtement dans le domaine biomédical.

[98].

III-4.3 Principaux revêtements biomatériaux en couches minces

Dans ce qui suit, nous présenterons une revue bibliographique succincte des résultats obtenus sur différents dépôts en couches minces (revêtements), utilisés comme biomatériaux (Bio-implants). Pour une meilleure clarté, nous avons résumé notre analyse sous forme de tableau (Tableau I.8)

Abréviations

E= Module élastique (GPa), H : Dureté (GPa), e= épaisseur du dépôt (μm) ; Θ = Angle de contact ($^\circ$), COF= coefficient de frottement, Rct = résistance aux transferts de charges, Rp= Résistance à la polarisation, I_{corr} ; E_{corr} = Courant et Potentiel de corrosion. SBF= fluide corporel simulé, HBSS= Solution saline équilibrée de *Hanks*, Ra= rugosité arithmétique

Tableau I.8 Tableau récapitulatif des différents travaux effectués sur les biomatériaux en couches mince (du 1999 au 2024)

Références	Matériaux		Propriétés	Conclusion
	Dépôt	Substrat		
[99] F. Hollstein 1999	Nb/TiAlN Nb/TiCN Multicouche (3)	AISI 304	e = 1.6 ~ 2.8 μm $E_{\text{TiAlN}} = 196 \sim 219$ GPa $E_{\text{TiCN}} = 133 \sim 144$ GPa	*Biocompatibles (instruments chirurgicaux)
[100]Chien 2008	TiN & TiAlN implant dentaire	Alliage de Ni	$\Theta_{\text{TiN}} = 75 \pm 1^\circ$ $\Theta_{\text{TiAlN}} = 86 \pm 5^\circ$	*Motifs polygonaux fibroblastes (3 h) et en fuseau (24 h) cytosquelette développé. Pas de cytotoxicité de TiN et TiAlN
[101]Pham 2011	TiN & Ti/TiN	CoCr	e = 2 μm $H_{\text{TiN}} = 24$ GPa $H_{\text{Ti/TiN}} = 25$ GPa	*Le film Ti/TiN a montré une microstructure colonnaire dense,

			$E_{TiN} = 323 \text{ GPa}$ $E_{Ti/TiN} = 330 \text{ GPa}$ Biocompatibilité : des cellules pré-osteoblastiques,	*Amélioration de la biocompatibilité du Co-Cr, évaluée par un test cellulaire in
[102]Subramanian 2012	TiN/VN Multicouches nanométrique	316L	$n = 150$ couches avec une épaisseur de bicouche de 9nm $H = 30 \text{ GPa}$; $COF = 0.25$ $E_{corr} = -0.066 \text{ V}$ Corrosion (SBF solution)	*Une amélioration de Rp revêtements multicouches TiN/VN sur des substrats en acier inoxydable 316L. *Les multicouches TiN/VN meilleure biocompatibilité que monocouche TiN, VN
[103]B. Sivakumar 2014	TiB2/TiB	Ti6Al4V	Solution Ringer $I_{corr} = 0.07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ $R_{ct} = 8.36 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	*Bonne résistance corrosion biocompatibilité
[104]V. akarma 2015	TiN & TiO ₂ & TiN/TiO ₂ (Pour des Bio-implants)	316L	Efficacité antibactérienne : $TiN_{(S.aureus)} = 4\%$ $TiO_2_{(S.aureus)} = 8\%$ $TiN/TiO_2_{S.aureus} = 7\%$ $TiN_{E.coli} = 8\%$	*Monocouches TiN, TiO ₂ = faible activité antibactérienne, TiN/TiO ₂ multicouches hémocompatibilité supérieure.
[105]O.V. Bondar (2015)	TiN/ZrN Multicouches	Steel	$e = 20 \mu\text{m}$ $COF = 0.6 \text{ to } 1.0$ $H = 38 \text{ GPa}$,	*Aucun résultat biologique ; bonne adhérence ;
[106]Q. Wang (2015)	TiN; CrN; TiAlN; a-C:H	CW ; Si (100)	$e_{TiAlN} = 1.89 \text{ mm}$ $e_{TiN} = 0.76 \text{ mm}$ $H_{TiAlN} = 27.3 \text{ GPa}$ $H_{TiN} = 23.6 \text{ GPa}$ $E_{TiAlN} = 466 \text{ GPa}$	*CrN= résistance à l'usure et résistance à la corrosion dans SBF supérieur que TiAlN et TiN.

			$E_{TiN} = 397 \text{ GPa}$ $COF_{TiN} = 0,363$ EIS dans le SBF TiAlN: $R_p = 9.71 \Omega \cdot \text{cm}^2$ TiN: $R_p = 16.36 \Omega \cdot \text{cm}^2$	*Le revêtement TiAlN génération importante des débris d'usure de l'hydratation. * a-C: H donne Rct élevée
[107] R. Wang (2017)	[107]ZrO2 /TiO2	Ti6Al4V	Milieu : SBF $E_{corr} = 0.131$ $I_{corr} = 3.760 \cdot 10^{-8}$	*Bonnes performances électrochimiques Biocompatibilité.
[108]F. Movassagh- Alanagh (2017)	TiSiN	Ti6Al4V	$e_{TiSiN-2} = 28.3 \text{ nm}$; $e_{TiSiN-2} = 7 \text{ nm}$; $COF_{Ti6Al4V} = 0.15$; $COF_{TiN} = 0.2$; $COF_{TiSiN-1} = 0.18$. $E_{corr \text{ TiSiN-2}} = -$ 118.2 mV I_{corr} $TiSiN_2 = 0.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ $R_p \text{ TiSiN-2} = 202 \Omega$	*TiSiN contient des nano-cristallites de TiN - COF_{TiSiN} supérieur à COF_{TiN} et $Ti6Al4V$ *Taux d'usure de la bille contre le TiSiN avec 17.2 % Si = 10 fois inférieur à $Ti6Al4V$ et 3 fois moins que TiN. *TiSiN 11.3% Si = le plus résistant à la corrosion.
[109] W. Cui 2018	TiN	Ti6Al4V	$COF = 0.21$ Taux d'usure = $6,2$ $\cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ $E = 281 \text{ GPa}$ $H = 20.8 \text{ GPa}$	*Amélioration des propriétés mécaniques *Une bonne biosécurité et des perspectives d'application potentielles pour les dispositifs médicaux implantables.

<p>[110]N.S .Mansoor (2019)</p>	<p>TiN; CrN; TiN/CrN</p>	<p>Ni-Cr</p>	<p>$e=1.8\pm 0.2 \mu\text{m}$ $H_{\text{TiN}}=800\text{Hv}$ $H_{\text{TiN/CrN}}=1000\text{Hv}$ $Ra_{\text{TiN}}=0.18\mu\text{m}$ $Ra_{\text{TiN/CrN}}=0.19 \mu\text{m}$ $E_{\text{corrTiN}}= -0.280\text{V}$ $I_{\text{corrTiN}}=$ $0.024\mu\text{A/cm}^2$ Multicouche : $E_{\text{corr}}=-0.440\text{V}$ $I_{\text{corr}}=0.018\mu\text{A/cm}^2$ EIS : $R_p= 6.132 \cdot 10^3$ $\Omega.\text{cm}^2$ $R_{ct}= 9.016 \cdot 10^4$ $\Omega.\text{cm}^2$</p>	<p>*Rp du CrN plus élevée par rapport au Ni-Cr et les autres revêtements.</p>
<p>[111]Q Li 2020</p>	<p>TiN, Cu/Zn- TiN</p>	<p>Ti6Al4V</p>	<p>Milieu : NaCl 0.9% Biocompatibilité : la valeur de densité optique des cellules proliférées de Cu/Zn- Cu/Zn-TiN (30 min) est la plus élevée ; Le Cu/Zn-TiN (30 min) a la meilleure capacité antibactérienne. Corrosion : Cu/Zn-TiN $E_{\text{corr}}= -0.160 \text{ V}$ $I_{\text{corr}}=$ $2.88 \cdot 10^{-7} \text{ Amp/cm}^2$ Mécanique :</p>	<p>*Améliorations de : La résistance à la corrosion ; la mouillabilité ; bonne adhésion cellulaire et prolifération ; un bon effet antibactérien ; bonne dureté.</p>

			$H_{TiN} = 20.3 \text{ GPa}$	
[78]R. Bahi 2020	TiN/TiO ₂	Ti6Al4V	Milieu : HBSS $E_{corr} = 0.071 \text{ V}$ $I_{corr} = 0.049 \cdot 10^{-6}$ (A/cm ²) EIS : $R_p = 107.32 \text{ k}\Omega$ $R_{ct} = 75.1 \text{ k}\Omega$ COF = 0.38	*Les propriétés de corrosion électrochimique similaires pour tous les échantillons ; La couche supérieure de TiN présente les meilleures performances tribologiques contre l'os cortical bovin.
[112] H. Tekdir 2021	TiO ₂	316L/Ti6Al 4V (en couches)	Milieu : SBF $E_{corr} = -253 \text{ mV}$ $I_{corr} = 57.1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ H= 1570 – 1590 HV	*La résistance à la corrosion des échantillons en couches Ti6Al4V/316L augmentait avec l'oxydation au plasma. *La résistance à la corrosion s'améliorait lorsque l'épaisseur du film de TiO ₂ augmentait.
[113] Z. Ding 2021	Bicouche et multicouche Ta ₂ O ₅	Ti-6Al-4 V	Multicouches : E= 140 GPa $E_{corr} = -0.21 \text{ mV}$ $I_{corr} = 4.68 \cdot 10^{-4}$ mA/cm ² H= 7,74 GPa E= 189,37 GPa COF= 0,142	*Le revêtement multicouche Ta ₂ O ₅ /Ta ₂ O ₅ -Ti/Ti a une force d'adhérence plus élevée, une dureté plus élevée, un coefficient de frottement plus faible et un taux d'usure plus faible. *Une excellente protection contre la

				corrosion pour l'alliage Ti-6Al-4V dans les fluides corporels simulés (SBF).
[114] M. Shahmohammadi 2022	TiO ₂ ; ZrO ₂	PMMA	H _{PMMA} = 330 MPa H _{TiO2} = 423 MPa H _{ZrO2} = 273 MPa H _{TZO12} =386MPa H _{TZO32} =355 MPa	*Une meilleure relation structure-propriété du mélange de TiO2 et ZrO2 ALD sur PMMA donne une meilleur fonctionnalisation de ce polymère et pourraient contribuer à améliorer ses propriétés de surface, mécaniques et biologiques.
[115] NE. Beliardouh 2022	(Ta/ZrN) _n	Ti-6Al-4 V	M ₁ : Ra= 4.06 nm H= 14 GPa E= 196 GPa COF= 0.61 M ₂ : Ra= 6.2 nm H= 19 GPa E= 220 Gpa COF= 0.3 M ₃ : Ra= 6.83 nm H= 17 GPa E= 206 GPa COF= 0.66 ZrN : Ra= 3.05 nm H= 20 GPa	*Augmentation des propriétés mécaniques *Bon comportement à la corrosion

			E= 268 GPa	
[116] S. Zhao 2023	Monocouche : Ta Multicouches : Ta/Ti/Zr/Ta	Ti6Al4V	Multicouches: H= 10,3 GPa COF= 0,329 $E_{\text{corr}} = -0.428 \text{ V}$ $I_{\text{corr}} = 1.093 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ $\text{COF}_{\text{monocouche}} = 0,412$	*Amélioration de la dureté de surface du revêtement de Ta/Ti/Zr/Ta étant supérieure à celle du revêtement de Ta. *Le coefficient de frottement était amélioré après le dépôt des revêtements monocouches ou multicouches. *La cytotoxicité était faible après la modification du revêtement.
[117] KA. Prosolov 2023	CaP ; Cu-CaP ; Zn-CaP	MgCa	CaP : $E_{\text{corr}} = -1.616 \text{ V}$ $I_{\text{corr}} = 0.39 \text{ mA/cm}^2$ Cu-CaP : $E_{\text{corr}} = -1.478 \text{ V}$ $I_{\text{corr}} = 1.64 \text{ mA/cm}^2$ Zn-CaP: $E_{\text{corr}} = -1.498 \text{ V}$ $I_{\text{corr}} = 134.73 \text{ mA/cm}^2$	*L'addition de Zn a provoqué des propriétés anticorrosion des alliages à base de Mg. *le revêtement CaP étant le plus efficace, suivi du Zn-CaP, puis du Cu-CaP pour l'inhibition de la corrosion. *Le revêtement Zn-CaP étant le plus efficace pour l'amélioration de la viabilité cellulaire et même pour l'inhibition bactérienne.

[118] SS. Nisar 2024	ZrO ₂ /TiO ₂ dopée au Ca, P et Zn	Ti	$R_{aSB}=0.84\mu\text{m}$ $R_{aSB-Zr + PEO-Zn} = 0.68$ μm $\Theta_{SB}= 72.61$ $\Theta_{SB-Zr + PEO-Zn}= 30.44$ $H_{SB}= 421.632 \text{ GPa}$ $E_{SB} = 116.721 \text{ GPa}$ $H_{SB-Zr + PEO-Zn}=$ 273.903 GPa $E_{SB-Zr + PEO-Zn}=$ 43.438 GPa SB: $E_{\text{corr}}= -0.342 \text{ mV}$ $I_{\text{corr}}= 0.37 \cdot 10^{-5}$ A/cm^2 SB-Zr + PEO-Zn: $E_{\text{corr}}= -0.159 \text{ mV}$ $I_{\text{corr}}= 0.89 \cdot 10^{-7}$ A/cm^2	<p>*L'hydroxyapatite substituée par du zinc a amélioré les propriétés de surface et biologiques du matériau.</p> <p>*Le revêtement favorise un environnement favorable à la croissance et à la prolifération cellulaires.</p> <p>*Une résistance à la corrosion améliorée avec l'amélioration de la biocompatibilité du substrat par le revêtement.</p>
[119] S Rabadzhiys ka 2024	ZrN	Ti6Al4V	$Ra_{\text{Ti6Al4V}} = 66 \text{ nm}$ $Ra_{\text{ZrN(1)}} = 37\text{nm}$ $Ra_{\text{ZrN(2)}} = 51\text{nm}$ $Ra_{\text{ZrN(3)}} = 75\text{nm}$ Volume d'usure: $V_{\text{ZrN(1)}} = 892 \text{ mm}^3$ $V_{\text{ZrN(2)}} = 119 \text{ mm}^3$ $V_{\text{ZrN(3)}} = 246 \text{ mm}^3$	<p>*Une augmentation du taux d'usure</p> <p>*Meilleure protection contre la corrosion</p>

CONCLUSION

Les implants sont des objets solides (pièce) qui sont destinés à être en permanence en contact avec des tissus vivants. En pratique, une autre opération de remplacement d'implant peut avoir lieu quelques années plus tard car de nos jours, les humains vivent plus longtemps qu'il y'a un siècle du fait du développement de la médecine et du niveau de vie de façon globale. Certes de nombreuses populations vivent dans la précarité, la sous-alimentation et l'absence d'hygiène et de soins médicaux.

Les interventions répétées sont extrêmes ceci est particulièrement problématique pour les patients âgés, ce qui rend les interventions ultérieures de plus en plus mortelles. Le développement d'implants véritablement permanents constitue donc actuellement un défi majeur dans le domaine des biomatériaux.

Les problèmes les plus graves liés aux implants à long terme sont la colonisation bactérienne, la corrosion et l'usure. Dans le premier cas, la prothèse est infectée par une bactérie et reste infectée. Pour des raisons qui ne sont pas encore claires, ces infections sont très persistantes et les bactéries deviennent résistantes à tous les antibiotiques disponibles. Dans les cas relativement bénins, les effets indésirables peuvent se limiter à une inflammation locale, tandis que dans les cas plus graves, des effets systémiques peuvent survenir. Dans les deux autres cas, des particules et des ions sont libérées dans le corps lors du port de l'articulation artificielle. Les propriétés de la surface des particules déterminent ce qui est adsorbé et comment. Certaines surfaces sont connues pour favoriser la dénaturation des protéines adsorbées, de sorte qu'elles sont reconnues comme étrangères par le système immunitaire et provoquent des réponses immunitaires plus ou moins sévères, conduisant à des inflammations problématiques. Puisque les particules et les ions sont normalement distribués dans tout le corps, l'inflammation peut être systémique. L'avènement des nanoparticules artificielles comme agents thérapeutiques a attiré l'attention sur leur toxicité potentielle, en particulier lorsqu'elles pénètrent dans les organes du corps, ainsi que sur les effets nocifs potentiels des nanoparticules produites par inadvertance par le port de prothèses. Leur impact est probablement sous-estimé. Habituellement, la seule façon d'arrêter l'infection est de retirer la prothèse.

Les métaux sont largement utilisés dans le domaine médical dans diverses applications de soutien interne et de remplacement de tissus vivants, tels que les arthroplasties, les implants dentaires, les prothèses orthopédiques et le remplacement de stents. Le développement de biomatériaux résistants à l'usure, à la corrosion et avec une bonne biocompatibilité est donc essentiel pour garantir la longévité des biomatériaux.

La fabrication de bio-implants implique souvent la sélection des matériaux, l'intégration des processus de conception et de fabrication des bio-implants, ainsi que la modification de la surface par le biais de micro/nano texturations et des revêtements de nanoparticules. En convertissant les métaux naturels en alliages, les meilleures propriétés des différents métaux sont combinées en un seul alliage ou un dépôt. Cela offre la flexibilité nécessaire pour adapter les propriétés globales du métal aux exigences orthopédiques. Cependant, les propriétés de surface des bio-implants à base d'alliage/métal nécessitent des modifications appropriées pour susciter des réponses biologiques favorables. La modification de la surface des bio-implants avec des nanocomposites a le potentiel d'améliorer la réponse de l'hôte à long terme. Afin de protéger les biomatériaux implantés des attaques microbiennes qui provoquent la formation de biofilm ces nanomatériaux jouent un rôle important en diminuant l'adhésion bactérienne sur la surface des bio-implants. Ils jouent également un rôle essentiel dans l'obtention de réponses cellulaires appropriées telles que la migration cellulaire grâce au guidage par contact sur le dépôt nanostructuré, la différenciation cellulaire et l'expression des gènes par la modulation de la rigidité/hydrophobicité des surfaces, la dégradation et la composition du microenvironnement sur ou à proximité du site du bio-implant. Les nanomatériaux avancés peuvent également servir de réservoir de médicaments à administrer sur le site du bio-implant. Ainsi, les nanomatériaux enrobés ont le potentiel de modifier les surfaces de divers matériaux métalliques en vue de leur adoption dans des applications orthopédiques. Cependant, des précautions doivent être prises lors de la préparation et du dépôt des nanomatériaux sur la surface des bio-implants, comme le contrôle de la distribution de taille des nanomatériaux, la liaison des nanomatériaux avec la surface du bio-implant, l'épaisseur du nanomatériau déposé et, éventuellement, l'évolutivité du processus utilisé lors du dépôt. En résumé, en utilisant de nouveaux nanomatériaux et en ajustant les processus de dégradation et de modification de surface, divers bio-implants destinés à des applications orthopédiques seront fabriqués dans un avenir proche. L'utilisation de la nanotechnologie est donc essentielle au succès futur des bio-implants orthopédiques.

REFERENCES

- [1] C. Rey, "Du minéral osseux aux biomatériaux, un biominéral particulier: l'apatite," *L'Actualité chimique (Paris. 1973)*, no. 7, pp. 41-45, 1995.
- [2] A. Simon, "Intérêt de la microscopie de force atomique sur la biofonctionnalisation de matériaux: caractérisation du greffage et de l'adhésion cellulaire," Bordeaux 1, 2002.
- [3] V. Goriainov, R. Cook, J. M. Latham *et al.*, "Bone and metal: an orthopaedic perspective on osseointegration of metals," *Acta biomaterialia*, vol. 10, no. 10, pp. 4043-4057, 2014.
- [4] A. Festas, A. Ramos, and J. Davim, "Medical devices biomaterials—A review," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, vol. 234, no. 1, pp. 218-228, 2020.
- [5] A. Pandey, A. Awasthi, and K. K. Saxena, "Metallic implants with properties and latest production techniques: a review," *Advances in Materials and Processing Technologies*, vol. 6, no. 2, pp. 405-440, 2020.
- [6] H. Ahirwar, Y. Zhou, C. Mahapatra *et al.*, "Materials for orthopedic bioimplants: modulating degradation and surface modification using integrated nanomaterials," *Coatings*, vol. 10, no. 3, pp. 264, 2020.
- [7] M. Niinomi, "Recent metallic materials for biomedical applications," *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 33, pp. 477-486, 2002.
- [8] M. Niinomi, "Metallic biomaterials," *Journal of Artificial Organs*, vol. 11, pp. 105-110, 2008.
- [9] A. L. R. Ribeiro, R. C. Junior, F. F. Cardoso *et al.*, "Mechanical, physical, and chemical characterization of Ti–35Nb–5Zr and Ti–35Nb–10Zr casting alloys," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 20, pp. 1629-1636, 2009.
- [10] K. Niespodziana, K. Jurczyk, and M. Jurczyk, "The synthesis of titanium alloys for biomedical applications," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 18, pp. 236-240, 2008.
- [11] V. Henriques, E. Galvani, S. Petroni *et al.*, "Production of Ti–13Nb–13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy," *Journal of materials science*, vol. 45, pp. 5844-5850, 2010.
- [12] M. O. Alam, and A. Haseeb, "Response of Ti–6Al–4V and Ti–24Al–11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel," *Tribology International*, vol. 35, no. 6, pp. 357-362, 2002.
- [13] A. Wennerberg, T. Albrektsson, and R. Jimbo, *Implant surfaces and their biological and clinical impact*: Springer, 2015.
- [14] I. Antoniac, M. Miculescu, V. Mănescu *et al.*, "Magnesium-based alloys used in orthopedic surgery," *Materials*, vol. 15, no. 3, pp. 1148, 2022.
- [15] H. Waizy, J. Diekmann, A. Weizbauer *et al.*, "In vivo study of a biodegradable orthopedic screw (MgYREZr-alloy) in a rabbit model for up to 12 months," *Journal of Biomaterials Applications*, vol. 28, no. 5, pp. 667-675, 2014.
- [16] M. I. Rahim, R. Eifler, B. Rais *et al.*, "Alkalization is responsible for antibacterial effects of corroding magnesium," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 103, no. 11, pp. 3526-3532, 2015.
- [17] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai *et al.*, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review," *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1728-1734, 2006.
- [18] A. Purnama, H. Hermawan, J. Couet *et al.*, "Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: state-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, no. 5, pp. 1800-1807, 2010.
- [19] C. Piconi, and G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial," *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1-25, 1999.

- [20] C. Piconi, G. Maccauro, F. Muratori *et al.*, “Alumina and zirconia ceramics in joint replacements,” *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, vol. 1, no. 1, pp. 19-32, 2003.
- [21] R. M. Pilliar, “Metallic biomaterials,” *Biomedical materials*, pp. 41-81, 2009.
- [22] J. B. a. G. Hastings, “Handbook of Biomaterials Properties, London, UK: Chapman and Hall,” 1998.
- [23] G. Poumarat, and P. Squire, “Comparison of mechanical properties of human, bovine bone and a new processed bone xenograft,” *Biomaterials*, vol. 14, no. 5, pp. 337-340, 1993.
- [24] M. A. Liebschner, “Biomechanical considerations of animal models used in tissue engineering of bone,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 9, pp. 1697-1714, 2004.
- [25] A. A. Zadpoor, “Mechanical performance of additively manufactured meta-biomaterials,” *Acta biomaterialia*, vol. 85, pp. 41-59, 2019.
- [26] S. Ahmadi, R. Hedayati, Y. Li *et al.*, “Fatigue performance of additively manufactured meta-biomaterials: The effects of topology and material type,” *Acta biomaterialia*, vol. 65, pp. 292-304, 2018.
- [27] R. Hedayati, M. Sadighi, M. Mohammadi-Aghdam *et al.*, “Mechanical properties of regular porous biomaterials made from truncated cube repeating unit cells: Analytical solutions and computational models,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 60, pp. 163-183, 2016.
- [28] S. Wu, X. Liu, K. W. Yeung *et al.*, “Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 80, pp. 1-36, 2014.
- [29] D. Lyon, J. Chevalier, L. Gremillard *et al.*, “Zirconia as a Biomaterial,” *Compr Biomater*, vol. 20, pp. 95-108, 2011.
- [30] V. Sollazzo, F. Pezzetti, A. Scarano *et al.*, “Zirconium oxide coating improves implant osseointegration in vivo,” *Dental Materials*, vol. 24, no. 3, pp. 357-361, 2008.
- [31] A. Kolk, J. Handschel, W. Drescher *et al.*, “Current trends and future perspectives of bone substitute materials—from space holders to innovative biomaterials,” *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, vol. 40, no. 8, pp. 706-718, 2012.
- [32] F. A., “Bio-materials and prototyping application in medicine.,” *Epub ahead of print*, 2013.
- [33] T. Thamaraiselvi, and S. Rajeswari, “Biological evaluation of bioceramic materials-a review,” *Carbon*, vol. 24, no. 31, pp. 172, 2004.
- [34] E. Felli, E. Victoria Martínez, A. J. Campillo Fernández *et al.*, “El grafeno y sus derivados en la ingeniería tisular,” *Nereis*, no. 8, pp. 71-81, 2016.
- [35] J. R. Jones, “Reprint of: Review of bioactive glass: From Hench to hybrids,” *Acta biomaterialia*, vol. 23, pp. S53-S82, 2015.
- [36] L. Le Guéhennec, P. Layrolle, and G. Daculsi, “A review of bioceramics and fibrin sealant,” *Eur Cell Mater*, vol. 8, no. 13, pp. 1e11, 2004.
- [37] V. Krishnan, and T. Lakshmi, “Bioglass: A novel biocompatible innovation,” *Journal of advanced pharmaceutical technology & research*, vol. 4, no. 2, pp. 78, 2013.
- [38] F. Mezahi, "Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel," Constantine, 2009.
- [39] M. A. Clark, M. Douglas, and J. Choi, *Biology 2e*, 2018.
- [40] (b) Mary Ann Clark, Texas Wesleyan University, Matthew Douglas, Grand Rapids Community College, Jung Choi, Georgia Institute of Technology — *Biology 2e*, OpenStax, Rice University (<https://openstax.org/details/books/biology-2e>), CC BY 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=138118397>

- [41] A. Fathi Kazerooni, J. M. Pozo, E. V. McCloskey *et al.*, “Diffusion MRI for assessment of bone quality; a review of findings in healthy aging and osteoporosis,” *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, vol. 51, no. 4, pp. 975-992, 2020.
- [42] E. F. Morgan, G. U. Unnikrisnan, and A. I. Hussein, “Bone mechanical properties in healthy and diseased states,” *Annual review of biomedical engineering*, vol. 20, pp. 119-143, 2018.
- [43] J. H. McElhaney, “Dynamic response of bone and muscle tissue,” *Journal of applied physiology*, vol. 21, no. 4, pp. 1231-1236, 1966.
- [44] P. Zioupos, U. Hansen, and J. D. Currey, “Microcracking damage and the fracture process in relation to strain rate in human cortical bone tensile failure,” *Journal of biomechanics*, vol. 41, no. 14, pp. 2932-2939, 2008.
- [45] D. T. Reilly, and A. H. Burstein, “The elastic and ultimate properties of compact bone tissue,” *Journal of biomechanics*, vol. 8, no. 6, pp. 393-405, 1975.
- [46] M. J. Mirzaali, J. J. Schwiedrzik, S. Thaiwichai *et al.*, “Mechanical properties of cortical bone and their relationships with age, gender, composition and microindentation properties in the elderly,” *Bone*, vol. 93, pp. 196-211, 2016.
- [47] X. N. Dong, R. L. Acuna, Q. Luo *et al.*, “Orientation dependence of progressive post-yield behavior of human cortical bone in compression,” *Journal of biomechanics*, vol. 45, no. 16, pp. 2829-2834, 2012.
- [48] A. Ascenzi, P. Baschieri, and A. Benvenuti, “The torsional properties of single selected osteons,” *Journal of Biomechanics*, vol. 27, no. 7, pp. 875-884, 1994.
- [49] J.-Y. Rho, T. Y. Tsui, and G. M. Pharr, “Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation,” *Biomaterials*, vol. 18, no. 20, pp. 1325-1330, 1997.
- [50] G. Franzoso, and P. K. Zysset, “Elastic anisotropy of human cortical bone secondary osteons measured by nanoindentation,” 2009.
- [51] C. E. Hoffler, X. E. Guo, P. K. Zysset *et al.*, “An application of nanoindentation technique to measure bone tissue lamellae properties,” 2005.
- [52] A. Kataruka, K. Mendu, O. Okeoghene *et al.*, “Microscopic assessment of bone toughness using scratch tests,” *Bone Reports*, vol. 6, pp. 17-25, 2017.
- [53] T. M. Keaveny, E. F. Wachtel, C. M. Ford *et al.*, “Differences between the tensile and compressive strengths of bovine tibial trabecular bone depend on modulus,” *Journal of biomechanics*, vol. 27, no. 9, pp. 1137-1146, 1994.
- [54] G. L. Niebur, M. J. Feldstein, J. C. Yuen *et al.*, “High-resolution finite element models with tissue strength asymmetry accurately predict failure of trabecular bone,” *Journal of biomechanics*, vol. 33, no. 12, pp. 1575-1583, 2000.
- [55] H. H. Bayraktar, E. F. Morgan, G. L. Niebur *et al.*, “Comparison of the elastic and yield properties of human femoral trabecular and cortical bone tissue,” *Journal of biomechanics*, vol. 37, no. 1, pp. 27-35, 2004.
- [56] K. Choi, and S. A. Goldstein, “A comparison of the fatigue behavior of human trabecular and cortical bone tissue,” *Journal of biomechanics*, vol. 25, no. 12, pp. 1371-1381, 1992.
- [57] J. Alvarado, R. Maldonado, J. Marxuach *et al.*, “Biomechanics of hip and knee prostheses,” *Applications of Engineering Mechanics in Medicine*, pp. 6-22, 2003.
- [58] J. J. Ramsden, D. M. Allen, D. J. Stephenson *et al.*, “The design and manufacture of biomedical surfaces,” *CIRP annals*, vol. 56, no. 2, pp. 687-711, 2007.
- [59] J. J. Jacobs, J. L. Gilbert, and R. M. Urban, “Current concepts review-corrosion of metal orthopaedic implants,” *Jbjs*, vol. 80, no. 2, pp. 268-82, 1998.
- [60] B. J. New York: Churchill Livingstone,, “Othopaedic Biomaterials in Research and Practice,” 1988.

- [61] M. A. Hussein, A. S. Mohammed, and N. Al-Aqeeli, "Wear characteristics of metallic biomaterials: a review," *Materials*, vol. 8, no. 5, pp. 2749-2768, 2015.
- [62] M. R. S. Ramakrishna, T.S.S. Kumar, W.O. Soboyejo, .: "Degradation and Corrosion of Biomaterials, In: Biomaterials a nano approach," *CRC Press*, pp. pp. 57–80, 2010.
- [63] A. Impergre, "Interactions entre CoCrMo et milieu cellulaire: De la corrosion à la tribocorrosion," Université de Lyon, 2019.
- [64] D. Williams, "The Williams Dictionary of Biomaterials Liverpool, UK: Liverpool," University Press, 1999.
- [65] S. B. Rodan, Y. Imai, M. A. Thiede *et al.*, "Characterization of a human osteosarcoma cell line (Saos-2) with osteoblastic properties," *Cancer research*, vol. 47, no. 18, pp. 4961-4966, 1987.
- [66] V. Migonney, "Biocompatibility and Norms," *Biomaterials*, pp. 83-100, 2014.
- [67] M. Long, and H. Rack, "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective," *Biomaterials*, vol. 19, no. 18, pp. 1621-1639, 1998.
- [68] M. Crouzet, C. Le Senechal, V. S. Brözel *et al.*, "Exploring early steps in biofilm formation: set-up of an experimental system for molecular studies," *BMC microbiology*, vol. 14, pp. 1-12, 2014.
- [69] K. Vasilev, "Nanoengineered antibacterial coatings and materials: A perspective," *Coatings*, vol. 9, no. 10, pp. 654, 2019.
- [70] J. Gallo, M. Holinka, and C. S. Moucha, "Antibacterial surface treatment for orthopaedic implants," *International journal of molecular sciences*, vol. 15, no. 8, pp. 13849-13880, 2014.
- [71] E. M. Christenson, K. S. Anseth, J. J. van den Beucken *et al.*, "Nanobiomaterial applications in orthopedics," *Journal of orthopaedic research*, vol. 25, no. 1, pp. 11-22, 2007.
- [72] H. S. Nanda, "Surface modification of promising cerium oxide nanoparticles for nanomedicine applications," *Rsc Advances*, vol. 6, no. 113, pp. 111889-111894, 2016.
- [73] H. S. Nanda, "Preparation and biocompatible surface modification of redox altered cerium oxide nanoparticle promising for nanobiology and medicine," *Bioengineering*, vol. 3, no. 4, pp. 28, 2016.
- [74] D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor *et al.*, "Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys," *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*, pp. 171-230, 2001.
- [75] M. D. Feese, B. P. Ingason, J. Goranson-Siekierke *et al.*, "Crystal structure of the iron-dependent regulator from Mycobacterium tuberculosis at 2.0-Å resolution reveals the Src homology domain 3-like fold and metal binding function of the third domain," *Journal of Biological Chemistry*, vol. 276, no. 8, pp. 5959-5966, 2001.
- [76] D. F. Williams, "On the mechanisms of biocompatibility," *Biomaterials*, vol. 29, no. 20, pp. 2941-2953, 2008.
- [77] L. De Nardo, L. Altomare, B. Del Curto *et al.*, "Electrochemical surface modifications of titanium and titanium alloys for biomedical applications," *Coatings for Biomedical Applications*, pp. 106-142, 2012.
- [78] R. Bahi, C. Nouveau, N. E. Beliardouh *et al.*, "Surface performances of Ti-6Al-4V substrates coated PVD multilayered films in biological environments," *Surface and Coatings Technology*, vol. 385, pp. 125412, 2020.
- [79] Y. Lv, Y. Wu, X. Lu *et al.*, "Microstructure, bio-corrosion and biological property of Ag-incorporated TiO₂ coatings: influence of Ag₂O contents," *Ceramics International*, vol. 45, no. 17, pp. 22357-22367, 2019.

- [80] Z. Lei, H. Zhang, E. Zhang *et al.*, “Antibacterial activities and biocompatibilities of Ti-Ag alloys prepared by spark plasma sintering and acid etching,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 92, pp. 121-131, 2018.
- [81] M. Chen, L. Yang, L. Zhang *et al.*, “Effect of nano/micro-Ag compound particles on the bio-corrosion, antibacterial properties and cell biocompatibility of Ti-Ag alloys,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 75, pp. 906-917, 2017.
- [82] Y. Wang, H. Yu, C. Chen *et al.*, “Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys,” *Materials & design*, vol. 85, pp. 640-652, 2015.
- [83] J. Sarma, R. Kumar, A. K. Sahoo *et al.*, “Enhancement of material properties of titanium alloys through heat treatment process: A brief review,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 23, pp. 561-564, 2020.
- [84] A. Singh, and A. K. Dubey, “Various biomaterials and techniques for improving antibacterial response,” *ACS Applied Bio Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 3-20, 2018.
- [85] G. Applerot, A. Lipovsky, R. Dror *et al.*, “Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury,” *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 6, pp. 842-852, 2009.
- [86] G. Pradhaban, G. S. Kaliaraj, and V. Vishwakarma, “Antibacterial effects of silver–zirconia composite coatings using pulsed laser deposition onto 316L SS for bio implants,” *Progress in biomaterials*, vol. 3, pp. 123-130, 2014.
- [87] A. Bernstein, D. Nöbel, H. O. Mayr *et al.*, “Inhibition of mineralization by a calcium zirconium phosphate coating,” *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 86, no. 2, pp. 422-429, 2008.
- [88] R. S. Ambekar, and B. Kandasubramanian, “A polydopamine-based platform for anti-cancer drug delivery,” *Biomaterials science*, vol. 7, no. 5, pp. 1776-1793, 2019.
- [89] R. S. Ambekar, and B. Kandasubramanian, “Progress in the advancement of porous biopolymer scaffold: tissue engineering application,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 16, pp. 6163-6194, 2019.
- [90] P. Rastogi, and B. Kandasubramanian, “Review of alginate-based hydrogel bioprinting for application in tissue engineering,” *Biofabrication*, vol. 11, no. 4, pp. 042001, 2019.
- [91] J. M. Korde, and B. Kandasubramanian, “Naturally biomimicked smart shape memory hydrogels for biomedical functions,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 379, pp. 122430, 2020.
- [92] V. Verma, and K. Balasubramanian, “Experimental and theoretical investigations of Lantana camara oil diffusion from polyacrylonitrile membrane for pulsatile drug delivery system,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 41, pp. 292-300, 2014.
- [93] A. Prasad, and B. Kandasubramanian, “Fused deposition processing polycaprolactone of composites for biomedical applications,” *Polymer-Plastics Technology and Materials*, vol. 58, no. 13, pp. 1365-1398, 2019.
- [94] R. Yadav, and K. Balasubramanian, “Polyacrylonitrile/Syzygium aromaticum hierarchical hydrophilic nanocomposite as a carrier for antibacterial drug delivery systems,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 5, pp. 3291-3298, 2015.
- [95] M. Hussein, A. Y. Adesina, A. M. Kumar *et al.*, “Mechanical, in-vitro corrosion, and tribological characteristics of TiN coating produced by cathodic arc physical vapor deposition on Ti₂₀Nb₁₃Zr alloy for biomedical applications,” *Thin Solid Films*, vol. 709, pp. 138183, 2020.
- [96] C. Ramoul, N. E. Beliardouh, R. Bahi *et al.*, “Surface performances of PVD ZrN coatings in biological environments,” *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*, vol. 13, no. 1, pp. 12-19, 2019.

- [97] L. Massot, P. Chamelot, P. Palau *et al.*, “Electrocrystallisation of tantalum in molten fluoride media,” *Electrochimica acta*, vol. 50, no. 27, pp. 5408-5413, 2005.
- [98] E. Bahce, and N. Cakir, “Tribological investigation of multilayer CrN/CrCN/TaN films deposited by close field unbalanced magnetron sputtering,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 58, no. 1, pp. 271-279, 2019.
- [99] F. Hollstein, and P. Louda, “Bio-compatible low reflective coatings for surgical tools using reactive dc-magnetron sputtering and arc evaporation—a comparison regarding steam sterilization resistance and nickel diffusion,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 120, pp. 672-681, 1999.
- [100] C.-C. Chien, K.-T. Liu, J.-G. Duh *et al.*, “Effect of nitride film coatings on cell compatibility,” *Dental materials*, vol. 24, no. 7, pp. 986-993, 2008.
- [101] V.-H. Pham, S.-W. Yook, E.-J. Lee *et al.*, “Deposition of TiN films on Co–Cr for improving mechanical properties and biocompatibility using reactive DC sputtering,” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 22, pp. 2231-2237, 2011.
- [102] B. Subramanian, R. Ananthakumar, A. Kobayashi *et al.*, “Surface modification of 316L stainless steel with magnetron sputtered TiN/VN nanoscale multilayers for bio implant applications,” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 23, pp. 329-338, 2012.
- [103] B. Sivakumar, R. Singh, and L. C. Pathak, “Corrosion behavior of titanium boride composite coating fabricated on commercially pure titanium in Ringer's solution for bioimplant applications,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 48, pp. 243-255, 2015.
- [104] V. Vishwakarma, G. S. Kaliaraj, D. Ramachandran *et al.*, “Bacterial adhesion and Hemocompatibility behavior of TiN, TiO₂ Single and TiN/TiO₂ Multilayer Coated 316L SS for Bioimplants,” *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*, vol. 25, pp. 73-82, 2015.
- [105] O. V. Bondar, V. A. Stolbovoy, M. K. Kylyshkanov *et al.*, “Dependence of mechanical and tribotechnical properties of multilayered TiN/ZrN coatings on deposition,” *Przegląd Elektrotechniczny*, vol. 1, no. 12, pp. 233-236, 2015.
- [106] Q. Wang, F. Zhou, C. Wang *et al.*, “Comparison of tribological and electrochemical properties of TiN, CrN, TiAlN and aC: H coatings in simulated body fluid,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 158, pp. 74-81, 2015.
- [107] R. Wang, X. He, Y. Gao *et al.*, “Antimicrobial property, cytocompatibility and corrosion resistance of Zn-doped ZrO₂/TiO₂ coatings on Ti6Al4V implants,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 75, pp. 7-15, 2017.
- [108] F. Movassagh-Alanagh, A. Abdollah-Zadeh, M. Aliofkhaezrai *et al.*, “Improving the wear and corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy by deposition of TiSiN nanocomposite coating with pulsed-DC PACVD,” *Wear*, vol. 390, pp. 93-103, 2017.
- [109] W. Cui, G. Qin, J. Duan *et al.*, “A graded nano-TiN coating on biomedical Ti alloy: Low friction coefficient, good bonding and biocompatibility,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 71, pp. 520-528, 2017.
- [110] N. S. Mansoor, A. Fattah-alhosseini, H. Elmkhah *et al.*, “Comparison of the mechanical properties and electrochemical behavior of TiN and CrN single-layer and CrN/TiN multi-layer coatings deposited by PVD method on a dental alloy,” *Materials Research Express*, vol. 6, no. 12, pp. 126433, 2020.
- [111] Q. Li, M. Zhao, L. Li *et al.*, “Co-regulation of Cu/Zn contents enhanced the biological and mechanical properties of TiN coated Ti-6Al-4V alloy,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 395, pp. 125943, 2020.
- [112] H. Tekdir, T. Yetim, and A. F. Yetim, “Corrosion properties of ceramic-based TiO₂ films on plasma oxidized Ti6Al4V/316L layered implant structured manufactured by

- selective laser melting,” *Journal of Bionic Engineering*, vol. 18, no. 4, pp. 944-957, 2021.
- [113] Z. Ding, Q. Zhou, Y. Wang *et al.*, “Microstructure and properties of monolayer, bilayer and multilayer Ta₂O₅-based coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloy by magnetron sputtering,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 1, pp. 1133-1144, 2021.
- [114] M. Shahmohammadi, B. E. Nagay, V. A. Barão *et al.*, “Atomic layer deposition of TiO₂, ZrO₂ and TiO₂/ZrO₂ mixed oxide nanofilms on PMMA for enhanced biomaterial functionalization,” *Applied Surface Science*, vol. 578, pp. 151891, 2022.
- [115] N. E. Beliardouh, C. E. Ramoul, C. Nouveau *et al.*, “Synthesis and tribocorrosion performances of multilayer (Ta/ZrN) n coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 749, pp. 139184, 2022.
- [116] S. Zhao, S. Liu, Y. Xue *et al.*, “Microstructure and Properties of Monolayer Ta and Multilayer Ta/Ti/Zr/Ta Coatings Deposited on Biomedical Ti-6Al-4V Alloy by Magnetron Sputtering,” *Coatings*, vol. 13, no. 7, pp. 1234, 2023.
- [117] K. A. Prosolov, N. A. Luginin, L. S. Litvinova *et al.*, “Antibacterial and biocompatible Zn and Cu containing CaP magnetron coatings for MgCa alloy functionalization,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 25, pp. 2177-2203, 2023.
- [118] S. S. Nisar, S. Arun, N. K. Toan *et al.*, “Formation of Ca, P, and Zn-doped ZrO₂/TiO₂ coating layer via plasma electrolytic oxidation and magnetic sputtering: Improving surface characteristics and biocompatibility of Ti-6Al-4V alloy,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 31, pp. 1282-1303, 2024.
- [119] S. Rabadzhiyska, D. Dechev, N. Ivanov *et al.*, “Wear and Corrosion Resistance of ZrN Coatings Deposited on Ti6Al4V Alloy for Biomedical Applications,” *Coatings*, vol. 14, no. 11, pp. 1434, 2024.

Chapitre II

Matériaux

Et

Méthodes expérimentales

INTRODUCTION

Les prothèses orthopédiques (Prothèse totale de la hanche PTH et prothèse du PG) sont fabriquées à base des alliages métalliques le plus souvent en alliages de titane, tel que TA6V ou (Ti-6Al4V), l'alliage Cr-Mo (CrMoCo), l'acier inoxydable austénitique (AISI316L), les métaux purs...en association avec d'autres matériaux tels que des céramiques (Al_2O_3) et des polymères (UHMWPE).

Dans cette thèse, des dépôts en céramique à base de titane ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Les échantillons ont été ensuite analysés par les méthodes de caractérisation classiques. Le but étant d'obtenir des biomatériaux capables de résister aux exigences requises pour des prothèses orthopédiques.

Lors de la synthèse des échantillons, deux (02) types de substrats ont été utilisés : un substrat en acier inoxydable (SS316L) destiné aux essais mécaniques et un substrat en silicium de haute pureté (Si_{100}) pour les analyses physico-chimiques, électrochimiques et les tests biologiques.

Les substrats en acier inoxydable SS316L sont destinés pour les tests d'usure et les propriétés mécaniques tels que la nanoindentation et le scratch test. L'acier inoxydable austénitique a pour composition chimique (% teneur massique) : C ~ 0,02, Cr ~ 17-18, Ni : 12-14, Mo ~ 2-3, Si : $\leq 1,0$, Mn ≤ 2 , (S+ P) $\leq 0,08$, N $\leq 0,1$ et le reste Fe.

La limite d'élasticité est de 170-220 MPa et la résistance à la traction est de 480-680 MPa.

L'intérêt de l'acier dans ce domaine réside dans ses excellentes propriétés mécaniques. Ils sont largement utilisés en chirurgie orthopédique.

Trois types d'analyses ont été utilisés à savoir des analyses tribologiques, des analyses électrochimiques et des analyses biologiques. Des analyses microstructurales ont également été utilisés tels que la microscopie optique et électronique, la microscopie à force atomique, la diffraction des rayons X, la mesure de la tension superficielle.

Dans cette partie, les méthodes expérimentales adoptées pour caractériser les matériaux élaborés seront exposés en rappelant brièvement la théorie c'est-à-dire en indiquant le principe physique de base de la méthode ensuite le dispositif expérimental sera présenté.

II-1 SYNTHÈSE DES BIOMATÉRIAUX EN FILMS MINCES PAR VOIE PVD

II-1.1 Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

La pulvérisation cathodique magnétron est une des techniques de dépôt de couches minces par voie physique à partir d'une phase vapeur (Physical Vapor Deposition PVD). Il existe plusieurs types de méthodes de production de dépôt PVD (revêtements) sous vide. Ceux-ci peuvent être classés en deux principaux groupes : (a) ceux impliquant une technique d'évaporation thermique, où le matériau est chauffé sous vide jusqu'à ce que sa pression de vapeur soit supérieure à la pression de l'air ambiant et (b) ceux impliquant une pulvérisation ionique, où les ions ayant une haute énergie frappent un solide (cible) et lui arrache des atomes (cluster) de la surface. Les techniques de pulvérisation ioniques comprennent la pulvérisation par diode, la pulvérisation par faisceau d'ions et la pulvérisation par magnétron.

La pulvérisation cathodique magnétron, celle qui a été utilisée, est une technique à haut débit. Elle permet de déposer des métaux, des alliages et des composés céramiques sur une large gamme de matériaux avec des épaisseurs de dépôt entre 5µm et quelques dizaines de microns. La méthode présente plusieurs avantages importants par rapport aux autres techniques de revêtement sous vide et cela a conduit au développement d'un certain nombre d'applications commerciales allant de la fabrication de microélectroniques à des revêtements décoratifs.

Principe de base

Le principe se base sur un procédé qui utilise des molécules d'un gaz ionisé pour vaporiser (pulvériser) des molécules du matériau cible dans un plasma créé par un champ électrique. Le plasma froid ainsi créé se compose d'électrons (e^-), d'ions positif (Ar^+), de photons et de neutres (Ar) dans un état fondamental ou excité

Pour réussir un revêtement par pulvérisation, un certain nombre de critères doivent être remplis (i) les ions doivent avoir une énergie suffisante qui les dirigera vers la surface cible et permettre l'éjection (arrachement) des atomes du matériau (figure II-1) (ii) les atomes éjectés doivent pouvoir se déplacer librement vers le substrat (objet à revêtir). C'est pourquoi un vide poussé est nécessaire pour ce type de revêtement.

Les faibles pressions vont pouvoir (a) maintenir des énergies ioniques élevées et (b) pour éviter trop de collisions atome-gaz après éjection depuis la cible. La distance parcourue par les espèces sans collision avec les atomes des gaz est désignée par le MFP (mean free path) ou libre parcours moyen.

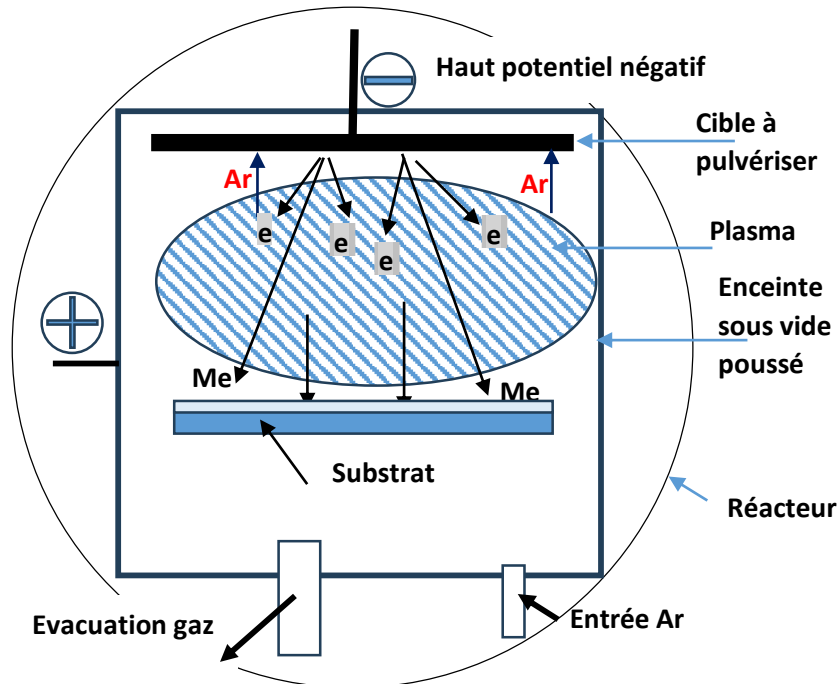


Figure II-1 : Schéma simplifié du principe de la pulvérisation : le plasma est créé par application d'une DDP entre la cible et l'enceinte du réacteur. Le substrat chargé (+) attire le plasma chargé (-), qui se condense sur la surface du substrat, formant un film mince de la source neutre.

Les sources magnétron

Un magnétron (Figure II-2) est un dispositif qui transforme l'énergie cinétique des électrons en énergie électromagnétique, sous forme de micro-onde. Il utilise le principe de l'application d'un champ magnétique spécialement formé à une cible de pulvérisation diode. Le principe est le suivant : la surface de la cathode est immergée dans un champ magnétique qui crée des pièges à électrons de sorte que les courants dérivés ($E \times B$) se referment sur eux-mêmes.

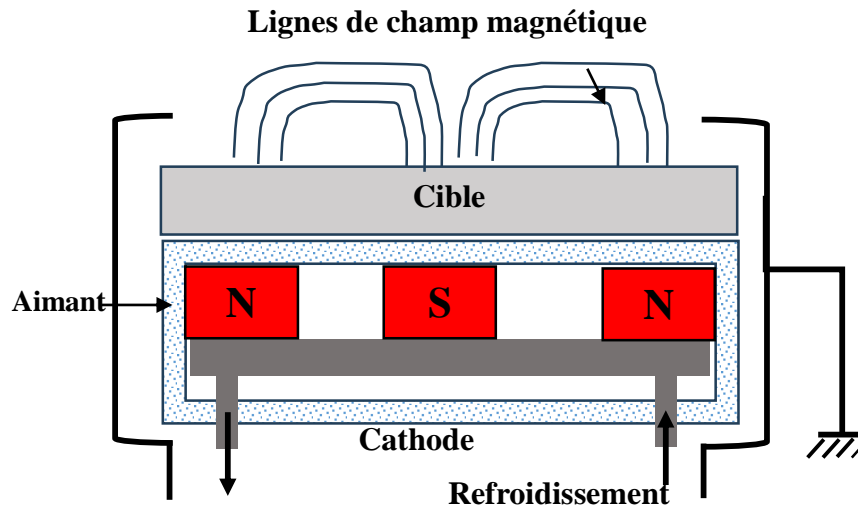


Figure II-2 : Schéma simplifié d'une cathode magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron DC et RF

On distingue 02 types de pulvérisation cathodique : le procédé DC (Direct Courant) ou bien de pulvérisation à « magnétron par courant continu », utilisé dans cas les plus simples (dépôt de matériaux métalliques, et le procédé RF (Magnétron Par Radiofréquence), utilisé dans le cas où des énergies très importantes sont nécessaires.

En mode DC, la cible conduit directement l'électricité et est sujette à des pertes en chaleur ($R.I^2$). Elle peut fonctionner jusqu'à des courants d'environ 70 Wcm^2 en moyenne sur la cible. Pour les magnétrons circulaires de 100mm, les alimentations sont capables de fournir jusqu'à 5 kW DC au plasma [1]. Cela peut produire des taux de dépôt sur des substrats statiques de plusieurs micromètres par minute, ce qui le rend très approprié pour les processus à taux de production élevé. La puissance requise dépend de la taille de la cible, de sorte que les grands magnétrons peuvent consommer jusqu'à 50 kW [1]. Les magnétrons « DC » ne fonctionneront pas si une cible isolante est utilisée, car aucun courant ne peut la traverser. La solution à ce problème consiste à utiliser un courant alternatif à haute fréquence.

Le mode RF a été développé pour permettre la pulvérisation de matériaux diélectriques. elle présente le double avantage de pulvériser également des métaux. Lorsque la puissance RF est appliquée à une cible, elle doit être couplée capacitivement de manière à ce qu'un potentiel de gaine DC puisse se développer à la surface de la cible. À la fréquence élevée généralement utilisée pour la pulvérisation RF (13,56 MHz), les ions et les électrons ont des mobilités très différentes dans le champ fluctuant. Cela signifie qu'ils se déplacent physiquement sur des distances différentes au cours de chaque demi-cycle.

La mise en place d'un générateur radiofréquence provoque une baisse de la vitesse de dépôt en comparaison avec un générateur DC.

Elaboration de films en condition réactive

La synthèse de revêtements céramiques (oxydes, carbures, nitrures, etc.), peut être réalisée par la pulvérisation d'une cible métallique avec apport d'un gaz qui va réagir avec les atomes pulvérisés et synthétiser à la surface du substrat le composé désiré, c'est la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Ce dernier mode de travail est plus couramment utilisé en raison de la possibilité d'obtenir des vitesses de dépôt accrues. Ce mode de travail peut entraîner des phénomènes d'instabilité électrique et d'instabilité du régime de pulvérisation qui ont été largement étudiés dans la littérature. Parmi les gaz réactifs les plus utilisés on peut citer : Azote (N_2), Oxygène (O_2), Acétylène (C_2H_2), Hydrogène sulfuré (H_2S), Dioxyde de carbone (CO_2).

II-1.2 Description du dispositif expérimental

1) Le système de pulvérisation cathodique magnétron RF

Dans ce travail, des films minces de nitrure de titane (TiN) et de dioxyde de titane (TiO_2) de 1,5 à 2,0 μm d'épaisseur ont été élaborés par pulvérisation réactive magnétron radiofréquence (RF), en utilisant un système SNTTEK / Korea

Le système se compose de trois parties : le système de pompe, le boîtier à vide et l'armoire de commande (figure II-3). L'enceinte sous vide est un réacteur cylindrique d'un volume de 90 litres.



*Figure II-3 : Système de dépôts industriel SNTTEK/korea
(Centre MiNT-SRC Malaisie)*

Le kit de pompage à vide : Les trois principaux systèmes de pompage à vide sont : les pompes mécaniques, les pompes de transfert de quantité de mouvement et les pompes de piégeage.

Chaque type de pompes a son propre rôle pour guidé toute particule ou molécule et l'empêcher de retourner dans la chambre de dépôt. Les fonctions de travail de chaque pompe sont expliquées dans le tableau II.1.

Tableaux II-1. Les pompes à vide

Type	Zone de travail	Utilisation	Avantage	Désavantage
Pompe mécanique Pompe rotative à palettes	Atmosphère $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar		pompe de refoulement	Bruyante et faible zone de travail
Pompe à impulsion : Pompe turbo moléculaire	De $1,3 \cdot 10^{-3}$ à $1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar		vide élevée	Besoin de $1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar (vide moyen) avant de commencer à travailler
Pompe de piégeage : Pompe ionique	De $1,3 \cdot 10^{-6}$ à $1,3 \cdot 10^{-9}$ mbar		ultra vide	Besoin d'aide de pompe rotative et turbo avant le travail

Une pression ultravide à l'intérieur de la chambre est créée suite à la combinaison de trois types de pompes simultanément.

Les cibles métalliques, de 50 mm de diamètre, alimentées par des générateurs de courant continu pulsé, sont montées sur deux magnétrons distants de 120 mm. Il est possible de modifier leur inclinaison avec un angle de $\pm 15^\circ$ par rapport à la normale de la surface du bâti. La distance entre chaque cible et le porte-échantillon (DC-S) peut être modifiée indépendamment. Un générateur radiofréquence (13,56 MHz) est utilisé pour polariser le porte-échantillon lors des phases de décapage et de dépôt. Le porte-échantillon rotatif, chauffant par effet radiatif, est placé en vis-à-vis des cathodes. Les gaz sont introduits à l'aide de débitmètres massiques et la pression totale de travail est mesurée à l'aide d'une jauge absolue *MKS Baratron*. Les paramètres de dépôt tels que la pression résiduelle ($9,3 \cdot 10^{-6}$ mbar), la pression travail ($6,6 \cdot 10^{-3}$ mbar), la distance cible-substrat (12 cm) et la puissance RF (200 W) ont été maintenues constantes pour tous les échantillons.

Ces paramètres ont été choisis suite à des résultats antérieurs obtenus dans le cadre de ce travail et à la base d'expérience acquise par les techniciens du laboratoire [2].

2) Protocole de nettoyage des substrats et les conditions d'élaboration

a) Les revêtements monocouches en TiN et en TiO₂ (TiN, TiO₂ (10% O₂) et TiO₂ (20% O₂))

Une cible de Ti de haute pureté (99,95 %) est pulvérisée sous une tension de polarisation de 600 V et déposée sur 02 types de substrats : substrat en silicium monocristallin Si (100) d'une épaisseur $e=370 \mu\text{m} \pm 20\mu\text{m}$ conçu pour les caractérisations physicochimiques et microstructurales, des substrats en verre amorphe, destinés aux tests de biocompatibilité. Avant le processus de pulvérisation, les substrats seront nettoyés *ex-situ* par ultrasons pendant 10 minutes, successivement dans de l'acétone pure (99,5%) et de l'eau distillée ce qui permet d'éliminer toutes les impuretés organiques ou bien solides, puis séchés à l'air.

Ensuite, les substrats sont gravés à l'argon de haute pureté (99,99 %) sous $3 \cdot 10^3$ mb.

La figure II-4 montre un schéma de la conception des échantillons étudiés. Tout d'abord, une sous couche de Ti pur a été déposée comme couche d'adhésion afin améliorer l'adhésion (l'accrochage) entre le revêtement et le substrat pendant 27 min dans du gaz Ar pur (99,95 %). Ensuite, des couches de TiN ou TiO₂ seront déposées pendant 180 min dans un gaz réactif (O₂ ou N₂). Au cours du processus de dépôt des revêtements TiO₂, deux rapports O₂/Ar ont été utilisés, à savoir 0,11 et 0,25 pour les échantillons TiO₂ (10% O₂) et TiO₂ (20% O₂) respectivement. Le rapport N₂/Ar pour TiN était de 0,43.

Le tableau II-2 résume les principaux paramètres utilisés dans cette étude

Tableaux II-2. Principaux paramètres d'élaboration de revêtements monocouches

Dépôts		Flux de gaz (sccm)			Temps (min)
		Ar	N ₂	O ₂	
TiN	Ti	100	-	-	27
	TiN	70	30	-	180
TiO ₂ (10% O ₂)	Ti	100	-	-	27
	TiO ₂	90	-	10	180
TiO ₂ (20% O ₂)	Ti	100	-	-	27
	TiO ₂	80	-	20	180

Ensuite, des monocouches en TiN et en TiO₂ ont été déposées séparément.

L'échantillon «TiN» est constitué d'un substrat + couche d'accrochage en Ti ultra pur et ensuite on dépose la couche extérieure en TiN. Les échantillons «TiO₂ (10% O₂)» et «TiO₂ (20% O₂)» sont constitués d'un substrat + Ti/TiO₂. Deux pressions partielles d'O₂ sont utilisées : rapport O₂/Ar = 0,11 et rapport O₂/Ar = 0,25 lors de l'élaboration des échantillons «TiO₂ (20% O₂)» et «TiO₂ (20% O₂)» respectivement.

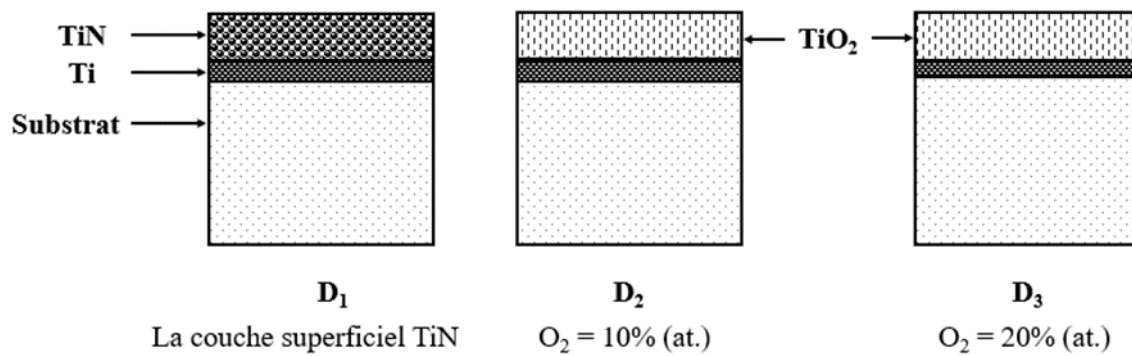


Figure II-4 : Schéma des monocouches étudiées

b) Les revêtements en TiN en monocouches et en bicouches (P₁ et P₂)

Dans ce travail, nous avons fait varier à chaque fois les flux des gaz entrants. Les autres paramètres ont été maintenus fixes : la pression résiduelle : 2.10^{-7} mbar, la pression de travail : 5.10^{-3} mbar, la polarisation du substrat : -350 V, la distance entre la cible et le substrat : 120 mm. Nous avons gardé les mêmes conditions optimales suite aux résultats obtenus dans le cadre de nos travaux antérieurs.

Les revêtements de TiN (monocouche) et de TiN (bicouche) désignés par P₁, et P₂ respectivement ont été réalisés sur les substrats suivants :

- Substrats en silicium monocristallin (100) : ces échantillons feront l'objet de caractérisations biologique et quelques essais de corrosion (10 mm × 10 mm × 0.38 mm, Ra = 1 nm) ;
- Substrats en acier inoxydable de type (SS 316L) : ces échantillons feront l'objet de caractérisations tribologiques (Ø = 20 mm × 5 mm, Ra = 165 ± 5 nm).

Ces substrats ont été nettoyés aux ultrasons ex-situ pendant 10 min dans de l'acétone et de l'eau distillée successivement. Les échantillons de revêtement déposés sur des substrats en Si ont été coupés longitudinalement avec une pointe de diamant avant l'observation MEB de la section transversale.

La figure II-5 présente l'architecture des dépôts. La conception consiste en une sous-couche de métal de Ti pur pour tous les échantillons afin d'assurer un bon accrochage (adhésion) entre le substrat et le film. Ensuite, une couche (Ti / TiN) a été réalisée en contrôlant le flux d'azote réactif (pureté : 99,999%). L'échantillon « TiN » est composé d'un substrat + une couche de TiN ; ce qui signifie une couche de Ti/TiN. Ensuite, le flux d'azote a été arrêté et l'oxygène (pureté : 99,995%) a été introduit dans la chambre. Le procédé a été conduit avec un débit

gazeux continu (mélange Ar + O₂) assuré par un régulateur de débit massique MKS pendant 720 s.

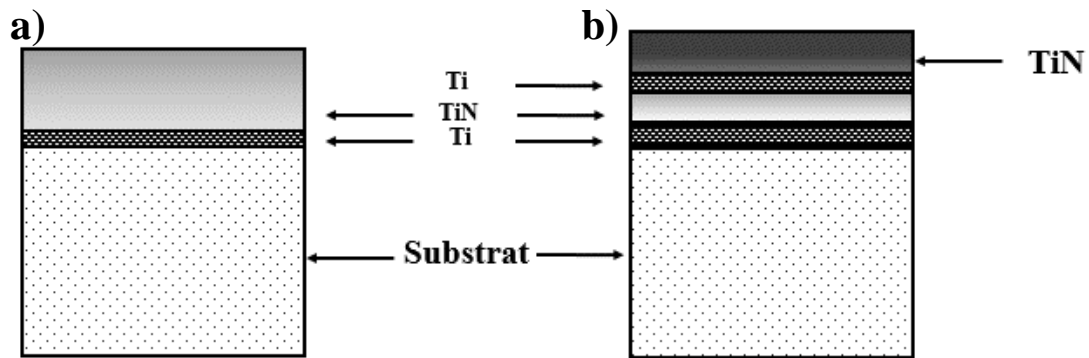


Figure II-5 : Schéma de la structure des dépôts a) TiN, b) TiN bicouche élaborés

II-2. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATION

II-2.1 Caractérisations microstructurales et physico-chimiques

1) La Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique de caractérisation est basée sur les interactions électron/matière. Lorsque le faisceau d'électrons est accéléré sous haute tension, il atteint la surface de l'échantillon. En conséquence, l'échantillon émet un certain rayonnement spécifique. En fonction de la sélection des espèces détectées, différents modes d'imagerie peuvent être générés (Figure II-6).

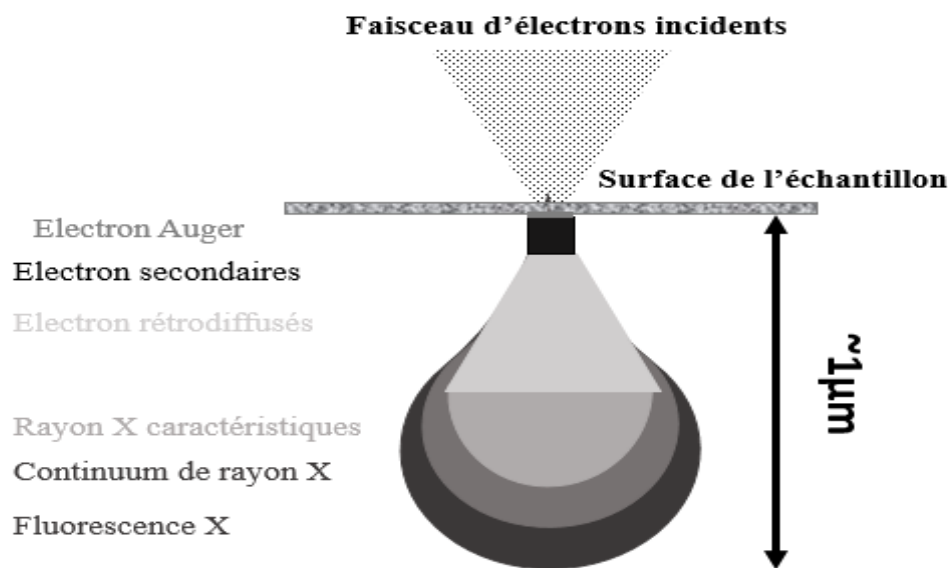
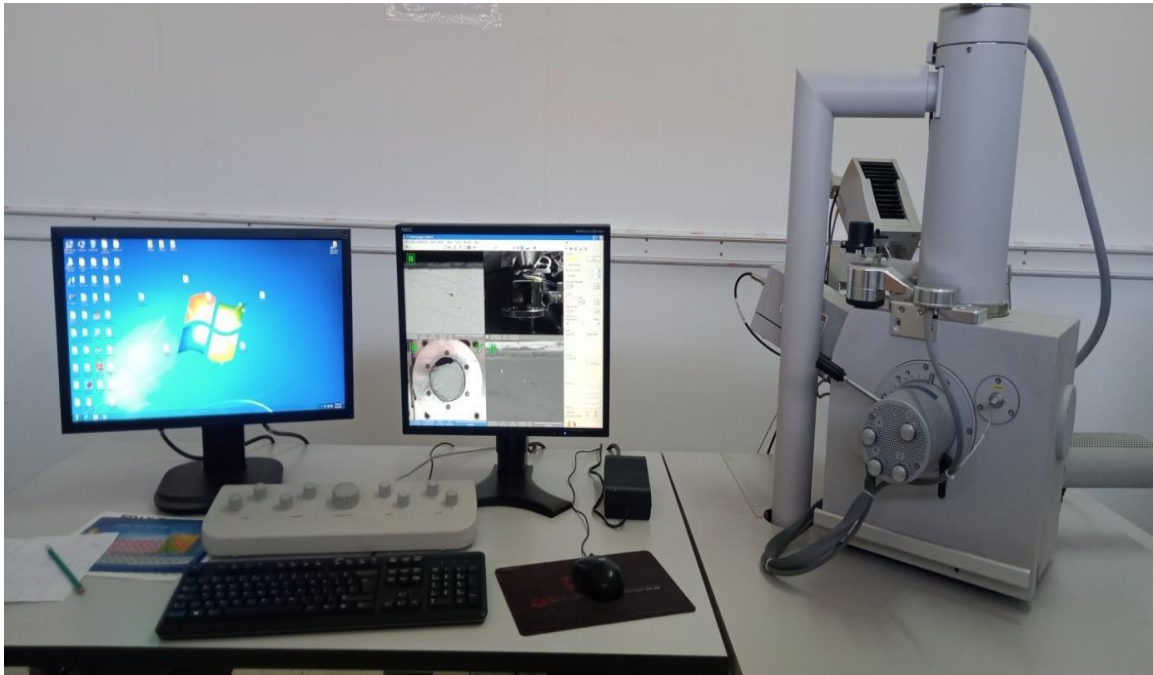


Figure II-6 : Schématisation de l'interaction électrons/matière [3]

Les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés représentent généralement la majorité des espèces émises. Les électrons secondaires sont des substances de faible énergie produites par l'interaction entre des faisceaux d'électrons primaires et des nuages d'électrons atomiques. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons ayant une énergie plus élevée. Les électrons primaires sont produits par rétrodiffusion lorsqu'ils sont très proches du noyau.

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus recommandée pour observer la microstructure des matériaux solides tels que les films minces et mesurer son épaisseur. Le MEB (Figure II-7) nécessite un fonctionnement sous un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. Le grossissement varie de 10 à 100 000 fois. Cela permet l'observation virtuelle d'images de surface de tous les matériaux avec une grande profondeur de champ.



*Figure II-7 : Le microscope électronique à balayage QUANTA 250
(Ecole ENSMM de Annaba).*

2) La Microscopie à Force Atomique (AFM)

Formation de l'image

Pour obtenir des informations détaillées sur les propriétés de surface, la technique de microscopie à force atomique (AFM) a été réalisée à l'aide d'un système parc XE 100/Korea.

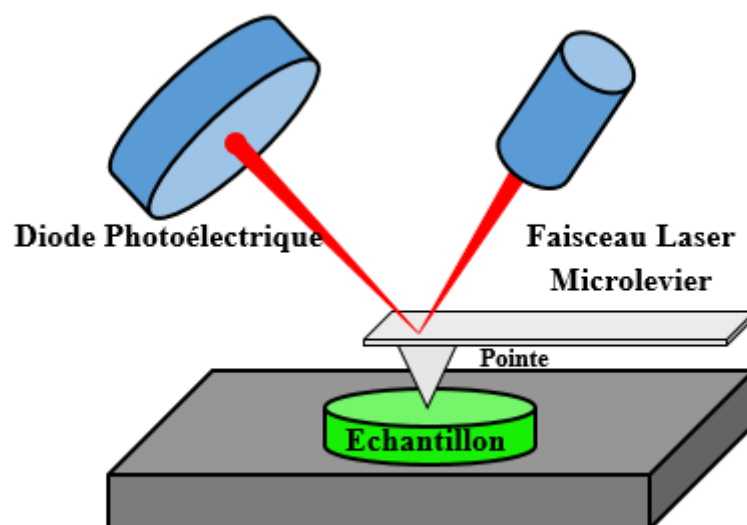


Figure II-8 : Illustration de principe du Microscope à Force Atomique [4]

La technologie AFM est basée sur des interactions attractives/répulsives entre les atomes de la surface de l'échantillon et les atomes de la pointe de l'AFM. Le diagramme schématisé est présenté à la Figure II-8. Il permet une cartographie tridimensionnelle des matériaux à l'échelle nanométrique.

Cette technologie permet d'analyser des zones latérales allant de quelques nanomètres à quelques micromètres et de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. La microscopie à force atomique comporte trois modes principaux :

- Contact
- Non contact
- Mode contact intermittent « ou mode tapotement ».

Rugosité nanométrique Ra et $Rq(nm)$

La rugosité des matériaux est une caractéristique de la topographie de surface nanométrique ou micrométrique. La figure III.9 montre schématiquement la rugosité de surface et les variables qui la déterminent.

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad Rq = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$$

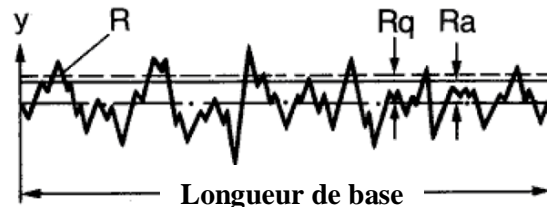


Figure II-9 : La rugosité Ra , Rq d'une surface

La rugosité arithmétique (Ra) représente la valeur absolue moyenne des écarts de la hauteur du profil par rapport à la ligne moyenne enregistrée. Autrement dit, la rugosité Ra (nm) est la moyenne d'une série de mesures individuelles de la surface des sommets et des creux. Ici, $Z(x)$ (nm) représente la fonction de profil de hauteur et la longueur de l'échantillon considéré (nm) [5].

Rq (ou RMS) est la moyenne quadratique de la rugosité, $Z(x)$ (nm) représente toujours le profil de hauteur de l'échantillon considéré et l (nm) représente la longueur [5]. Ra et Rq (ou $R(r.m.s)$) représentent tous deux la rugosité de surface, mais ces deux rugosités sont calculées de différentes manières. Ra est calculé comme la valeur moyenne de rugosité de pic et de vallée,

la rugosité microscopique moyenne de pic et de vallée, et R_q est calculé comme la moyenne quadratique de la rugosité de pic et de vallée. Par conséquent, un pic ou une anomalie légèrement plus large dans la texture microscopique a un effet plus important sur la moyenne quadratique R_q (sensibilité de mesure accrue) que sur la moyenne arithmétique R_a . Par conséquent, nous ajoutons la moyenne quadratique R_q pour augmenter la précision.

3) Diffraction des rayons X (DRX)

Principe

Cette technique permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon. Ceci est basé sur l'interaction RX/matière. Lorsque les rayons X bombardent un matériau, ils émettent en fait des ondes de même phase et longueur d'onde dans toutes les directions. Seuls les plans du réseau parallèles à la surface de l'échantillon sont diffractés (Figure II.10).

Les différentes réflexions (ou raies hkl) suivent la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$

où d_{hkl} est la distance réticulaire des plans de type (hkl) , λ - la longueur d'onde du rayonnement X incident, θ - l'angle de diffraction et n est l'ordre de la réflexion dans le groupe des plans parallèles hkl .

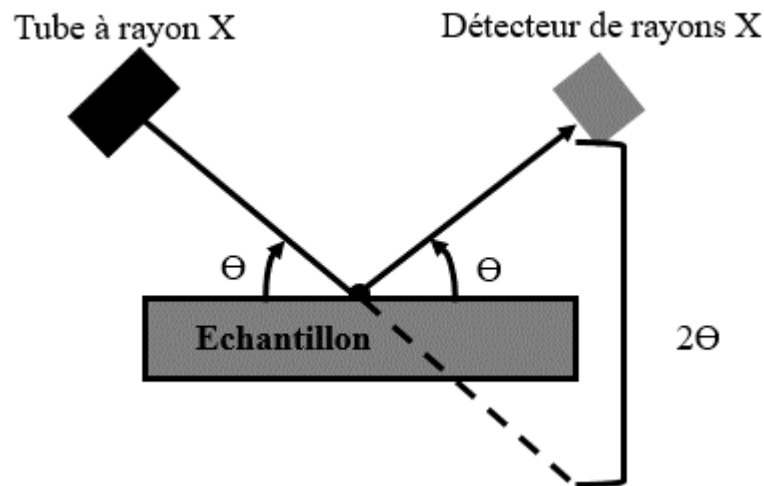


Figure II-10 : Principe simplifié de la diffraction des rayons X (montage θ - 2θ)

(La diffraction tient compte de la différence de marche entre 2 rayons X issues d'une même origine)

Le dispositif expérimental

La structure cristalline du dépôt est déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Le dispositif utilisé dans la configuration Bragg-Brentano θ - 2θ est un diffractomètre INEL avec un détecteur CPS 120 incurvé avec une anticathode au cobalt. Un diagramme schématique est

présenté à la Figure II-11. La longueur d'onde du rayonnement est $\lambda = 0,178897$ nm, la tension de fonctionnement est $U = 25$ kV et l'intensité $I = 25$ mA. L'angle d'incidence du faisceau incident est de 5° . Les pics de diffraction sont déterminés à l'aide de la base de données *ICDD Sheets* (International Center of Diffraction Data).



Figure II-11 Diffractomètre à rayons X (DRX) PanAnalytical (Laboratoire PIC : Responsable de MiNT-SR (Malaisie)).

II-2.2 Caractérisation des propriétés électrochimiques- Résistance à la corrosion

1) Les méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution
Le potentiel libre :

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel en circuit ouvert, c'est le potentiel pris par une électrode au contact d'une solution d'électrolyte, si l'électrolyte est constitué par l'ion métallique, c'est un potentiel d'équilibre donné par la loi de *Nernst*. Si l'électrolyte ne contient pas l'ion du métal c'est un potentiel mixte, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion passivation, ... en plus elle permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire.

La courbe de polarisation (courbe de Tafel) :

Les courbes intensité-potentiel stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, $I = f(E)$, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (à étudier) et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode.

Un potentiostat est une source de courant qui au moyen d'un amplificateur, maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égal à la valeur désirée par l'opérateur.

La densité de courant i est égale au courant mesuré I , divisé par la surface A de l'électrode de travail : $i = I/A$ Figure II-12

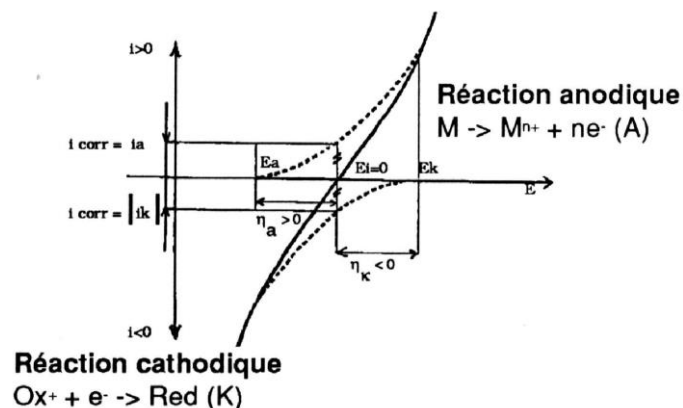


Figure II-12 : Courbe de polarisation

Le tracé de la courbe de polarisation

En réalité, la corrosion provient du couplage électrique de deux électrodes réversibles et est constituée par deux réactions électrochimiques couplées correspondant à l'oxydation du métal à l'anode et la réduction de l'oxydant présent dans la solution. La courbe obtenue est appelée courbe de polarisation et résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant (Figure II-13).

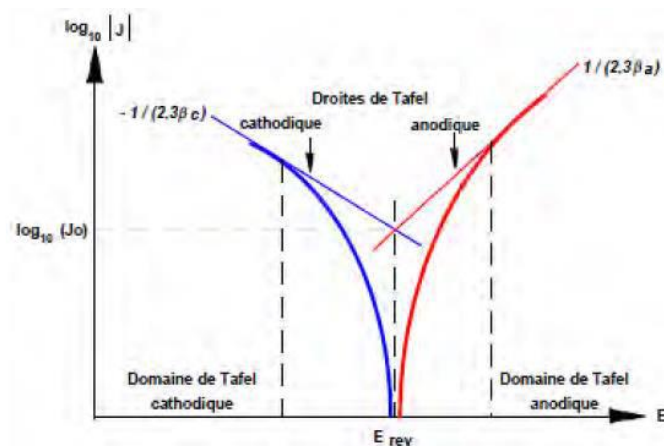


Figure II-13: Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log)[6].

Elle permet de connaître la valeur de la densité de courant de corrosion I_{corr} et du potentiel de corrosion E_{corr} qui est défini comme le potentiel au repos (ou réversible) de l'électrode mixte lorsque le circuit est fermé. Contrairement au potentiel à circuit ouvert qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique dont la valeur dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions anodiques et cathodiques présentes [7].

Pour le tracé de la courbe de polarisation, on peut imposer soit le potentiel (polarisation potentiostatique) pour obtenir une courbe $I=f(E)$ soit le courant (polarisation galvanométrique) qui donne la fonction $E=f(I)$. La première méthode est la plus utilisée. La détermination se fait à l'aide d'un potentiostat.

Cette méthode permet une détermination précise des paramètres cinétiques du processus de corrosion : potentiel de corrosion (E_{corr}), vitesse de corrosion instantanée (I_{corr}), pente de Tafel, résistance de polarisation (R_p) et courant limité par diffusion. Il permet des mesures rapides et est relativement simple à mettre en œuvre.

2) Méthodes non-stationnaires (transitoires)

Les techniques transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique analytique puissante qui permet de séparer les contributions de divers phénomènes chimiques et électrochimiques se produisant aux interfaces. Cette méthode est basée sur la mesure de la réponse d'une électrode à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel électrique en fonction de la fréquence. Une telle modulation peut se superposer au potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une autre méthode consiste à moduler le courant et à mesurer le potentiel. L'analyse des réactions du système conduit à l'analyse des étapes de base impliquées dans l'ensemble du processus électrochimique.

L'impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z)$$

Il en découle deux types de trace, le diagramme de *Nyquist* et le diagramme de *Bode*.

La technique d'impédance électrochimique permet entre autres de déterminer la valeur de la résistance de l'électrolyte.

En effet, la réponse d'une électrode en contact avec un électrolyte est souvent représentée par un circuit simplifié ou circuit de *Randles* dont un exemple est représenté sur la Figure II-14) :

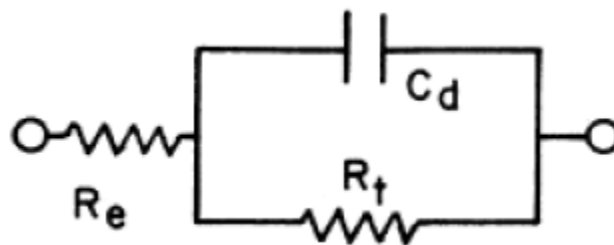


Figure II-14 : Exemple de Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique (Circuit de Randles).

Le circuit de *Randles* est constitué de la résistance électrolytique R_e en série avec la combinaison parallèle d'une capacité de double couche C_d (décrite par le modèle de *Gouy-Chapman-Stern*) et de la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion R_t qui peut être assimilée à la résistance de polarisation R_p .

L'impédance est alors donnée par l'équation :

$$Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega C_d R_p}$$

Le diagramme de *Nyquist* qui en découle est représenté sur la Figure II-15 :

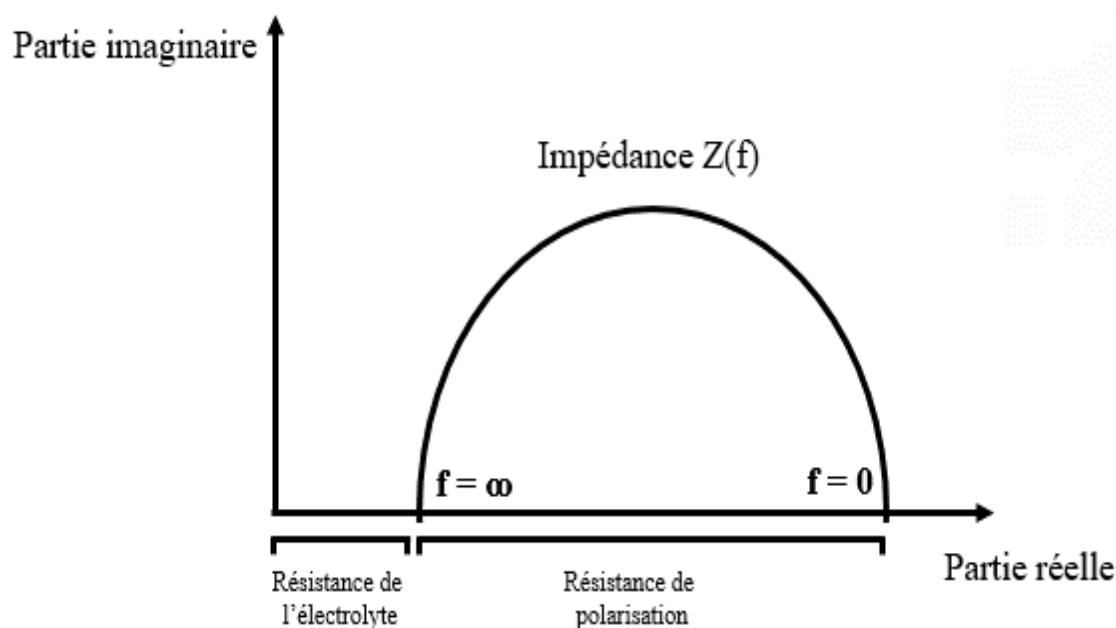


Figure II-15 : Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un Système électrochimiques (f : fréquence)

Grâce à cette technique, les taux de corrosion peuvent être mesurés avec précision même lorsque le métal est recouvert d'une couche protectrice. Il permet également l'évaluation des taux d'inhibition, la caractérisation de différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûres, etc.) et l'étude des mécanismes réactionnels aux interfaces.

3. Description du dispositif expérimentale

Les travaux ont été réalisés sur deux (02) stations de corrosion figure II-16

- Un Potentiostat/Galvanostat de marque *Gamry 600+*,
- Un Potentiostat/Galvanostat de marque *Biologic SP-150*

Deux méthodes électrochimiques classiques ont été utilisées pour étudier le phénomène de corrosion.

Méthodes stationnaires (régime permanent : courbe de polarisation potentiodynamique)

Méthode non stationnaires (transitoire : spectroscopie d'impédance électrochimique)

Une cellule conventionnelle à trois électrodes a été utilisée pour tous les tests électrochimiques effectués.

- Fil-électrode de platine comme électrode auxiliaire,
- Électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence,

- Électrodes de travail : Ce sont les dépôts produits. La surface active testée de l'électrode de travail est maintenue à $\sim 0,5 \pm 0,02 \text{ cm}^2$.

L'ensemble est représenté sur la figure II-16 Potentiostat/galvanostat de type interface *Gamry 600+* pour la première série des échantillons (TiN, TiO₂ (10%, 20%)) et *Biologic SP-150* pour la deuxième série des échantillons (TiN, TiN (bicouche)), piloté par ordinateur. Les résultats expérimentaux sont enregistrés à l'aide du logiciel de mesure *GAMRY FRAMEWORK* et *EC-Lab FRAMEWORK*. Les mesures ont été effectuées dans une solution physiologique (*Plasma sanguin frais* et solution de *Hank*) dans un environnement ventilé à une température de 37 ± 1 °C. Le volume d'électrolyte dans la cellule est de 100 ml (Figure II-16c).

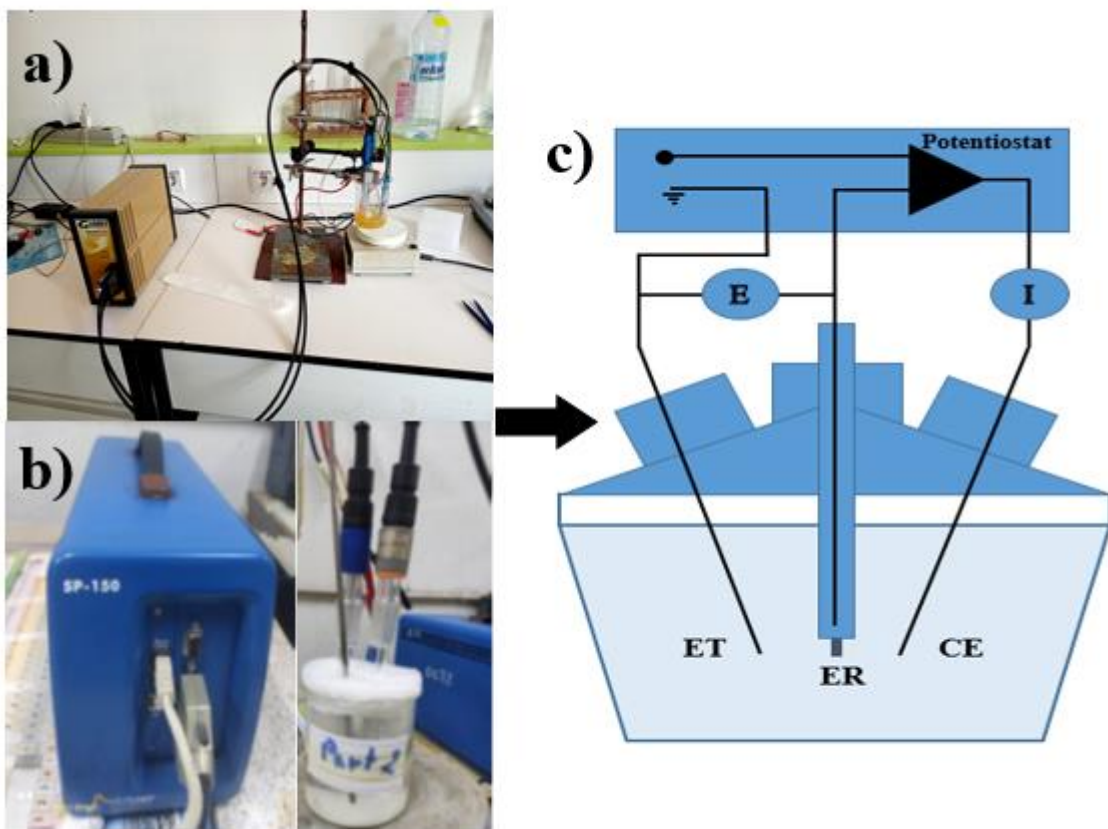


Figure II-16 : a) *Potentiostat/Galvanostat Gamry 600+*, b) *Potentiostat/Galvanostat Biologic SP-150*, (c). Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode

II-2.3 Caractérisations mécaniques, analyses tribologiques

1. La tribologie définition & principe

La tribologie est la science qui étudie les phénomènes qui se produisent lorsque deux systèmes de matériaux entrent en contact, qu'ils soient au repos ou en mouvement relatif. Elle implique de multiples disciplines scientifiques telles que la mécanique des solides, la mécanique des fluides, les matériaux, la physique ou encore la chimie.

Une définition plus précise de la tribologie est "l'étude de l'interaction entre les surfaces Solides en mouvement relatif.

Le comportement tribologique n'est pas une propriété intrinsèque du matériau, mais dépend plutôt des propriétés mécaniques et structurales des deux matériaux en contact d'autre part le terme tribologie a été inventé par Peter Jost 1 en 1966, du mot grec "*tribos*" signifie frottement. C'est donc de la tribologie. Son but est réunissant toute la science du frottement sous un même terme : Contact des surfaces ; Usure ; Friction ; Lubrifiant.

L'usure survient lorsque les surfaces en contact subissent des dommages à cause d'un frottement souvent intense qui s'oppose au mouvement de l'une par rapport à l'autre. L'usure par frottement est un processus d'usure spécial qui se produit au niveau de la zone de contact entre deux matériaux sous charge et soumis à un mouvement relatif infime dû aux vibrations ou à une autre force.

Tests d'usure par frottement

L'usure par frottement est similaire à l'usure adhésive dans la mesure où la microsoudure se produit sur les surfaces de contact

Le frottement peut prendre différentes formes, notamment

- Le frottement mécanique qui s'exprime par une force tangentielle opposée au déplacement,
- Le frottement géométrique qui entraîne une perte de dimension des pièces
- Le frottement énergétique qui provoque une diminution de la puissance et du rendement

En fait, les matériaux s'usent lorsqu'ils sont exposés à des cycles de frottement avec des côtés opposés. Parallèlement, la courbe du coefficient de frottement spécifiée par le logiciel fournit des informations précises sur les variations au cours de l'essai, permettant ainsi d'identifier les différentes étapes de l'essai. Nous exploitons donc le taux d'usure et le volume des deux antagonistes en parallèle à l'aide d'un profilomètre optique.

La tribométrie est l'ensemble de technologies qui permettent de mesurer le comportement tribologique d'un système en frottement. Par rapport aux mesures de la résistance mécanique de matériaux qui dépend de la cohésion de ses composants, la mesure du comportement

tribologique est nettement plus complexe à cause de la nature de ce comportement qui n'est pas une propriété intrinsèque, mais une réponse d'un système.

En particulier, nous mesurons le coefficient de frottement, « COF » ou « μ », et la durée de vie du lubrifiant entre l'échantillon et l'antagoniste (billes ou goupilles) en simulant différentes conditions de frottement. Il est équipé d'un détecteur de force tangentielle (FT) placé dans le plan de l'axe du porte-bille (ou de la goupille) tout en reconnaissant la force normale appliquée (FN) sélectionnée par l'utilisateur. La formule de calcul du coefficient de frottement μ est l'expression relationnelle suivante :

$$\mu = F_T / F_N$$

Description du dispositif expérimentale

Un tribomètre rotatif continu de type pin-on-disc, de tupe *TriboX*, *CSM Instrument*, a été utilisé pour la caractérisation tribologique des revêtements monocouches de TiN, TiN_{Bicouche}

La géométrie de tests pion-disque est présentée dans la figure II-15. Durant les tests, les disques étaient complètement émergés dans la solution de *Plasma sanguin frais*. Les conditions des tests d'usure sont présentées dans le tableau II-4.

Tableau II-4. Paramètres d'usure utilisés pour les essais avec une bille en céramique (Al₂O₃)

Paramètres	Valeurs
La charge appliquée (N)	2
La distance (m)	50
La vitesse (cm/s)	2
Rayon d'usure (mm)	4
Environnement	Plasma sanguin frais
Température (C°)	25° ± 2

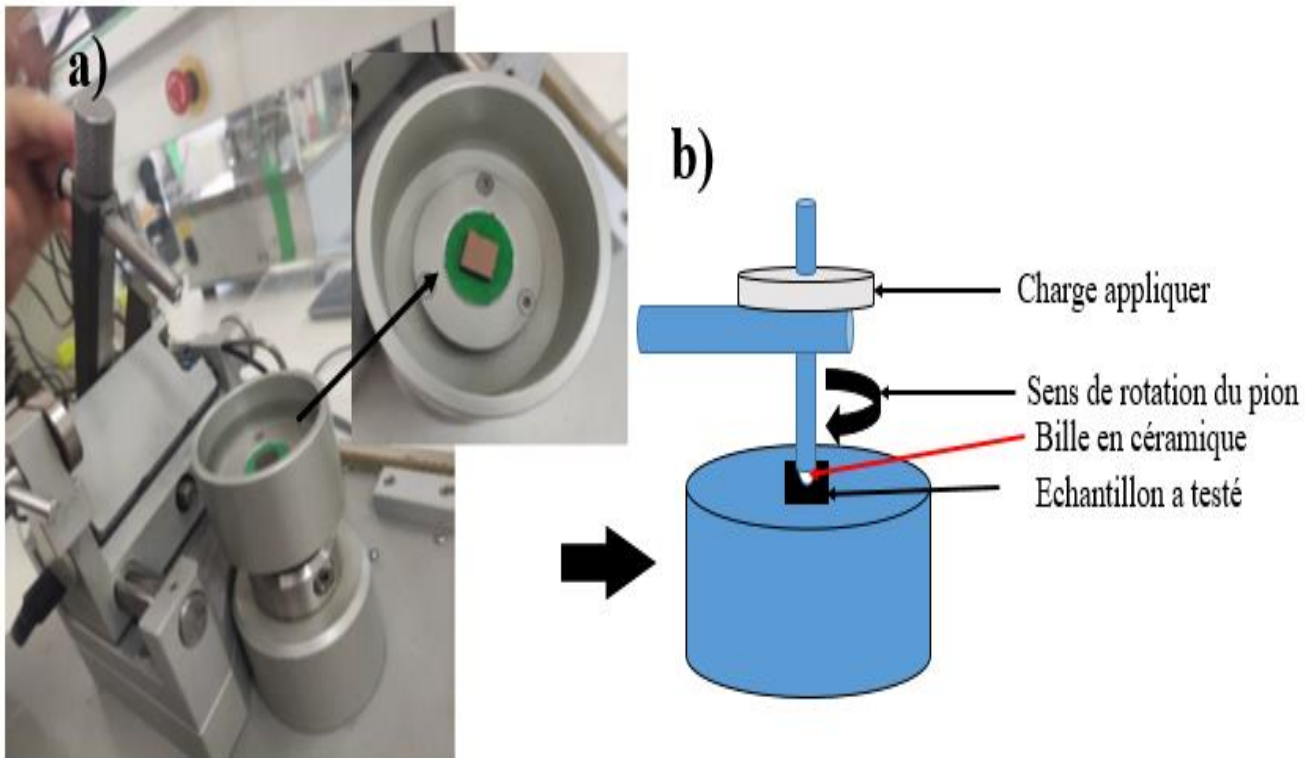


Figure II-17 : Schéma représentatif de l'essai de frottement avec un tribomètre rotatif type pion-disc (ENSTI)

Le taux d'usure spécifique est obtenu par un test de profilométrie 3D la formule classique suivante ;

$$W_s = \frac{V}{NL}$$

Où : W_s est le taux d'usure spécifique,

V est le volume d'usure (mm^3),

N est la force normale appliquée

(N) et L est la distance d'usure (m).

L'estimation du taux d'usure W_s était automatiquement obtenue par un logiciel [2] en utilisant le profilomètre optique *CYBER THECNOLOGIE CT100*. Les morphologies de surfaces des disques ont été examinées par microscope électronique à balayage MEB



Figure II-17 : Le profilomètre optique CYBER TECHNOLOGIE CT100 (ENSTI).

2. La nanoindentation

Le dispositif expérimental

La dureté (H) et Le module de *young* E des films minces élaborés ont été mesurés à l'aide d'un Nano-indenteur (XP MTS) au MSMP du campus arts et métiers de Lille. Ce dernier est équipé d'une pointe *Berkovich* (pointe en diamant d'une forme pyramidale ayant une base triangulaire avec un demi-angle au sommet).



Figure II-18 : Nano-indenteur MTS XP : (Arts et Métiers ParisTech Lille).

Principe de fonctionnement :

La figure II-18 montre un diagramme schématisé du dispositif de nanoindentation. La pointe du puits repose sur un poteau soutenu par un ressort qui contient un capteur piézoélectrique.

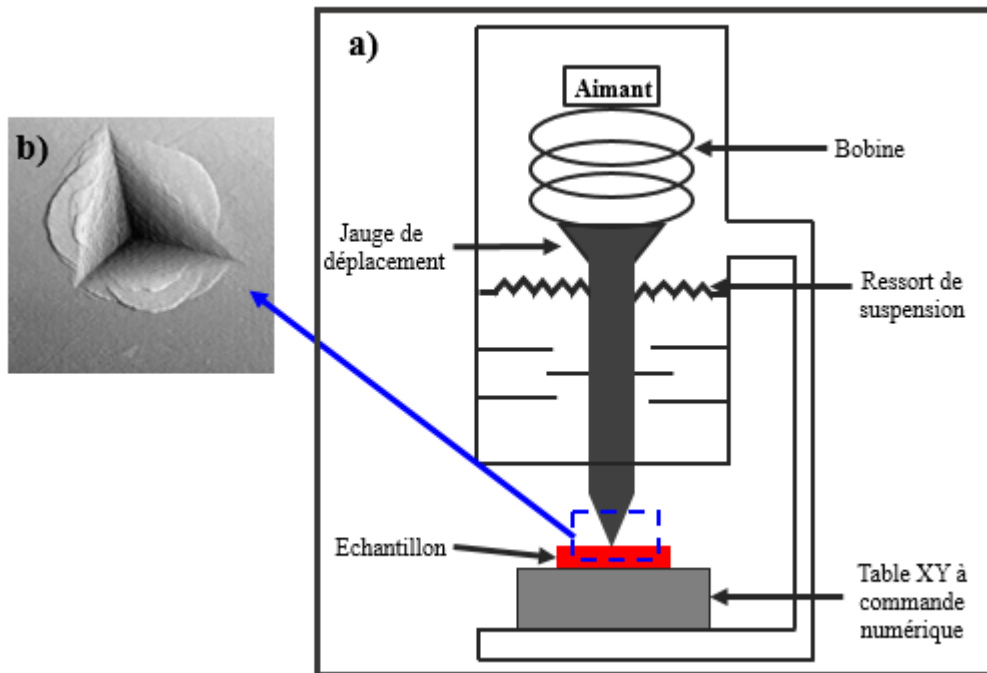


Figure II-19 a) Schéma du système de nano-indentation, b) empreinte d'indenteur Berkovich.

Conservant le principe traditionnel de pénétration, les tests de nanoindentation consistent à presser une pointe (généralement en diamant) sur la surface d'un échantillon destinée à ne pas se déformer et pouvant présenter diverses formes géométriques.

Les formes de pénétrateur les plus courantes pour les tests de nanoindentation sont les pointes *Berkovich* et *Vickers*. Cependant, la puce *Berkovich* présente l'avantage de n'avoir que trois bords, ce qui permet un très petit rayon de courbure.

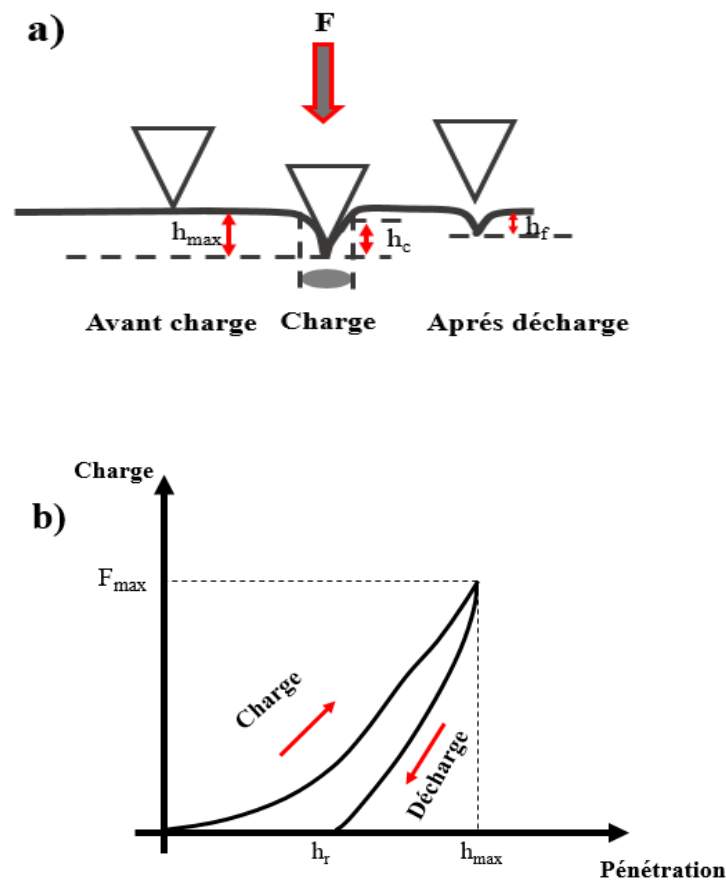


Figure III-20 : a) Représentation schématique de la section d'une indentation, b) Courbe d'indentation typique.

La résolution attendue d'un tel dispositif est théoriquement de quelques nanonewtons, mais la précision réelle est de l'ordre du micronewton. Le déplacement vertical est mesuré à l'aide d'un capteur de déplacement capacitif constitué de trois plaques parallèles exposées à un champ électrique. La résolution théorique est de quelques micromètres, mais dans des conditions de test optimales, une précision pratique d'environ 0,1 nanomètre est atteinte [8].

La machine est couplée au logiciel *TestWorks4* qui intègre de nombreuses fonctions (nanoindenteur d'ions, nanoscratch, profilomètre). Les méthodes spécifiques à la nanoindentation calculent le module élastique et la dureté sur la base de l'analyse *d'Oliver et Farr*. Cependant, puisque vous avez accès à toutes les données brutes, vous pouvez intégrer et représenter graphiquement vos propres équations (courbe correspondante). Les données brutes sont obtenues soit sous forme de chargement en fonction du déplacement (profondeur d'indentation) pendant le cycle de chargement (chargement et déchargement), soit de module élastique et de dureté en fonction du déplacement.

II.4 ANALYSES BIOLOGIQUES

II-4.1 Les milieux simulés des fluides corporels

Pour réaliser toutes les expériences citées précédemment, on était obligé de préparer les milieux d'études similaire un milieu physiologique (SBF : Simulated Body Fluid) ou le matériau se trouve en contact presque avec les mêmes composants du milieu du corps humain.

Deux solutions sont utilisées pendant notre étude : Solution de *Hank* et *Le Plasma sanguin frais* ; La solution de *Hank* a été préparée au niveau du laboratoire de ENSMM et *le Plasma sanguin* a été livré par le staff du laboratoire centrale d'analyse au niveau d'établissement Hospitalier El-Bouni

La composition chimique de chaque une est mentionnée sur les tableaux suivants :

Tableau II-5. Composition chimique de solution de Hank :

Elément	NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	MgCl ₂ -6H ₂ O	MgSO ₄ -7H ₂ O	Na ₂ -HPO ₄	KH ₂ PO ₄	Glucose-2H ₂ O
Masse (g/l)	8.0	0.40	0.14	0.35	0.60	0.06	0.06	0.06	1.0

Tableau II-6. Composition chimique du Plasma sanguin frais [9] :

Elements	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻	Ca/P	PH	Buffer
Masse (mM)	142.0	5.0	2.5	1.5	103.0	27.0	1.0	0.5	2.5	7.4	-

4.2 Mesure de la tension superficielle (mouillabilité)

La mouillabilité de la surface inclut le caractère hydrophile ou hydrophobe. Joue un rôle important dans le comportement des biomatériaux contre l'adhésion cellulaire. Cette propriété est mesurée en déposant un solvant calibré sur la surface de l'échantillon. Grâce à une caméra placée perpendiculairement à cette surface, l'angle de contact de la gouttelette est mesuré.

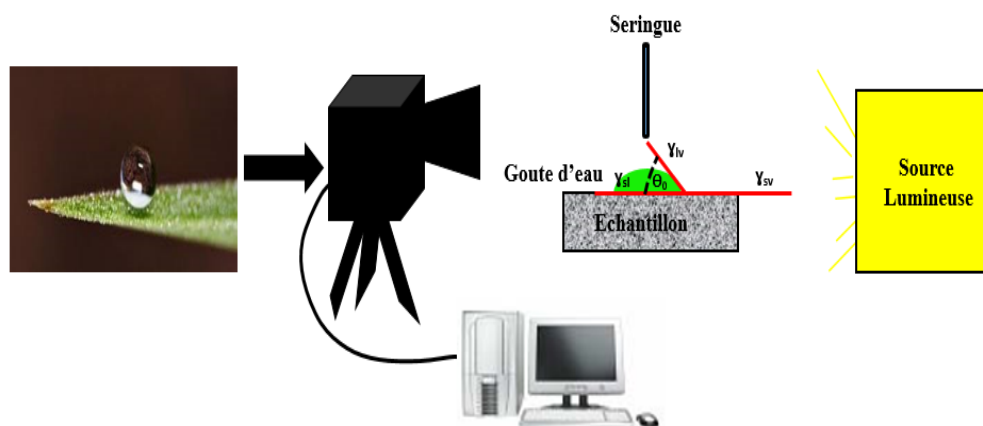


Figure II-21 : Principe de la mesure d'un angle de contact sur une surface

L'énergie d'une surface est calculée en appliquant la loi *Young-Dupré* d'après la mesure de l'angle de contact :

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \Theta_0 = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

γ_{lv} , la tension inter-faciale liquide-vapeur

γ_{sv} , la tension inter-faciale solide-vapeur

γ_{sl} , la tension inter-faciale solide-liquide

Θ_0 , l'angle de contact

La détermination de l'angle de contact par le test de mouillabilité peut nous conduire à déduire le comportement hydrophile ou hydrophobe de la surface d'échantillon. La plage d'angles est de 0° à 180°. Si l'angle est inférieur à 20°, la surface est hautement hydrophile ; si l'angle est supérieur à 120°, la surface est considérée comme hydrophobe. Dans cette étude, de l'eau pure a été utilisée comme solvant.

II-4.3 Biocompatibilité

L'utilisation de matériaux dans le domaine biomédical doit s'effectuer dans un cadre normatif. Avant qu'un matériau puisse être utilisé dans ce domaine, il doit d'abord subir des tests de biocompatibilité. Le but de cette étude est de réaliser ces tests pour valider l'utilisation de ces dépôts dans les implants orthopédiques. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour confirmer la biocompatibilité des surfaces développées.

3.1 Bioactivité

La bioactivité est la capacité d'un matériau à provoquer une réaction biologique spécifique à une interface. Cela indique une liaison stable entre le matériau et le tissu hôte. Cela dépend directement des propriétés physico-chimiques de la surface. Les propriétés bioactives sont évaluées par la capacité à former une couche d'apatite cristallisée (phosphore et calcium) à la surface de l'échantillon issu d'une solution des fluides humains simulés à travers des réactions de surface. Cette couche permet à l'implant de se fixer à l'os vivant.

Dans cette étude, les échantillons ont été immergés dans 20 ml de solution de *Hank* à 37 °C pendant 21 jours pour la première série d'échantillon (TiN et TiO₂) et 28jrs pour la deuxième série d'échantillon (TiN et TiN bicouche) et remplacés périodiquement. La température était assurée par un agitateur thermique. Les échantillons ont ensuite été séchés dans une étuve à 100 °C pendant 1 h pour éliminer toute forme d'humidité. Nous les avons ensuite analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) pour

observer la formation d'une couche de phosphate calcique *in vitro* présente à la surface des dépôts.

Pour la deuxième série d'échantillon TiN et TiN_{bicouche} un test de spectroscopie d'impédance électrochimique est effectué chaque semaine pour voir le rôle de la couche formée sur l'échantillon pendant l'immersion dans la solution de *Hank*.

3.2 Bio adhésion bactérienne

L'attachement et le développement bactériens sur les surfaces des implants sont représentés par la formation de biofilm. Ce dernier présente une structure hétérogène constituée d'une population bactérienne fixée en surface, entourée d'une matrice extracellulaire. Ces bactéries peuvent résister à la réponse immunitaire de l'hôte et sont beaucoup plus résistantes aux antibiotiques et aux désinfectants que les cellules bactériennes en suspension dans l'air. Les biofilms provoquent des infections chroniques et conduisent au rejet des implants

Dans cette étude, nous avons testé l'adhésion de deux bactéries pathogènes : *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*. Les échantillons ont été stérilisés à un autoclave à 100 ° C pendant 60 min. Cette étape vise à éliminer toutes formes de bactéries. Pendant ce temps, une suspension bactérienne appelée solution mère a été préparée dans une solution nutritive appelée BGT (bouillon de glucose tamponné). Les échantillons ont ensuite été immergés dans la suspension dans des boîtes de Pétri afin de maintenir la même concentration pour tous les échantillons. Le tout a été placé dans une étuve à 37°C pour une période d'incubation de 24 heures pour permettre aux bactéries de se développer.

Le lendemain, les échantillons ont été retirés de la boîte à Pétri et rincés doucement avec du sérum salé stérile pour éliminer toutes les bactéries n'adhérant pas aux échantillons. Les échantillons ont ensuite été placés séparément dans des tubes à essai. Ces tubes ont été mélangés à l'aide d'un vortex pendant 60s. Cette étape permet d'éliminer les bactéries attachées à la surface de l'échantillon.

Après une série de dilutions, chaque suspension correspondant à un échantillon a été prélevée et inoculée (ensemencée) dans des boîtes de Pétri contenant de la gélose nutritive. Ces boîtes ont été placées dans une étuve à 37°C pendant 24 heures. Le calcul se fait en UFC/cm², soit la densité de bactéries fixées à la surface de l'échantillon.

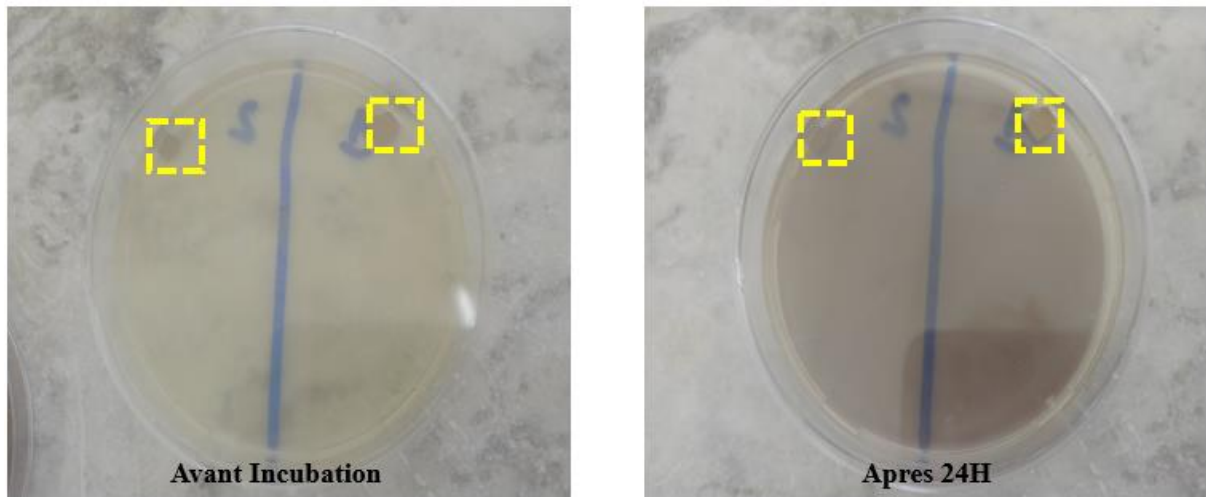


Figure II-22 : Image représentatif des échantillons immergés dans une solution de BGT+Bactéries avant et après incubation de 24h à $T= 37^{\circ}\text{C}$

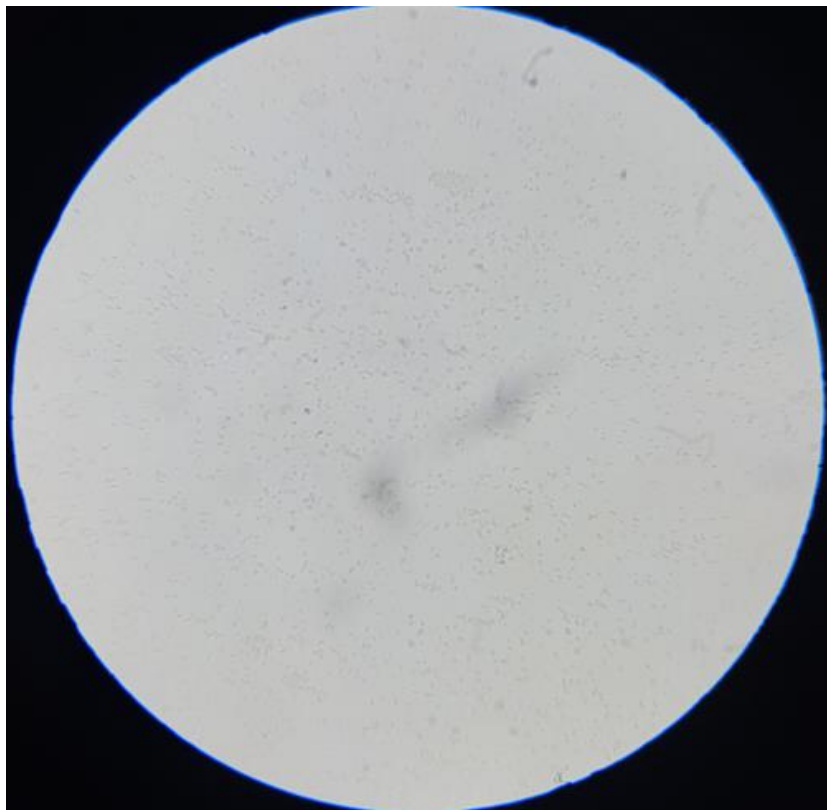


Figure II-23 : Une image prise par un microscope optique d'une suspension de la solution BGT+Bactéries après l'incubation avec les échantillons

CONCLUSION

L'élaboration des dépôts en couches minces, destinée pour des applications orthopédiques a pour but d'améliorer des performances spécifiques des surfaces de biomatériaux. Les plus essentielles sont la résistance à la corrosion et à l'usure par frottement, la résilience ou la rigidité, la biocompatibilité et l'anti-adhésion bactérienne.

L'élaboration des échantillons par le procédé PVD est actuellement la plus utilisée car elle présente beaucoup d'avantages tel que le respect de l'environnement, la haute productivité, un rapport qualité/prix relativement bas et surtout la possibilité de réaliser toutes les combinaisons désirées entre les métaux (et les alliages) de même que l'utilisation d'un gaz réactif permet l'obtention de plusieurs qualités de céramiques oxydes, carbures... Cependant, dans la synthèse de biomatériaux, cette méthode donne une faible adhérence (substrat/dépôt) à cause des interfaces qui représentent le « maillon faible » de la structure de l'implant.

Nous avons passé en revue toutes les techniques utilisées dans notre travail, aussi bien des analyses mécaniques microstructurales physico-chimiques et biologiques.

Les tests et les analyses ont été réalisés conjointement à un protocole de recherche établie selon une étude bibliographique préalable portant sur la caractérisation des biomatériaux en couches minces pour des applications en orthopédie

Deux types de méthodes seront adoptées

Les méthodes destructives : Tests de corrosion potentiodynamiques, tests d'usure par frottement, tests d'adhérence substrat/dépôt (scratch tests)

Les méthodes non destructives : Les analyses microstructurales et physico-chimiques (microscopie optique, électronique, AFM et DRX), mouillabilité et biologiques.

Pour cela nous avons utilisé plusieurs supports (substrat) tel que les aciers inoxydables, le verre amorphe et le silicium sous forme de « galettes minces » à orientation spécifique Si (100)

Cela a été possible grâce à la collaboration avec divers laboratoires : en Algérie (Ecole nationale supérieure des mines et de la métallurgie Annaba), laboratoire de génie de surface (LIS) laboratoire de fonderie (LF) et le laboratoire central d'analyse médical (*Etablissement Hospitalier Spécialiser El Bouni Annaba*), en France (*LaboMap, Arts et Métiers ParisTech Cluny ; MSMP, Arts et Métiers ParisTech Lille*), en Turquie (Département de mécanique, *Université technique Yildiz, Istanbul*) en Malaisie (Centre De Recherche *Shamsudin (MiNT-SRC)*), Université Tun Hussein.

Références

- [1] S. Swann, "Magnetron sputtering," *Physics in technology*, vol. 19, no. 2, pp. 67, 1988.
- [2] R. A. M. Ali, "Deposition and Characterisation of TiO₂ Layer Using Magnetron Sputtering Deposition Technique," Universiti Tun Hussein Onn Malaysia, 2013.
- [3] K. Aouadi, "Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif," Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM; École polytechnique de ..., 2017.
- [4] C. E. RAMOUL, "Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron de couches minces en vue de leur utilisation comme biomatériaux. Caractérisation à l'usure et à la corrosion," Université Badji Mokhtar de Annaba.
- [5] Wyko Surface profilers technical reference manual, version 2.2.2. Veeco metrology Group (1999) 2-6.

- [6] M. Faustin, "Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)," Antilles-Guyane, 2013.
- [7] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*: EPFL Press, 2003.
- [8] S. Olesiak, «MTS Nano-indenter XP: reference guide and operating procedures,» MTS System corporation, 2005

- [9] N. Koju, P. Sikder, Y. Ren *et al.*, "Biomimetic coating technology for orthopedic implants," *Current opinion in chemical engineering*, vol. 15, pp. 49-55, 2017.

Chapitre III

*Développement de dépôts en couche minces par
pulvérisation magnétron pour des implants
biomédicaux - Analyse comparée des performances
électrochimiques, de la bio activité, et de l'efficacité
antibactérienne*

Introduction

Dans cette partie nous présentons les résultats des analyses effectuées sur des revêtements biomatériaux à base de Titane, synthétisés sous forme de monocouches. Dans tout ce qui suit ils seront désignés par TiN, TiO₂ (10% O₂) et TiO₂ (20% O₂).

Les revêtements céramiques à base de Ti, ont prouvé leur efficacité et leurs performances en matière de protection des substrats contre l'usure et la corrosion. Ils sont classés comme des matériaux ayant un rapport qualité/prix acceptable et garantissent une assez longue durée de vie des implants permanents et des implants de soutien.

Ce chapitre sera consacré à une analyse comparative des performances électrochimiques entre les céramiques de type oxydes et les céramiques de type nitrures de Ti. Il s'agit de vérifier des conclusions obtenues au préalable par notre équipe dans des travaux antérieurs.

Dans cette nouvelle approche, nous chercherons à établir également une corrélation entre d'un côté les propriétés d'usage tels que : la résistance mécanique, étant donné que l'implant sera destiné à supporter des charges importantes (exemple le poids corporel c'est le cas des prothèses totales de la hanche et également du genou) contribution ; la résistance à l'usure avec l'objectif de zéro émission de débris étant donné le risque élevé d'inflammation et de rejet ; la résistance à la corrosion avec le but de zéro émission de métaux et d'un autre coté les propriétés liées à la surface qui permettront de meilleurs performances biologiques tel que : une résistance élevée à l'adhésion bactérienne à l'implant (donc résistance à la prolifération de cellules indésirables) et en même permettre au tissus osseux, cartilagineux...de s'accrocher à l'implant (et donc prolifération de cellules désirables).

Dans cette partie sera prise en considération uniquement une catégorie d'échantillons dont les résultats ont été publiés. Le protocole des tests et des analyses a été détaillé dans le chapitre précédent.

III-1 Analyses microstructurales des revêtements élaborés

Les analyses microstructurales obtenues sur les dépôts en couches minces, par voie physique ont été réalisées selon deux techniques différentes : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy).

La diffraction des rayons (XRD), permet en plus d'identifier les phases microstructurales qui se sont formées au cours du processus d'élaboration.

III-1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III-1 (a, b, c) montre des micrographies électroniques illustrant la morphologie de surface des dépôts, ainsi que le spectre obtenu par la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX ou EDS en anglais). Les images MEB indiquent une microstructure de croissance colonnaire caractérisée par des dômes. Chaque dôme représente la partie supérieure de la colonne de croissance. Les microstructures révèlent également des défauts de croissance tels que des micropores et des macro-particules appelés « gouttelettes » (Droplets en anglais). Les mêmes caractéristiques microstructurales ont été observés à la surface de tous les échantillons en TiN et en TiO₂. Le spectre EDX indique les éléments Ti, et O confirmant la réussite du dépôt TiO₂. L'élément Si provient du substrat en silicium.

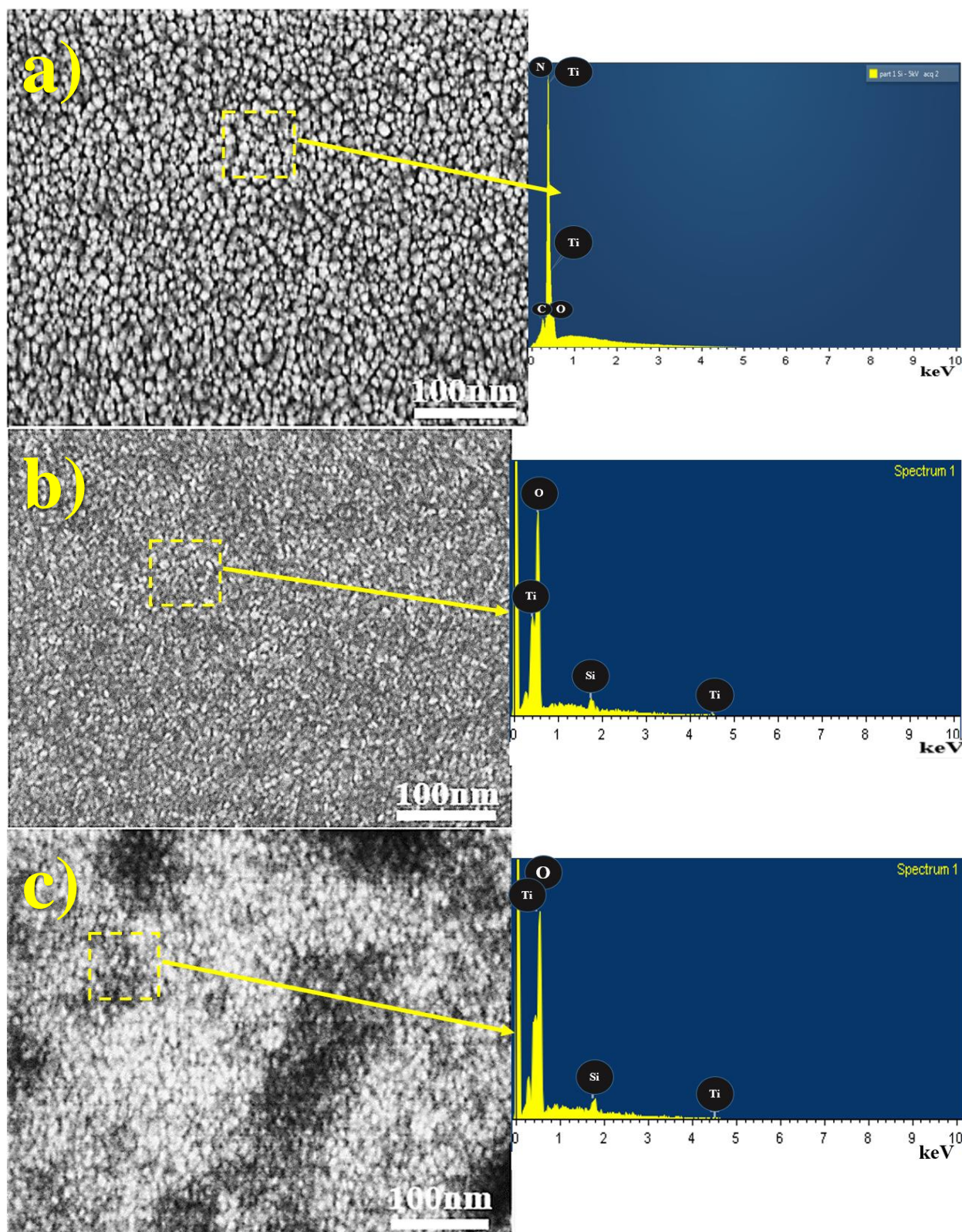


Figure III-1. Aspect microstructural des surfaces des dépôts analysés par microscopie MEB :
(a) TiN ; (b) TiO₂ (10% O₂) et (c) TiO₂ (20% O₂)

Un exemple de l'apparence de la structure colonnaire (ou en piliers) est illustré dans les figures III-2.a), 2b) et 2c) qui représente les coupe transversale de chacun des dépôts élaborés.

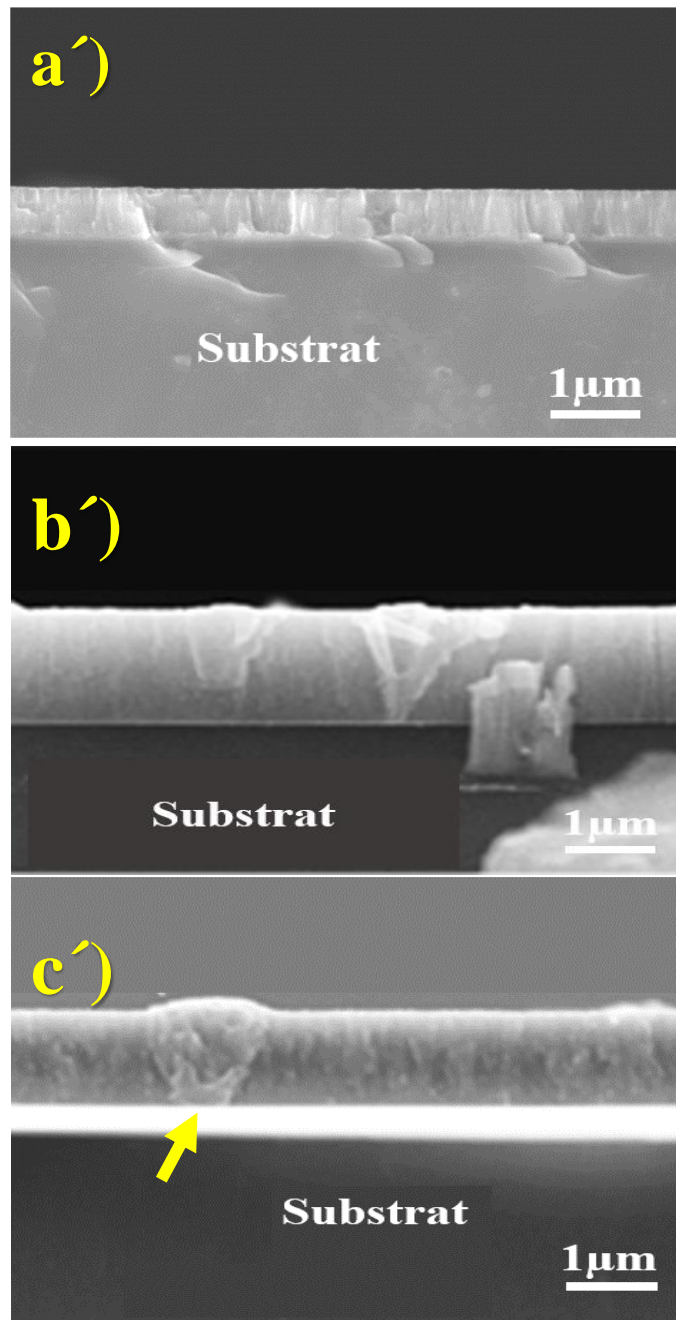


Figure III.2. Image MEB de la microstructure observée en coupe transversale du dépôt TiN et TiO₂ (10% O₂ et 20% O₂)

III-1.2 Analyse microstructurale par microscopie à force atomique (AFM)

La technique d'analyse microstructurale permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés de surface. La technique de microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) a été réalisée à l'aide de l'appareillage *Park System XE 100*/Corée. Lors de l'analyse AFM, la distance entre le cantilever et la surface du substrat est très proche, environ

10 nm, sans contact (mode sans contact). La lèvre en porte-à-faux oscille avec une fréquence de balayage spécifique de 1,5 Hz sur toute la zone de balayage de l'échantillon (1 μm^2).

L'échantillon est scanné ligne par ligne et acquisition se fait par simulation et permet d'obtenir la topographie de la surface.

L'analyse AFM permet également de mesurer la rugosité superficielle à l'échelle nanométrique. Dans cette étude, la rugosité a été caractérisée par la rugosité moyenne arithmétique (Ra) et la rugosité quadratique moyenne (Rq). Les résultats obtenus à partir du traitement des données statistiques à l'aide du logiciel *Gwyddion*, sont présentés dans le tableau III-1.

Tableau III-1. Résultats de mesure par AFM de la rugosité Rq et Ra

Dépôt	Rugosité (nm)	
	Ra	Rq
TiN	6,199	7,741
TiO2 (10% O ₂)	2,623	3,281
TiO2 (20% O ₂)	2,053	3,831

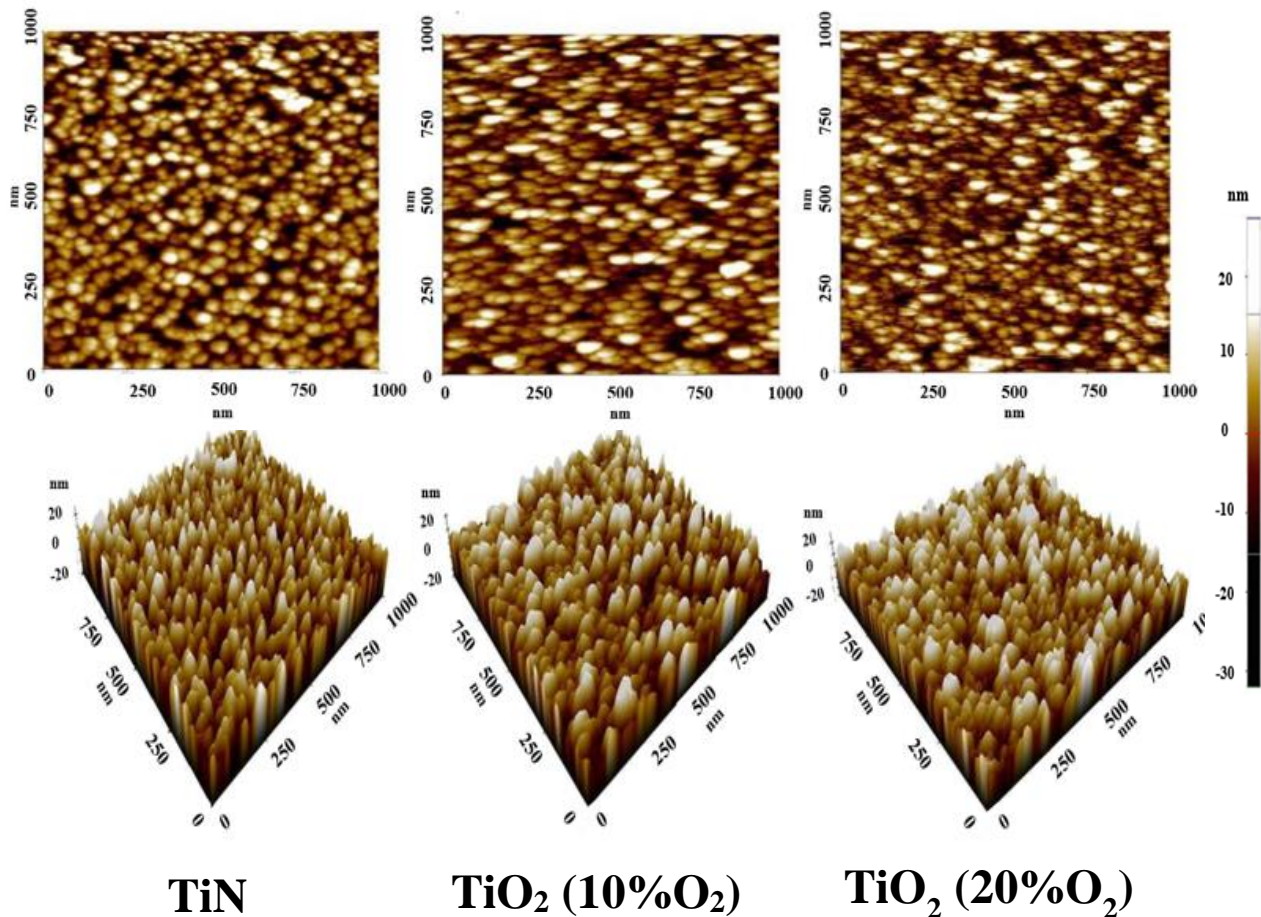


Figure III-3. Images AFM en 2D et en 3D obtenues sur les surfaces analysées : (a) TiN ; (b) TiO₂ (10%) et (c) TiO₂ (20%)

Les images AFM montrent clairement que les revêtements analysés présentent une microstructure colonnaire caractérisée par les dômes semi-sphériques. Il apparaît clairement que le dépôt TiN présente la rugosité la plus élevée, tandis que le TiO₂ (20% O₂) a la plus petite rugosité.

III-1.3 Analyse microstructurale par diffraction des rayons X (XRD)

Pour définir les structures des dépôts élaborés, des analyses de diffraction des Rayons X ont été réalisées en utilisant la configuration conventionnelle de Bragg-Brentano (Θ - 2Θ). Les diffractogrammes de rayons X obtenus sont présentés sur la figure III-4. L'échantillon TiN indique la présence de la phase cristalline Ti et de la phase TiN, selon les cartes ICDD standard (Centre international de données de diffraction) N 01-089-3726 et 00. -031-1403, respectivement.

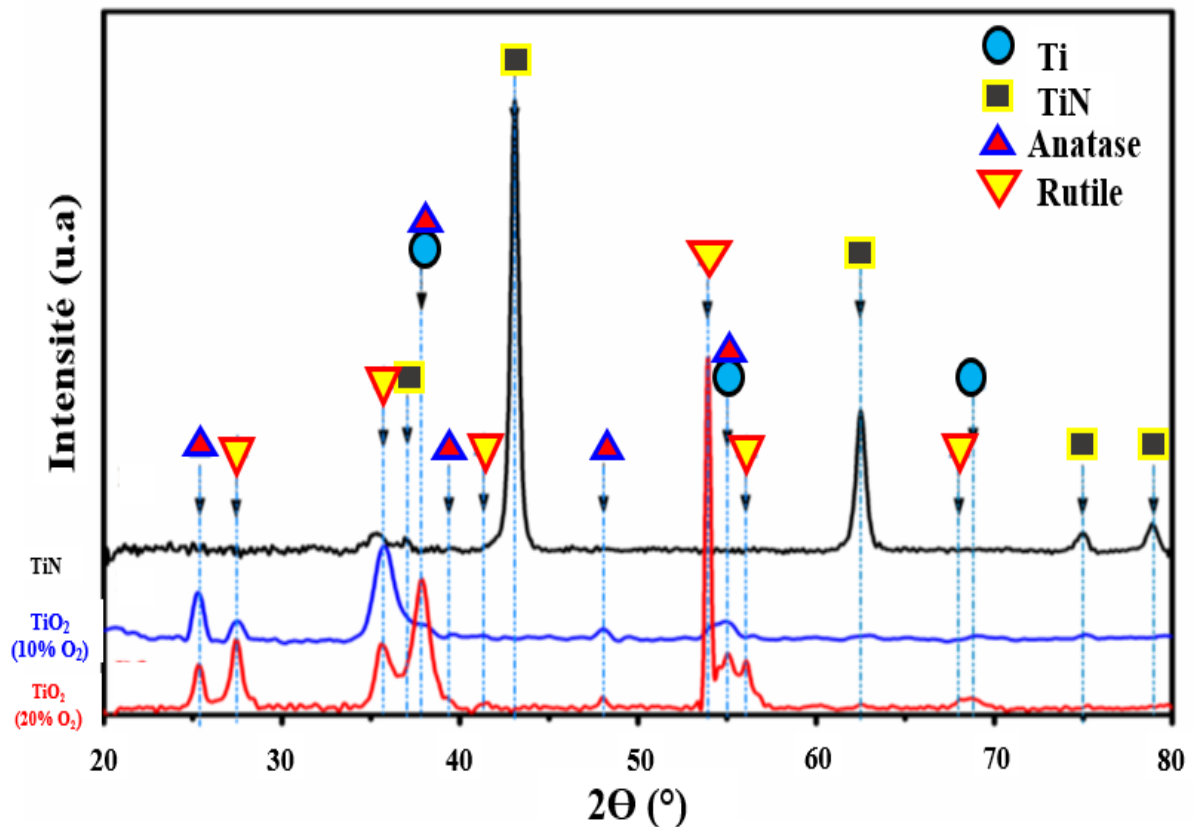


Figure III-4. Diffractogrammes des rayons X obtenus pour les films TiN, TiO_2 (10% O_2) et TiO_2 (20% O_2) les flèches indiquent les positions standards

La figure III-4 indique également que les échantillons TiO_2 (10% O_2) et TiO_2 (20% O_2) sont composés de la phase TiO_2 anatase (cartes standards ICDD N 01-073-1764) et de la phase rutile TiO_2 (cartes standards ICDD N 98-003-3844). L'analyse DRX est effectuée sur les couches minces déposées sur un substrat Si (100), les pics illustrés sur la figure III.4 montrent pour les échantillons TiN, TiO_2 (10% O_2) et TiO_2 (20% O_2) des pics de diffraction typique de la phase :

- Ti : (110) à $2\theta = 38,417^\circ$, (200) à $2\theta = 55,457^\circ$, (211) à $2\theta = 69,480^\circ$ et (220) à $2\theta = 82,297^\circ$. ICDD N° 01-089-3726.
- TiN (111) à $2\theta = 36,697^\circ$, (200) à $2\theta = 42,633^\circ$, (220) à $2\theta = 61,891^\circ$, (311) à $2\theta = 74,515^\circ$ et ((222) à $2\theta = 78,443^\circ$. ICDD N° 00-031-1403.
- TiO_2 anatase : (101) à $2\theta = 25,367^\circ$, (004) à $2\theta = 37,909^\circ$, (112) à $2\theta = 38,667^\circ$, (200) à $2\theta = 48,158^\circ$, et (211) à $2\theta = 55,204^\circ$. ICDD N° 01-073-1764.
- TiO_2 rutile : (110) à $2\theta = 27,127^\circ$, (011) à $2\theta = 35,579^\circ$, (111) à $2\theta = 40,684^\circ$, (212) à $2\theta = 53,608^\circ$, (220) à $2\theta = 55,945^\circ$ et (031) à $2\theta = 68,081^\circ$. ICDD N° 98-003-3844.

III-2 Analyse de l'adhérence des revêtements

L'adhérence du revêtement caractérise la résistance mécanique de l'interface entre le revêtement et le substrat. Les tests d'adhérence des éprouvettes revêtues ont été réalisés à l'aide d'un Scratch Tester Millennium 200, équipé d'une pointe conique en diamant (rayon = 0,2 mm).

Pour mesurer les charges critiques auxquelles se produisent les différents types de rupture en conditions sèches nous avons adopté les conditions suivantes :

Taux d'augmentation de charge = 79 N/min, vitesse de glissement = 8 mm/min et longueur de la rayure = 8 mm

Les résultats sont automatiquement affichés sur écran. La figure III-5 illustre un exemple (capture d'écran) de résultat obtenu par scratch-test.

Trois (03) expériences de grattage (rayure) ont été réalisées sur chaque échantillon. Les résultats obtenus pour les charges critiques de dommages cohésifs (LC1) et de dommages adhésifs (LC2) sont les suivant :

- Echantillon TiN : LC1 = $6,5 \pm 0,5$ N et LC2 = $111,48 \pm 1,5$ N
- Échantillons TiO₂ (10% O₂) et TiO₂ (20% O₂) donnent des valeurs égales à savoir LC1 = $6,7 \pm 1,0$ N ; LC2 = $115,3 \pm 1$ N.

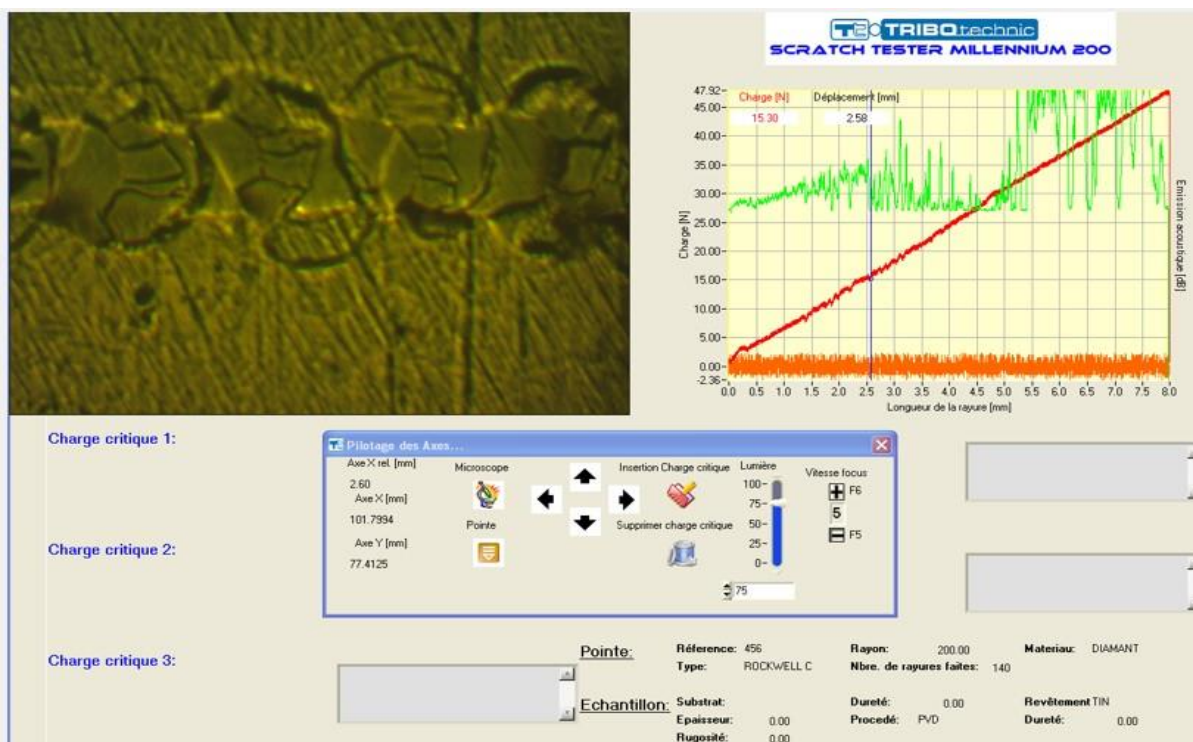


Figure III-5 : Exemple de résultat d'essais de scratch test effectué sur un échantillon en TiN

III-3 Analyse des performances électrochimiques- Comportement à la corrosion dans une solution de Plasma sanguin frais.

III-3.1 Méthode de polarisation potentiodynamique

La figure III-6 montre des courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons testés après 1 h d'immersion (temps pour atteindre l'équilibre) dans le plasma *sanguin frais* pris comme électrolyte à 37 °C. Les courbes de la figure III-6 ou courbes de Tafel, permettent d'obtenir les valeurs des pentes anodiques et cathodiques nécessaires au calcul des paramètres de corrosion (I_{corr} , E_{corr}) pour chaque échantillon. Une densité de courant de corrosion faible et un potentiel de corrosion plus élevé, indiquent que l'échantillon présente une meilleure résistance à la corrosion.

Comme on peut le constater, les trois courbes montrent les mêmes tendances dans les régions anodiques et cathodiques. La figure III-6 montre également que le meilleur comportement électrochimique est constaté par les surfaces TiO_2 avec des valeurs du paramètre I_{corr} plus faible par comparaison avec la surface TiN (courbe en noir). Il apparaît clairement que l'échantillon TiO_2 (20% O_2) présente la résistance à la corrosion la plus élevée.

La région anodique présente un large palier de passivation suivi d'une augmentation de l'intensité de corrosion et puis un autre palier stable se forme. Ce comportement électrochimique est clairement visible sur la courbe en bleu pour le cas TiO_2 (20% O_2). La densité de courant augmente dans l'intervalle entre 0,0 à +0,35 mV/SCE. L'augmentation du courant anodique peut être due à la rupture du film de passivation initialement formé à la surface des échantillons au cours de l'immersion dans l'électrolyte, ensuite un second film de passivation va se former ce qui est traduit par la formation du second palier de passivation à partir de +0,35 mV/SCE.

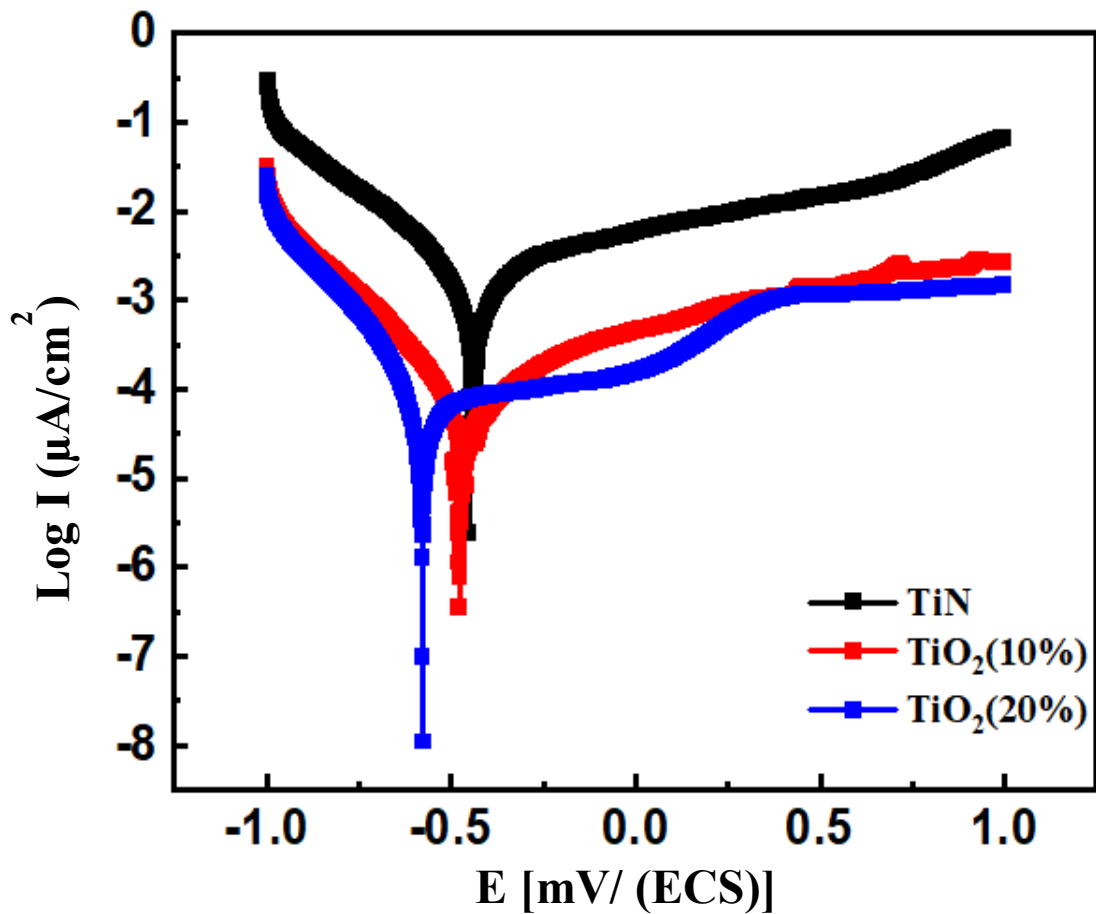


Figure III-6. Courbes de polarisation potentiodynamique testés dans un plasma sanguin

Les valeurs quantitatives des paramètres de corrosion sont présentées dans le tableau III-2.

Bien que les propriétés de résistance à la corrosion des revêtements TiN soient attribuées à la structure électronique stable provoquée par la forte interaction entre les orbitales Ti 3d et N 2p [1], il est clair que la surface TiN présente les performances les plus faibles. Les performances électrochimiques plus élevées de la surface TiO₂ peuvent être attribuées à son hydrophobicité élevée (Surface hydrophobicity). En fait, il a été démontré que la faible énergie libre de surface augmente la résistance des surfaces en TiO₂ aux courants de corrosion [2]. De plus, le film protecteur de TiO₂ a une faible conductivité et peut agir comme une barrière pour le transport des électrons, comme l'ont rapporté Tekdir *et al.* [3].

Tableau III-2. Résultats des tests potentiodynamiques

Echantillons	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _a (mV.dec ⁻¹)	β _c (mV.dec ⁻¹)	R _p (Ω.cm ²)	Corrosion rate (mppy)
TiN	-450.023	0.809	311.9	162.4	56.43	0.02.10 ⁻²
TiO ₂ (10% O ₂)	-480.943	0.022	205.0	65.9	983.88	1.013.10 ⁻³
TiO ₂ (20% O ₂)	-580.365	0.020	144.3	69.7	1019.9	0.774.10 ⁻³

III-3.2 Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Des mesures d'impédance électrochimique du revêtement ont été effectuées après avoir mesuré le potentiel de circuit ouvert (OCP pour open circuit potential) de l'électrode de travail pendant 1 h dans la solution de plasma sanguin frais à 37 ° C avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV dans la plage de fréquences de 100 kHz à 10 MHz.

Les spectres ont été obtenus après traitement des données par logiciel *EC-Lab* en après l'adoption d'un modèle de circuit équivalent.

La figure III-7 et III-8 montrent les résultats de l'analyse EIS (dans le plasma sanguin) à savoir le tracé de *Nyquist* et le tracé de *Bode* respectivement. Ils ont été sélectionnés pour étudier les performances électrochimiques de l'échantillon.

Le tracé de *Nyquist* de la figure III-7 montre que tous les échantillons présentent des arcs (grands demi-cercles imparfaits) avec différents rayons de courbure. Il a été montré que la résistance à la corrosion augmente à mesure que le diamètre du demi-cercle augmente. Par conséquent, la figure III-7 montre que l'échantillon TiO₂ (20% O₂) a la valeur la plus élevée. De plus, tous les diagrammes de *Nyquist* montrent deux boucles capacitives. La première se trouve dans la région des hautes fréquences et la seconde se situe dans les moyennes fréquences.

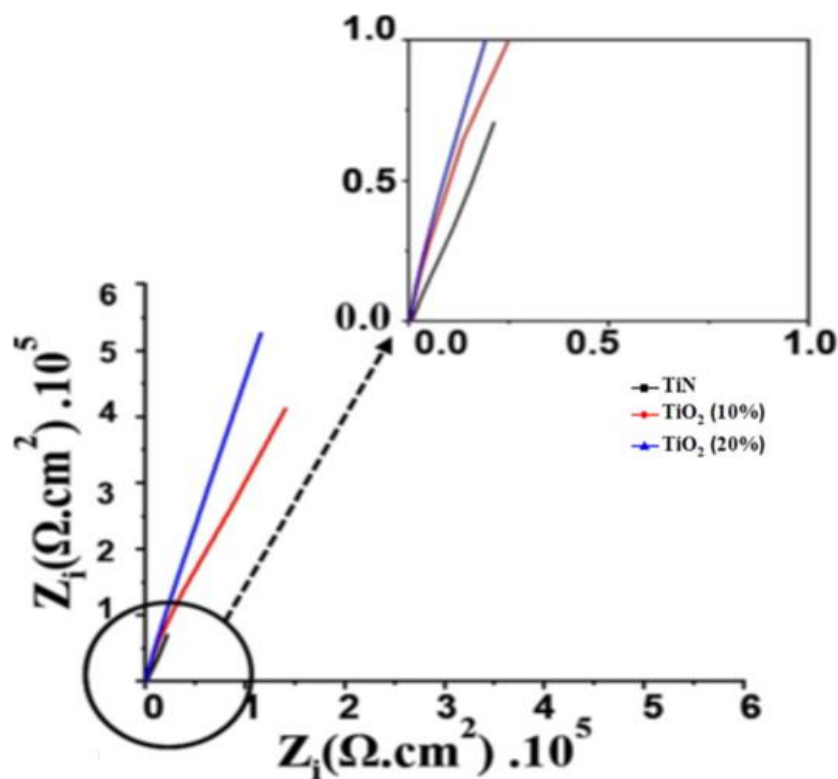


Figure III-7. Diagrammes de *Nyquist* obtenus pour les échantillons testés dans le Plasma sanguin frais)

De plus, les propriétés capacitives de la couche passive sont évidentes dans le tracé de *Bode* (Figure III-8). Sur une large gamme de fréquences, le coefficient d'impédance reste une ligne droite, avec une pente proche de 1, et l'angle de phase tend à se rapprocher de 0 dans les gammes de hautes fréquences. Le tracé de *Bode* représenté dans la figure III-8, comprend également deux constantes de temps de relaxation qui représentent la vitesse de la réaction électrochimique.

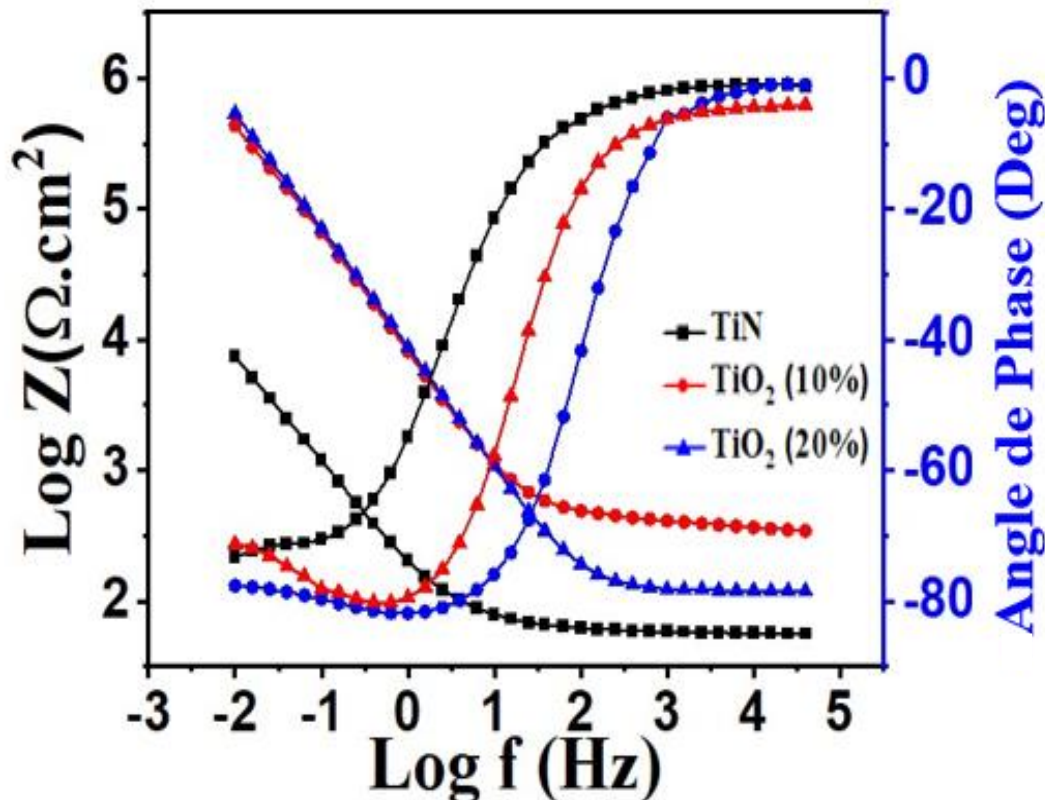


Figure III-8. Les diagrammes de Bode (Impédance vs. Fréquences et angle de phase vs. Fréquences)

Les spectres obtenus ont été interprétés à la base d'un circuit électrique équivalent EEC (Electric Equivalent Circuit). Le model adopté est représenté sur la figure III-9 et se compose des éléments suivants : R_e représente la résistance de l'électrolyte, CPE_{layer} (Constante Phase Element) de la jonction revêtement/substrat. L'élément CPE_{dl} est la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{ct} . Le CPE a été adopté car le paramètre « a » étant inférieur à 1 dans les deux cas.

R_{pore} est la résistance associée aux pores (trous et autres défauts de surface). Les données d'ajustement déterminées à l'aide du logiciel *EC-Lab*, ont été résumées dans le tableau III-3.

Tableau III-3. Résultats des calculs des paramètres de l'analyse EIS

Echantillons	R_e (Ω)	CPE_{layer} ($\mu F/cm^2$)	a_1	R_{pore} (Ω)	CPE_{dl} ($\mu F/cm^2$). 10^{-6}	a_2	R_{ct} ($k\Omega$). 10^3
TiN	58.82	$1.252 \cdot 10^{-3}$	0.79	2650	26.43	0.99	1.722
TiO ₂ (10% O ₂)	337	$7.254 \cdot 10^{-6}$	0.74	149.7	16.86	0.94	3.145
TiO ₂ (20% O ₂)	117.7	$11.59 \cdot 10^{-6}$	0.85	11.46	10.19	0.96	7.142

La valeur moyenne de chi carré (χ^2) obtenue pour toutes les expériences est d'environ (5 – 6) $\cdot 10^{-3}$. Les valeurs R_{pore} faibles et R_{ct} élevées des revêtements TiO₂ (10% et 20% O₂) seraient probablement être dues à la faible porosité et donc à la faible pénétration de l'électrolyte à travers les revêtements [4].

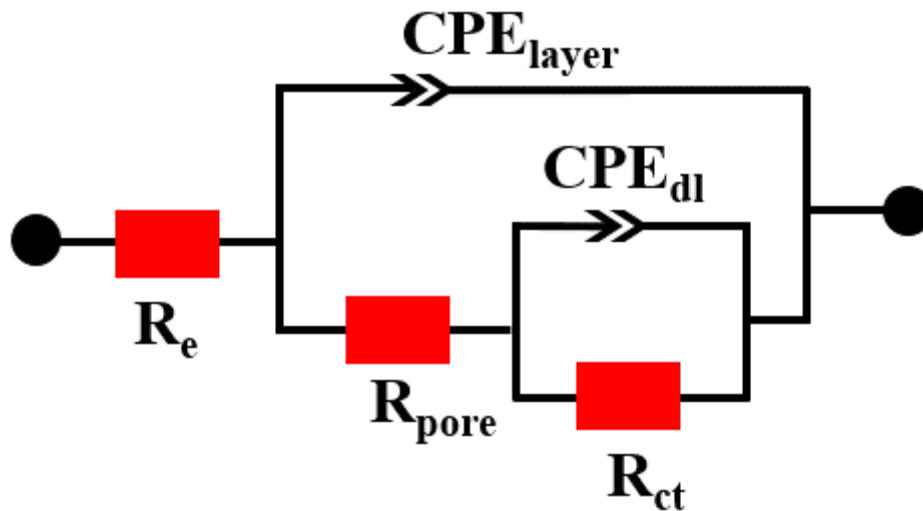


Figure III-9. Le modèle de circuit équivalent adopté pour le calcul des paramètres électrochimiques

En conclusion, les résultats EIS observés sont bien corrélés à ceux obtenus en utilisant la méthode de polarisation potentiodynamique. Les revêtements TiO₂ et TiN présentent une bonne résistance à la corrosion en milieu de plasma *sanguin frais* et donc des performances électrochimiques élevées caractérisée par des valeurs élevées du paramètre R_{ct} . L'échantillon TiO₂ (20% O₂) montre la meilleure résistance à la corrosion. Cela peut être dû à la faible densité de défauts (pores) et à la stabilité chimique de sa surface dans environnement physiologique.

III-4 Analyse des performances biologiques

III-4.1 Mouillabilité des surfaces- Hydrophobicité

Dans le domaine des biomatériaux, la mouillabilité a longtemps été considérée comme un paramètre clé dans la détermination de l'adhésion cellulaire et permet d'estimer deux (02) comportements caractéristiques importants à savoir : l'ostéointégration qui est un facteur important pour l'intégration de l'implant dans son environnement (biocompatibilité) et prévenir la formation de biofilm (Anti adhésion bactérienne) [5].

Le principe de l'hydrophobie (ou hydrophobicité) de la surface est basé sur l'évaluation de l'énergie libre de surface. Pratiquement l'hydrophobicité est basée sur la mesure de la valeur de l'angle Θ que fait une ligne tangente à la surface d'une goutte d'eau avec la surface du matériau à tester. Le même principe est utilisé dans le cas d'une goutte d'huile (oléophobicité)

A cet effet, un volume de 0,2 litre d'eau désionisée est déposé à la surface des échantillons. Cinq gouttes sessiles ont été utilisées pour déterminer les mesures sur chaque échantillon. La figure II.10 montre des images des résultats obtenus (angles de contact ; il s'agit de la valeur moyenne de Θ) chaque échantillon. Comme on peut le voir (Fig. III.9 a-c), le spécimen TiO_2 (20% O_2) présente la valeur la plus élevée de Θ proche de 90° .

Lorsqu'on compare TiN vs TiO_2 (10% O_2), on notera que Θ (TiN) $\sim 72^\circ$ est supérieur à Θ (TiO_2 (10% O_2)) qui donne une large gamme de valeurs dont la plus élevée est $\Theta \sim 68^\circ$; cela pourrait être lié à la plus faible électronégativité des revêtements à base de nitrure par rapport aux revêtements à base d'oxyde [6] .

Cependant, l'augmentation du pourcentage d'oxygène (TiN versus TiO_2 (20 % O_2)) conduit à un phénomène inverse, à savoir une augmentation de l'hydrophobicité du TiO_2 (20 % O_2).

Ces données ne sont pas contradictoires et sont plutôt cohérentes avec des résultats de mesures d'angle de contact rapportés par de nombreux auteurs sur des surfaces de revêtements PVD des systèmes TiN et TiO_2 [5-7]. Les auteurs ont considéré que la différence observée en valeurs h entre TiN et TiO_2 était due à la réduction des états d'oxydation (de Ti^{4+} à Ti^{3+}) par eau [7].

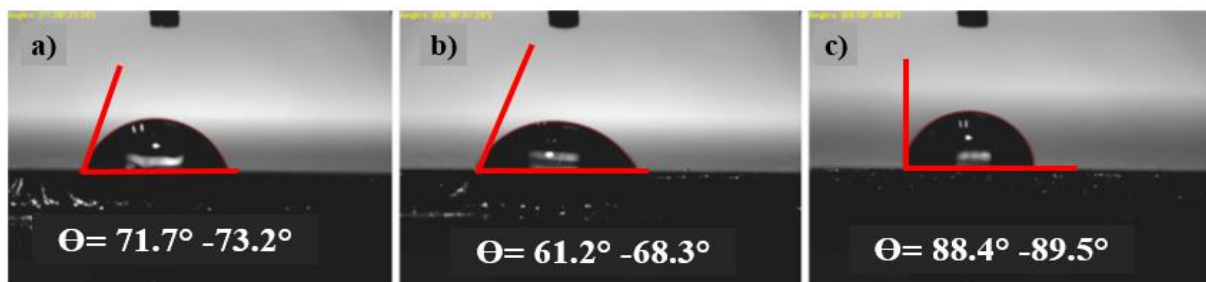


Figure III-10. Mouillabilité des surfaces des revêtements (a) TiN , (b) TiO_2 (10% O_2) et (c) TiO_2 (20% O_2).

Généralement, lorsqu'un liquide entre en contact avec une surface, la mouillabilité qui en résulte dépend de nombreux facteurs (tels que la rugosité de la surface, la chimie de la surface, la tension superficielle et la porosité, entre autres) de la surface solide impliquée [8-10]. Les influences de ces facteurs sur les mesures d'angle de mouillabilité sont expliquées en détail dans la littérature [11, 12].

Dans cette étude, l'hydrophobicité du revêtement TiO_2 (20% O_2) pourrait provenir (probablement) de la plus forte densité surfacique, de la morphologie de la surface essentiellement de la rugosité et du faible taux de défaut (faibles pores et autres défauts) créés lors du processus d'élaboration.

III-4.2 Analyse *in vitro* de la bio activité

L'une des conditions essentielles pour qu'un biomatériau adhère (se lie) et s'intègre à un tissu organique vivant (exemple d'un implant à un os vivant) est la formation d'une couche ayant une composition très proche (semblable) à celle d'un os, c'est le cas de la formation de la couche en hydroxyapatite (HAp). C'est dans cette optique que des tests de bio-réactivité ont été réalisés dans le cadre de cette étude.

La figure III-11 présente des micrographies MEB d'échantillons testés à la bio réactivité ayant été trempée dans la solution de *Hank* (voir la composition chimique dans chapitre II).

Comme le montrent les figures III-11, les surfaces des échantillons sont entièrement recouvertes d'un revêtement de phosphate de calcium (couche Ca-P) ayant une « morphologie spongieuse » et un relief très rugueux. Ces structures sont principalement caractérisées par une fragilité accrue en plus d'une formation aléatoire de cristaux de minéraux ou « croissance hasardeuse ». On y remarquera également plusieurs types de défauts tels que des pores interconnectés de différentes tailles.

La couche Ca-P, formée sur la surface du matériau lors de l'immersion dans la solution de *Hank* (considérée comme un fluide corporel simulé (SBF)), a été considérée comme une substance ayant les mêmes propriétés qu'une couche d'hydroxyapatite (HAp) ou de carboxyapatite (CHA) par de nombreux auteurs. La tendance ou l'aptitude à la formation d'une couche minérale de types sus cités dépend du rapport Ca/P.

Une couche de type HAp est très recherchée en raison de sa composition chimique et sa structure cristallographique similaire à celle du tissu osseux [13].

La figure III-11, montre des spectres EDS des couches Ca-P correspondantes qui se sont formés lors des tests de bio réactivité (spectres en rouge).

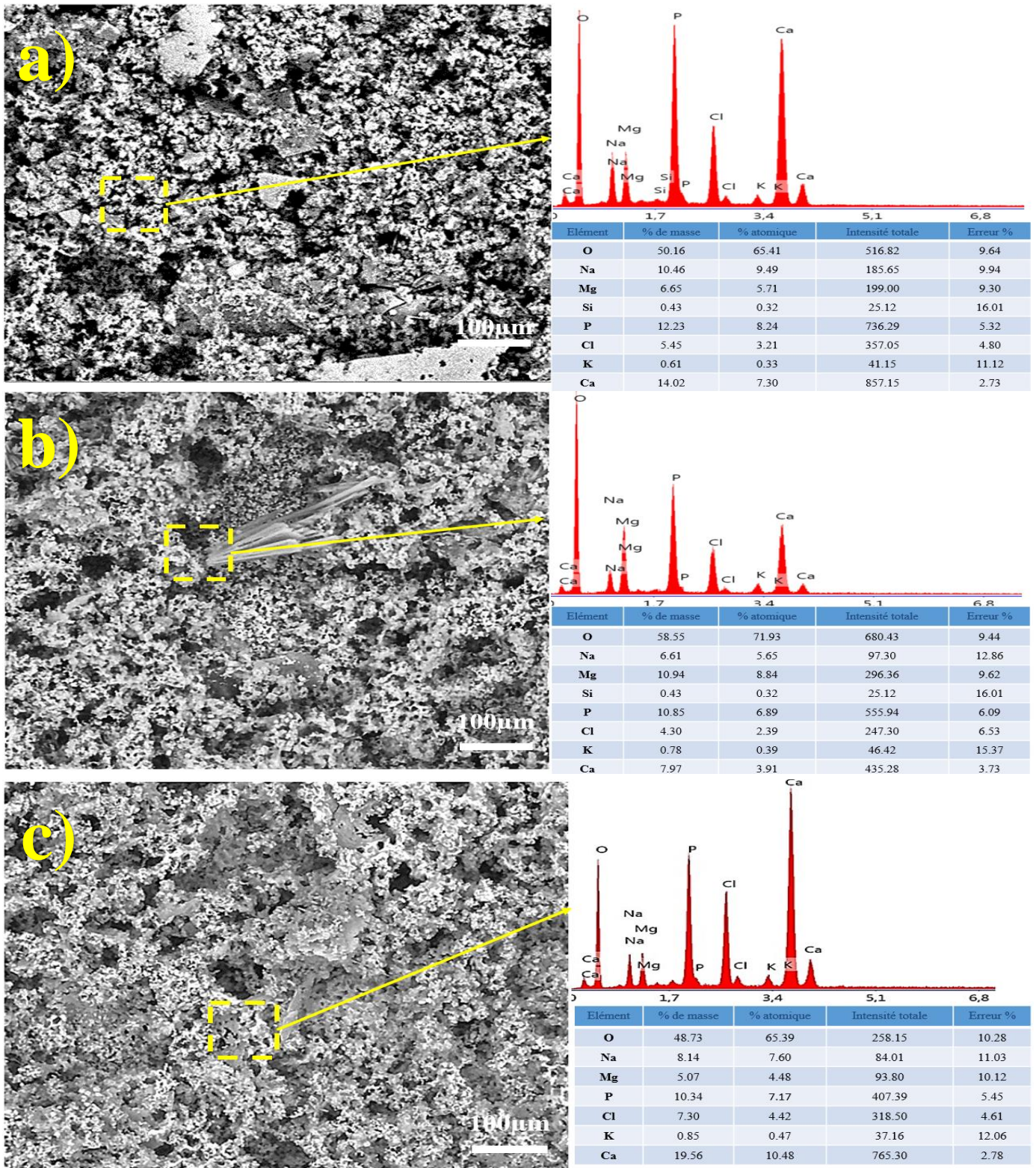


Figure III-11. Résultats des tests de bio réactivité in vitro. Micrographies MEB des couches minérales formées à la surface, avec les spectres de l'analyse EDS et la composition chimique a) TiN ; b) TiO₂ (10% O₂) ; c) TiO₂ (20% O₂).

Les résultats quantitatifs EDS (valeurs moyennes) pour tous les échantillons testés sont présentés dans les tableaux attachés sur la figure III-11.

De manière générale, les résultats obtenus indiquent des compositions chimiques assez proches pour tous les échantillons. Cependant, une lecture plus poussée montre que l'échantillon TiO₂ (20% O₂), plus exactement la couche minérale Ca-P qui s'est formée sur cette surface, présente la teneur en Ca la plus élevée, alors que les teneurs en O et P demeurent suffisamment proches. D'autre part, les résultats du tableau III-5 montrent que les couches Ca-P qui se sont développées sur les dépôts TiO₂, présentent la même composition chimique sauf pour Cl et Ca.

La susceptibilité de former une couche d'HAp dépend essentiellement du rapport de concentration moyens de Ca:P.

Le (Rapport molaire Ca/P), calculés pour TiN, TiO₂ (10% O₂) et TiO₂ (20% O₂), sont respectivement de 0,89, 0,57 et 1,46. Par conséquent, à l'exception de TiO₂ (20% O₂), l'analyse semi-quantitative EDS montre que la composition des couches Ca-P pour TiN et TiO₂ (10% O₂) n'est pas proche de l'HAp physiologique (rapport Ca/P doit être compris entre 1,35 et 1,46), ni de CHA, c'est-à-dire le rapport Ca/ P doit être compris entre 1,33 et 1,8 [13, 14].

Tableau III-4 Résultats de l'analyse EDS des couches Ca-P

Echantillons	Eléments (masse %)						
	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>P</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>
TiN	50.16	10.46	6.65	12.23	5.45	0.61	14.02
TiO ₂ (10% O ₂)	48.73	8.14	5.07	10.85	4.3	0.78	7.97
TiO ₂ (20% O ₂)	48.0	8.14	5.07	10.34	7.30	0.85	19.56

Discussion

Une meilleure nucléation de la couche HAp semble avoir lieu sur la surface la plus dense (l'échantillon TiO₂ (20% O₂)) en raison de leur degré d'hydratation plus élevé, comme décrit dans la littérature [15, 16]. Les groupes OH adsorbés sur les substrats de surface (TiN ou TiO₂) jouent un rôle important dans le processus de nucléation puisque l'adsorption de Ca est censée initier la nucléation de la phase apatite [17, 18]. Une explication possible est la plus grande surface spécifique d'une surface plus dense (TiO₂ (20% O₂)), qui peut porter plus de groupes OH et favorise donc une formation dense de noyaux d'apatite, donc la formation de HAp [19]. Le magnésium (Mg), le sodium (Na), le potassium (K) et le chlore (Cl) ont également été détectés par analyse EDS (figures III.11 a, b et c).

Les cations Mg²⁺ et Na⁺ pourraient remplacer le Ca²⁺ dans les apatites, comme le rapportent de nombreux travaux [13]. La principale raison de l'existence de pics aigus de Cl est due à

l'existence d'ions Cl ($Cl = 131 \cdot 10^3 \text{ mol/L}$), introduits volontairement dans la solution de *Hank* initiale pour atteindre la composition chimique naturelle. Il s'agit de conditions des tests bioactifs *in vitro*, car l'apatite naturelle contient du Chlore [14, 15].

En fait, la plupart des apatites biologiques (par exemple les os humains) contiennent une petite quantité de plusieurs ions étrangers, principalement les cations Mg^{2+} , Na^+ , K^+ et les anions $(CO_3)^{2-}$, $(HPO_4)^{2-}$, F^- , et Cl^- et ils sont non stœchiométriques. De plus, les ions Cl^- ont une influence directe sur la capacité de formation d'apatite des surfaces en alliage de Ti. L'influence des ions Cl^- se fait à travers les charges de surface (négatives, positives ou neutres selon les cas) produites par les ions Cl^- dissociés et les ions sodium libérés, dépendant donc du pH de la solution SBF comme il a été rapporté par Nga et al. [20].

III-4.3 Analyse *in vitro* des performances d'anti adhésion bactérienne

La figure III-12 montre certains aspects des spécimens analysés (boîtes de Pétri). Les colonies de bactéries apparaissent colorées en jaune avec cette méthode et les décomptes sont donc faciles. Les colonies sont assez développées pour être clairement visible à l'œil nu. Cependant la densité des colonies résiduelles de bactéries a été estimée par microscopie optique à faible grossissement pour plus de précision.

La conduite des opérations est décrite dans la partie Matériaux et techniques expérimentales Chap. II. La figure III-13 présente les résultats quantitatifs des tests d'anti-adhésion bactérienne des surfaces étudiées par rapport aux bactéries *E. coli* et *S. aureus*.

Globalement, comme on peut le constater, une adhésion bactérienne s'est produite avec tous les matériaux, donc aucune absence totale d'adhérence n'a été mise en évidence. La surface TiO_2 (TiO_2 (10% O_2) et/ou TiO_2 (20% O_2)) a montré de meilleures performances. En d'autres termes, il a été observé que la surface du revêtement TiN avait la plus faible propension à l'adhérence bactérienne. La capacité d'adhésion élevée a été observée avec *S. aureus* dans tous les cas.

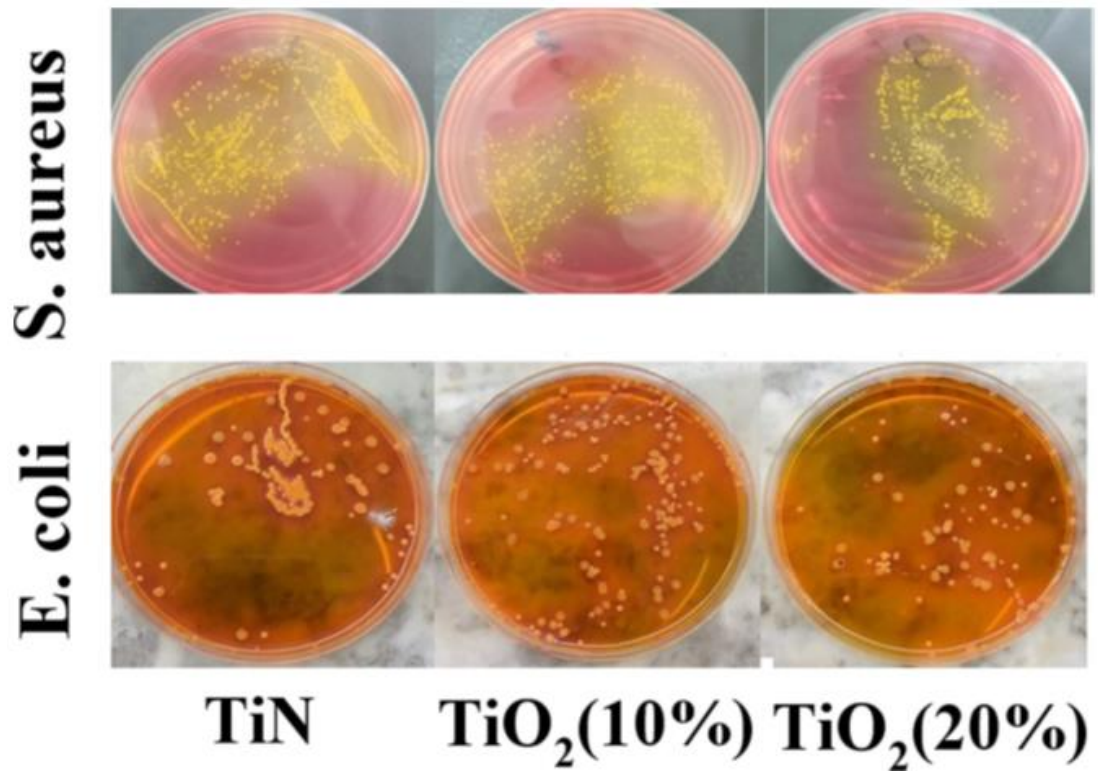


Figure III-12. Résultats visuelle des tests d'anti-adhésion bactérienne

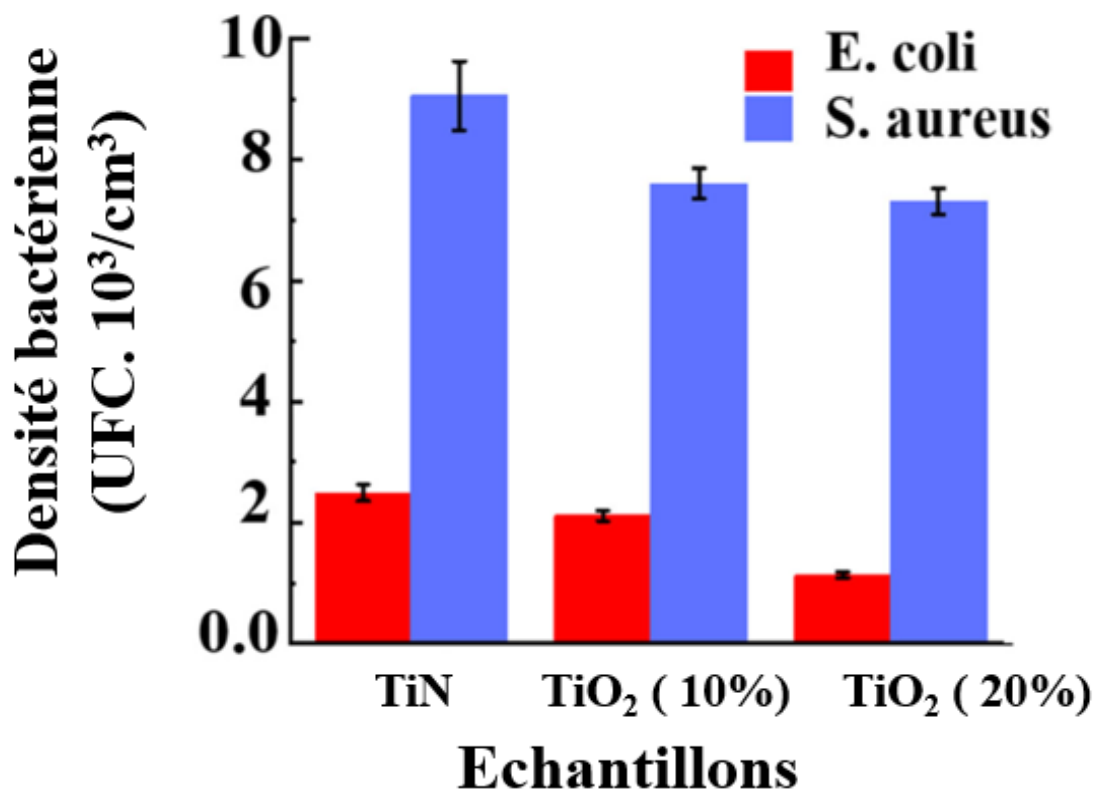


Figure III-13. Résultats des tests d'adhésion antibactérienne des échantillons étudiés : TiN, TiO₂ (10 %O₂) et TiO₂ (20 %O₂)

L'échantillon TiO₂ (20% O₂) présente moins de bactéries adhérentes résiduelles et donc les meilleures performances anti bactériennes soit $(7,3 \pm 0,22) \cdot 10^3$ UFC/cm² vs *S. aureus* et $(1,13 \pm 0,05) \cdot 10^3$ UFC/cm² vs *E. coli*, alors que l'échantillon TiN présente les pires performances soit $(9,2 \pm 0,57) \cdot 10^3$ UFC/cm² et $(2,49 \pm 0,13) \cdot 10^3$ UFC/cm² vs. *S. aureus* et *E. coli*, respectivement.

Discussion

Le processus de formation de biofilm *in vivo* sur des biomatériaux à base de Titane utilisés comme implants ou prothèses est un complexe d'étapes multifonctionnelles. Les biofilms sont des agglomérations multicellulaires de micro-organismes ayant des conséquences catastrophiques sur la santé du patient. Les agents pathogènes ancrés à la surface du matériau par diverses interactions de surface peuvent produire des biofilms. La littérature suggère que la différence de capacité d'adhésion bactérienne à différentes surfaces de matériaux est principalement due à la rugosité, au caractère hydrophile, à la phase cristalline, à la topographie de la surface et aux charges de surface qui influencent l'adhésion des protéines, selon la récente revue de Tardelli *et al.* [8].

Dans ce travail, l'évaluation de la propriété d'adhésion de différentes surfaces de biomatériaux a montré des différences significatives dans l'adhésion bactérienne globale entre les surfaces TiO₂ et TiN envers les bactéries *E. coli* et *S. aureus*.

Dans tous les cas, *E. coli* présentait le plus faible potentiel d'adhésion que *S. aureus*. Ce résultat est cohérent avec les conclusions de Vishwakarma *et al.* [7]. Malhotra *et al.* ont rapporté le même résultat concernant *E. coli* (faible adhérence aux alliages de Ti), alors qu'en revanche, les souches de *S. aureus* n'ont montré aucune adhésion aux mêmes biomatériaux testés [21].

La principale raison d'une si grande différence dans le nombre de valeurs CFU/cm² des surfaces TiN, TiO₂ (10% O₂) et TiO₂ (20% O₂) contre les bactéries *E. coli* et *S. aureus* peut être attribuée en partie à la différence de microstructure de phase TiO₂/TiN. En effet, la microstructure TiO₂ possède une activité antimicrobienne intrinsèque contre plusieurs agents pathogènes *in vitro* en raison de ses propriétés photocatalytiques [22], alors qu'aucun avantage similaire n'a été rapporté pour la microstructure TiN. Les propriétés antimicrobiennes du TiO₂ proviendraient de la combinaison de deux caractéristiques différentes de ces matériaux, à savoir leurs propriétés d'auto nettoyage et d'auto désinfections, comme il a été indiqué par Visai *et al.* [23]. Vishwakarma *et al.* [7] et Del Curto *et al.* [24] ont démontré que la phase TiO₂-anatase réduit l'adhésion bactérienne et la colonisation ultérieure sur les surfaces qui produisent des biofilms. La deuxième raison du plus haut degré d'invasion bactérienne observé sur la surface du TiN est

probablement la rugosité de la surface. Bien que les paramètres de rugosité de surface de la surface TiN puissent être considérés comme des valeurs modérées ($R_a=6$ nm, $R_q=7$ à 8 nm), ils dépassent cependant de plus de deux fois la valeur obtenue dans le cas de la surface TiO_2 . Les résultats obtenus dans ce travail sont cohérents avec la plupart des données de la littérature. Yoda *et al.* [25] a démontré que la surface rugueuse présente une adhésion bactérienne plus élevée, car elle offre une plus grande surface, et les dépressions dans les surfaces rugueuses peuvent fournir des sites plus favorables à la colonisation. En revanche, Ludecke *et al.* [26] ont établi qu'une augmentation de la rugosité des surfaces en alliage de titane à une échelle nanométrique diminuait le nombre de points d'adhésion, réduisant ainsi l'adhésion des bactéries *E. coli* et *S. aureus*. D'autres études n'ont rapporté aucune corrélation entre la rugosité et la capacité d'adhésion bactérienne [27].

L'hydrophobie est un autre facteur qui régit également l'adhésion bactérienne ainsi que la rugosité de la surface. Comme mentionné ci-dessus, une hydrophobicité élevée conduit à une faible adhésion bactérienne (échantillon de TiO_2 (20% O_2)), donc des performances antibactériennes élevées. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Shah *et al.* [11]. Enfin, la capacité de la surface des cellules bactériennes à créer des liens d'ancrage (par exemple, sécrétion de protéines, d'acides, de collagène spécifiques) lorsqu'elle est en contact avec une surface spécifique [28] est une autre façon de comprendre la différence dans l'interaction entre les surfaces des matériaux testés et bactéries. Telles sont les limites de cette étude, en plus des tests *in vivo*.

Conclusion

Les résultats obtenus dans les conditions et les limites de cette étude peuvent être résumé comme suit :

- Une microstructure de croissance en colonnaire caractérise tous les revêtements déposés. Les échantillons TiN présentent les phases TiN et Ti alors que dans les échantillons de type oxydes les deux phases anatase et rutile co-existent ensemble.
- Les tests d'adhérence substrat-revêtement montrent des valeurs assez proches pour les deux types d'échantillons. Cependant les valeurs obtenues sont considérées comme acceptables.
- Les meilleures performances électrochimiques ont été affichées par la microstructure TiO₂. L'échantillon étiqueté TiO₂ (20% O₂) présente la plus faible densité de courant et la plus haute résistance au transfert de charge en raison de sa microstructure plus dense avec moins de pores et de défauts.
- Les tests de bio activité *in vitro* ont indiqué que la nucléation et la croissance de la couche Ca-P étaient accélérées sur le revêtement TiO₂ (20% O₂), car le rapport molaire Ca/P est le plus élevé ce qui favorise une formation plus dense des noyaux d'apatite.
- Le revêtement TiO₂ (20% O₂) a montré une efficacité anti-adhésion supérieure contre les bactéries *S. aureus* et *E. coli* par rapport aux échantillons revêtus de TiN en raison de leurs caractéristiques de surface (humidité, rugosité, densité de défauts...).

A l'issue de cette étude, il est donc préférable de considérer le dioxyde de titane (TiO₂) avec une forte teneur en oxygène (20%) comme le biomatériau orthopédique le plus favorable puisque tous les échantillons ont été élaborés et testés dans les mêmes conditions.

Références

- [1] K. Sarkar, P. Jaipan, J. Choi *et al.*, “Enhancement in corrosion resistance and vibration damping performance in titanium by titanium nitride coating,” *SN Applied Sciences*, vol. 2, pp. 1-14, 2020.
- [2] M. Aslan Çakır, T. Yetim, A. F. Yetim *et al.*, “Superamphiphobic TiO₂ Film by Sol–Gel Dip Coating Method on Commercial Pure Titanium,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 1-13, 2023.
- [3] H. Tekdir, T. Yetim, and A. F. Yetim, “Corrosion properties of ceramic-based TiO₂ films on plasma oxidized Ti6Al4V/316L layered implant structured manufactured by selective laser melting,” *Journal of Bionic Engineering*, vol. 18, no. 4, pp. 944-957, 2021.
- [4] T. Rajabi, M. Atapour, H. Elmkhah *et al.*, “Nanometric CrN/CrAlN and CrN/ZrN multilayer physical vapor deposited coatings on 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells,” *Thin Solid Films*, vol. 753, pp. 139288, 2022.
- [5] C.-C. Chien, K.-T. Liu, J.-G. Duh *et al.*, “Effect of nitride film coatings on cell compatibility,” *Dental materials*, vol. 24, no. 7, pp. 986-993, 2008.
- [6] M. Atapour, V. Rajaei, S. Trasatti *et al.*, “Thin niobium and niobium nitride PVD coatings on AISI 304 stainless steel as bipolar plates for PEMFCs,” *Coatings*, vol. 10, no. 9, pp. 889, 2020.
- [7] V. Vishwakarma, G. S. Kaliaraj, D. Ramachandran *et al.*, “Bacterial adhesion and Hemocompatibility behavior of TiN, TiO₂ Single and TiN/TiO₂ Multilayer Coated 316L SS for Bioimplants,” *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*, vol. 25, pp. 73-82, 2015.
- [8] J. D. C. Tardelli, V. S. Bagnato, and A. C. d. Reis, “Bacterial Adhesion Strength on Titanium Surfaces Quantified by Atomic Force Microscopy: A Systematic Review,” *Antibiotics*, vol. 12, no. 6, pp. 994, 2023.
- [9] A. O. Ijaola, E. A. Bamidele, C. J. Akisin *et al.*, “Wettability transition for laser textured surfaces: a comprehensive review,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, pp. 100802, 2020.
- [10] P. G. Grützmaier, S. V. Jalikop, C. Gachot *et al.*, “Thermocapillary lubricant migration on textured surfaces-a review of theoretical and experimental insights,” *Surface Topography: Metrology and Properties*, vol. 9, no. 1, pp. 013001, 2021.
- [11] R. Shah, B. Gashi, S. Hoque *et al.*, “Enhancing mechanical and biomedical properties of prostheses-surface and material design,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 27, pp. 101498, 2021.
- [12] V. Prakash, N. Priyadarshni, A. K. Das *et al.*, “Fabrication of hydrophobic surface on Ti6Al4V by WEDM process for surgical instruments and bioimplants,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, pp. 1-13, 2022.
- [13] S. Kweh, K. Khor, and P. Cheang, “Plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings with flame-spheroidized feedstock: microstructure and mechanical properties,” *Biomaterials*, vol. 21, no. 12, pp. 1223-1234, 2000.
- [14] L. Müller, and F. A. Müller, “Preparation of SBF with different HCO₃-content and its influence on the composition of biomimetic apatites,” *Acta biomaterialia*, vol. 2, no. 2, pp. 181-189, 2006.
- [15] J. Kunze, L. Müller, J. M. Macak *et al.*, “Time-dependent growth of biomimetic apatite on anodic TiO₂ nanotubes,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 23, pp. 6995-7003, 2008.

- [16] H.-C. Hsu, S.-C. Wu, S.-K. Hsu *et al.*, “Fabrication of nanotube arrays on commercially pure titanium and their apatite-forming ability in a simulated body fluid,” *Materials Characterization*, vol. 100, pp. 170-177, 2015.
- [17] M. Svetina, L. C. Ciacchi, O. Sbaizero *et al.*, “Deposition of calcium ions on rutile (110): a first-principles investigation,” *Acta Materialia*, vol. 49, no. 12, pp. 2169-2177, 2001.
- [18] A. Roguska, M. Pisarek, A. Belcarz *et al.*, “Improvement of the bio-functional properties of TiO₂ nanotubes,” *Applied Surface Science*, vol. 388, pp. 775-785, 2016.
- [19] H. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, M. Abdul-Kadir *et al.*, “The mechanical properties and corrosion behavior of double-layered nano hydroxyapatite-polymer coating on Mg-Ca alloy,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 24, pp. 4010-4021, 2015.
- [20] N. K. Nga, N. T. T. Chau, and P. H. Viet, “Facile synthesis of hydroxyapatite nanoparticles mimicking biological apatite from eggshells for bone-tissue engineering,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 172, pp. 769-778, 2018.
- [21] R. Malhotra, B. Dhawan, B. Garg *et al.*, “A comparison of bacterial adhesion and biofilm formation on commonly used orthopaedic metal implant materials: an in vitro study,” *Indian journal of orthopaedics*, vol. 53, pp. 148-153, 2019.
- [22] D. Wiedmer, C. Cui, F. Weber *et al.*, “Antibacterial surface coating for bone scaffolds based on the dark catalytic effect of titanium dioxide,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 42, pp. 35784-35793, 2018.
- [23] L. Visai, L. De Nardo, C. Punta *et al.*, “Titanium oxide antibacterial surfaces in biomedical devices,” *The International journal of artificial organs*, vol. 34, no. 9, pp. 929-946, 2011.
- [24] B. Del Curto, M. F. Brunella, C. Giordano *et al.*, “Decreased bacterial adhesion to surface-treated titanium,” *The International journal of artificial organs*, vol. 28, no. 7, pp. 718-730, 2005.
- [25] I. Yoda, H. Koseki, M. Tomita *et al.*, “Effect of surface roughness of biomaterials on Staphylococcus epidermidis adhesion,” *BMC microbiology*, vol. 14, no. 1, pp. 1-7, 2014.
- [26] C. Lüdecke, M. Roth, W. Yu *et al.*, “Nanorough titanium surfaces reduce adhesion of Escherichia coli and Staphylococcus aureus via nano adhesion points,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 145, pp. 617-625, 2016.
- [27] Y. Wu, J. P. Zitelli, K. S. TenHuisen *et al.*, “Differential response of Staphylococci and osteoblasts to varying titanium surface roughness,” *Biomaterials*, vol. 32, no. 4, pp. 951-960, 2011.
- [28] P. Slullitel, M. Buttarò, G. Greco *et al.*, “No lower bacterial adhesion for ceramics compared to other biomaterials: An in vitro analysis,” *Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research*, vol. 104, no. 4, pp. 439-443, 2018.

Chapitre IV

*Développement de dépôts en couche minces par
pulvérisation magnétron pour des implants
biomédicaux - Analyse comparée des performances
tribologiques, électrochimiques et de la
biocompatibilité*

Introduction

Les biomatériaux en couches minces de type nitrure de titane sont réputés pour leur résistance mécanique, leur performances tribologiques et leurs aptitudes de bio intégration. Des avancées technologiques majeurs ont eu lieu cette dernière décennie en matière de multifonctionnalité des surfaces. Il s'agit de surfaces dites « intelligentes » car introduites dans un organisme vivant elle s'adaptera automatiquement aux conditions environnementales entourant la prothèse. La recherche dans ce domaine s'intéresse aux fins détails qui permettront de booster encore les performances des surfaces (actives et inactives).

Dans cette partie, nous analyserons les résultats obtenus sur des monocouches (Ti/TiN) désignés par (TiN) et sur des bicouches en (Ti/TiN/Ti/TiN) désignés par TiN_{bicouche} (Voir Chap II).

Une méthodologie expérimentale a été proposée dans ce travail, en vue de mieux comprendre l'interaction entre les fluides physiologiques simulés et les biomatériaux élaborés.

La résistance à la corrosion a été analysée uniquement par spectroscopie d'impédance. Nous avons montré dans le chapitre III que les méthodes potentiodynamiques et non stationnaire conduisaient aux mêmes résultats. La méthode potentiodynamique étant une technique destructive, voilà pourquoi nous avons opté pour la spectroscopie car on peut utiliser absolument les mêmes échantillons pour réaliser successivement des tests biologiques et les tests électrochimiques.

Cette partie est un complément pour la précédente, les résultats seront totaux lorsque les mêmes tests seront appliqués aux échantillons de type oxydes. Elle a été considérée séparément de la précédente pour une raison de manque de moyens matériel.

Nous chercherons à établir une relation entre les capacités tribologiques, les capacités électrochimiques et les capacités biologiques des revêtements en monocouches et en bicouches. Le but recherché est la détermination du rôle de la « couche tampon » sur les propriétés finales du revêtement. Le protocole d'analyse restera le même que précédemment.

IV-1. Analyses microstructurales des revêtements élaborés

IV-1.1 Analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage

La figure IV-1 montre le résultat des analyses microstructurales obtenues par MEB. On peut d'un premier abord observer que la morphologie de la surface des dépôts diffère de celle observée sur les échantillons analysés dans le paragraphe précédent du même type (TiN). Les « dômes » n'ont pas un aspect arrondi, demi sphérique. Ils se présentent éparpillés comme des « moules de mer » dont les « coquilles » sont de formes plutôt ovales que demi sphérique. Cette différence serait probablement liée au processus d'élaboration tels que les conditions d'élaboration, débit du gaz, pression de travail...

On peut également distinguer une différence entre les surfaces des monocouches et celles des bicouches. Cette différence pourrait être attribué à la différence en concentration d'azote entre les deux types de surface. Ce détail peut être abordé dans ce qui suit lors de l'analyse par AFM. Des défauts de surface tels que des pores sont également visibles.

Cette microstructure demeure un aspect classique des surfaces obtenue par pulvérisation cathodique. La taille des dômes conditionne la rugosité nanométrique.

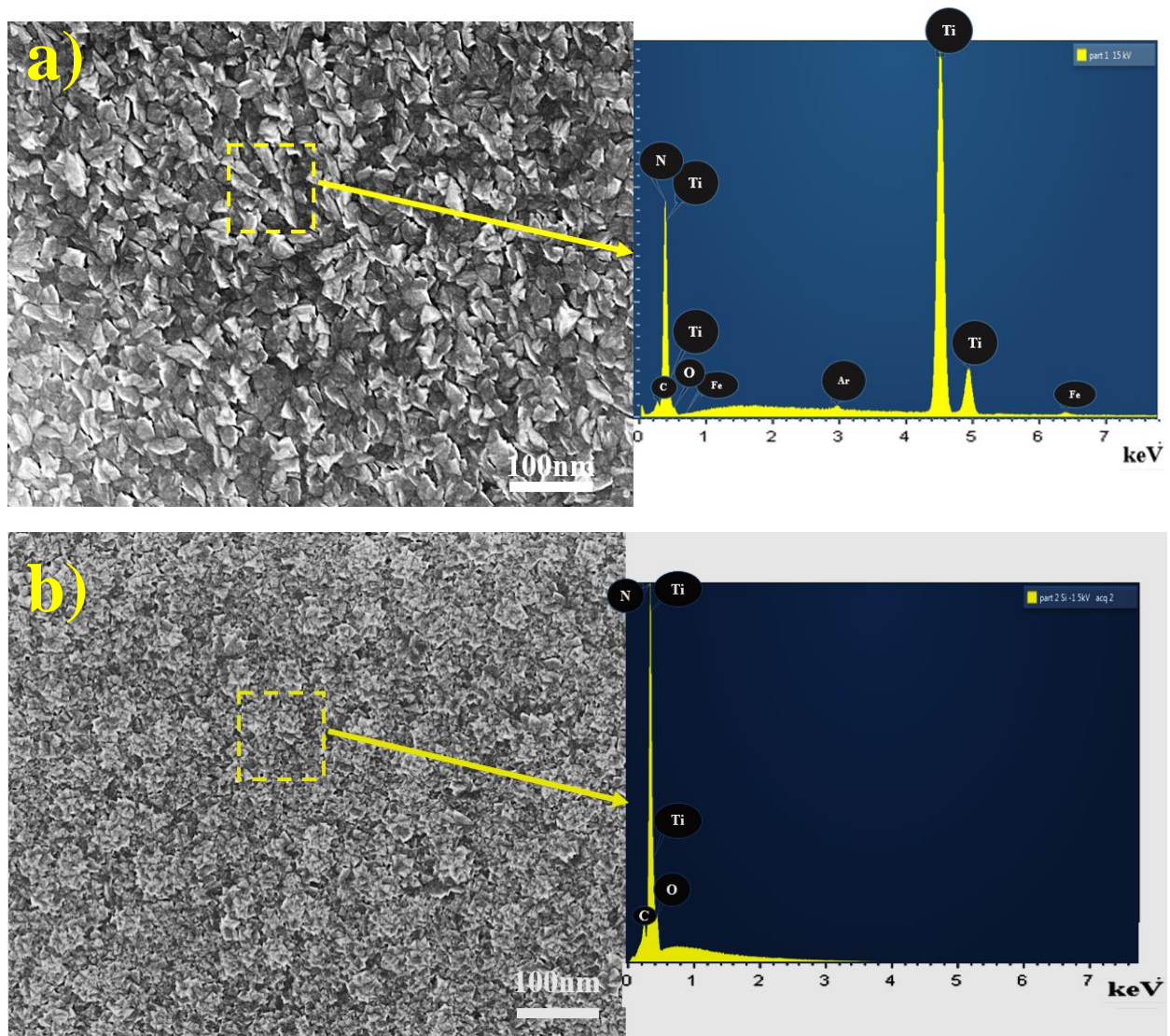


Figure IV-1. Micrographies MEB Aspect de la morphologie de surface des échantillons (a) TiN ; (b) $TiN_{bicouche}$

Afin de mieux visualiser la microstructure obtenue, une analyse sur des coupes transversales a été réalisée. Les figures IV-2a, IV-2b représentent les résultats de cette analyse microstructurale.

Contrairement aux surfaces, les microstructures vues en coupes transversales indiquent clairement que la croissance colonnaire a bien eu lieu. Les colonnes apparaissent collées les unes aux autres et leur croissance s'est effectuée selon l'axe perpendiculaire au substrat.

Une nette interface est observée dans l'échantillon TiN en bicouche (indiquée par un trait interrompu sur la figure IV-2 b').

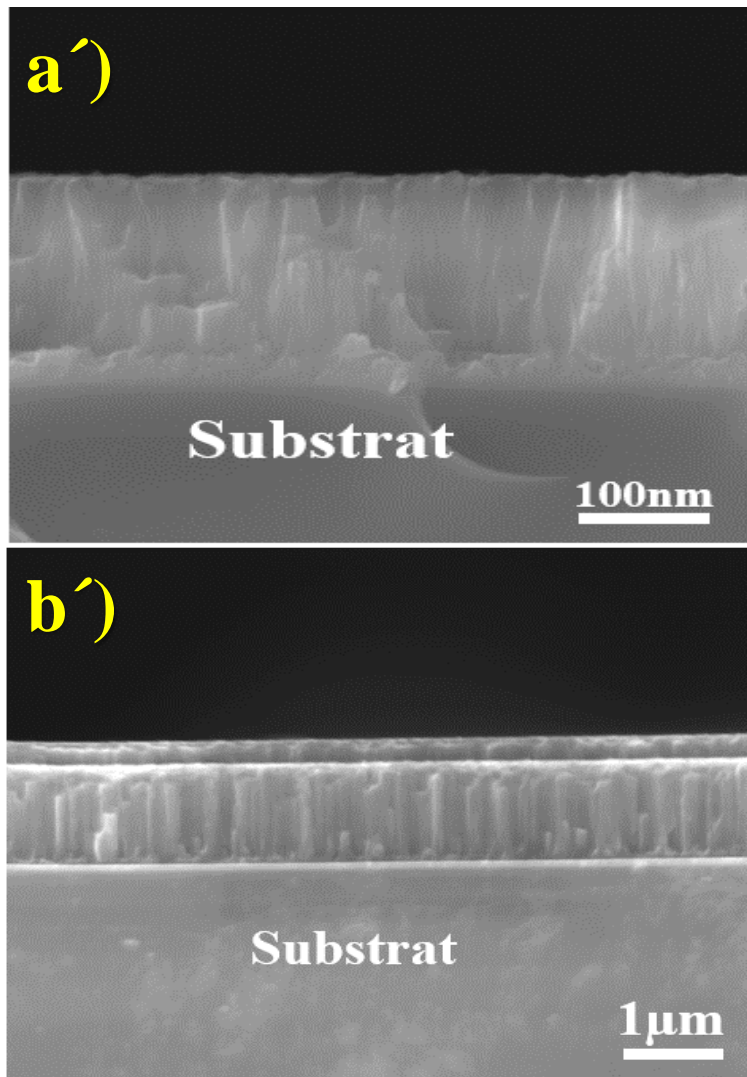


Figure IV-2. Coupe transversale du dépôt monocouche TiN : a`) TiN ;
b`) TiN bicouche

Les compositions chimiques obtenues par analyse EDS sont les suivantes (tableau IV-1) :

Tableau IV-1. Composition chimiques des échantillons analysés

Echantillon	Eléments (masse %)	
	Ti	N
TiN	64.3	35.7
TiN bicouche	60.8	39.3

IV-1.2. Analyse microstructurale par microscopie à force atomique (AFM)

La figure IV-3 représente les images AFM des couches TiN et TiN bicouche obtenus sur un substrat en inox 316L.

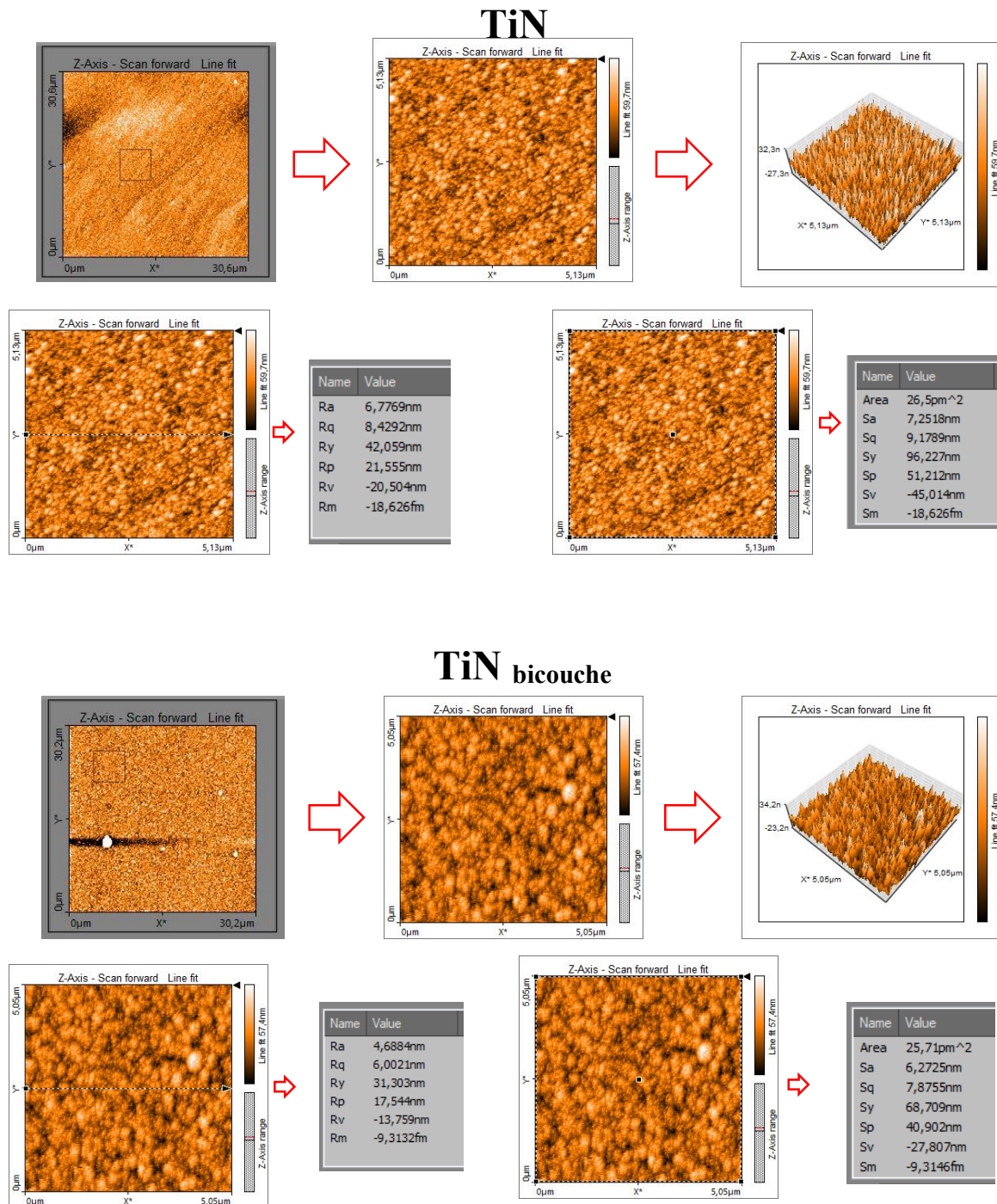


Figure IV-3. Images AFM en 2D et en 3D obtenues sur les surfaces analysées :

a) TiN monocouche ; b) TiN bicouche

Nous observons sur les images AFM que la taille des grains de TiN bicouche est plus fine que celle du TiN en monocouche. Ces derniers, correspondents aux images obtenues par MEB (fig IV-1) qui montre une structure de forme ovale ou le TiN bicouche est plus dense que le TiN. Le phénomène de croissance des couches minces est affecté par les paramètres de dépôt et la rugosité du substrat.

En revanche, la rugosité des prothèses articulaires (tête fémorale et rotule du genou) doit d'être comprise entre 5 et 40 nm [1] et par conséquent, l'augmentation de la rugosité de surface métallique peut accélérer considérablement l'usure abrasive du polyéthylène [2]. Bien que le taux d'usure diminue avec une rugosité faible (R_a inférieur à 50nm) la rugosité de la tête fémoral doit être maintenu de préférence : $R_a \leq 10\text{nm}$ pour maintenir de faibles forces de frottement entre les surfaces d'articulation et pour obtenir une lubrification complète du fluide corporel [2].

Les résultats AFM des dépôts TiN et TiN_{bicouche} déposés sur un substrat en inox 316L sont résumé sur le tableau IV-2.

Tableau IV-2. Paramètres de rugosité et tailles des grains déterminés par AFM

Revêtement	Rugosité	
	Ra (nm)	Rq (nm)
TiN	6.7769	8.4292
TiN _{bicouche}	4.6884	6.0021

Le tableau IV-2 montre les valeurs de la rugosité des deux dépôts TiN et TiN_{bicouche}. La rugosité arithmétique (R_a) et quadratique (R_q) des deux couches comprise entre 4.68 nm et 8.42 nm, le dépôt TiN_{bicouche} présente la plus faible rugosité. Les deux dépôts répondent à l'attente des prothèses $R_a \leq 10\text{nm}$.

En ce qui concerne les différences entre les microstructures observées par MEB (figure IV-1), les résultats AFM ne semblent pas apporter une quelconque explication hormis le fait que TiN_{bicouche} a une microstructure plus fine en matière de rugosité nanométrique.

IV-2 Analyse des performances mécaniques

IV-2.1 Analyse des propriétés mécaniques par nanoindentation

La technique de la nanoindentation est un procédé fiable qui permet d'apprécier les caractéristiques mécaniques des matériaux et, est spécialement adaptée pour les matériaux en couches minces. La dureté (H) et le module de Young ou module d'élasticité (E), comptent parmi les propriétés mécaniques intrinsèques des matériaux les plus important à l'échelle nanométrique.

La dureté et le module de Young ont été déduits à partir des courbes de chargement-déchargement.

Ce cycle peut être configuré en fonction du déplacement. On distingue alors trois phases : phase de chargement où la charge progresse simultanément jusqu'à une valeur maximale, s'ensuit le palier qui permet d'étudier le fluage du matériau et la phase de déchargement où la charge diminue jusqu'à atteindre sa valeur nulle.

En général, le mécanisme de déformation des revêtements sous indentation Berkovich est très complexe. Il est souvent accompagné de plusieurs phénomènes tels que la déflexion [3], la formation de fissures [4, 5], la saturation de la pression de contact, le délaminage du matériau,

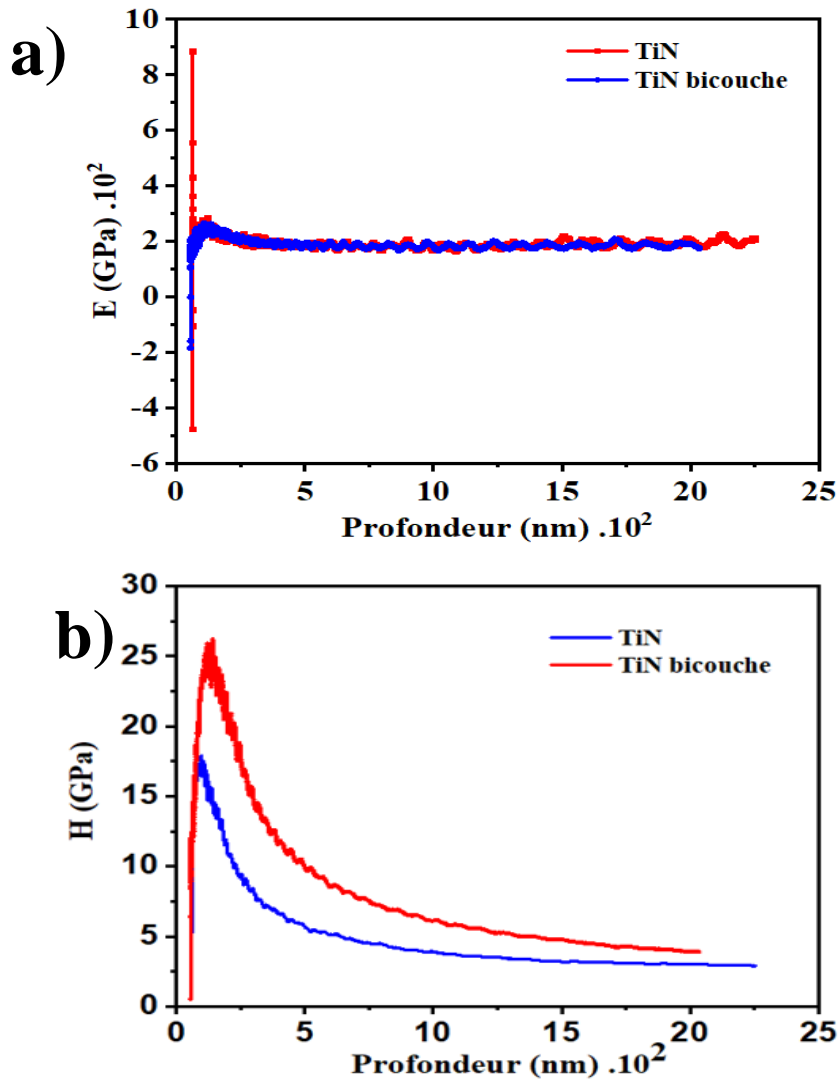


Figure IV-4. Estimation du module de Young et de la dureté par la nanoindentation.

la plastification durant la phase de décharge et la formation d'un pile-up (formation de bourrelets plastique autour de la pointe).

Les courbes chargements/déchargements de nos échantillons en fonction de la profondeur d'indentation sont présentées sur la figure IV-4.

Les calculs donnent les valeurs présentées dans le Tableau IV-3 :

Tableau IV-3. Valeurs obtenues après test de nano-indentation des revêtements élaborés

(H : dureté ; E : module de Young (élasticité))

Echantillons	H (GPa)	E (GPa)
TiN	18	250
TiN bicouche	25	250

D'après le tableau IV-2 nous observons que le dépôt TiN_{bicouche} présente la grande valeur : 25 GPa en comparaison avec le dépôt TiN en monocouche qui prend la valeur de 18 GPa.

Le rapport H^3/E^2 est un critère utilisé pour apprécier la résistance mécanique à la déformation plastique des revêtements [6]. Un rapport H^3/E^2 élevée implique une résistance élevée.

A partir des résultats mentionnés sur le tableau IV-2 il paraît que le dépôt TiN_{bicouche} prend le plus grand rapport H^3/E^2 en comparaison avec le rapport donné par le dépôt TiN en monocouche qui prend un faible rapport.

En conclusion :

Le dépôt TiN_{bicouche} a une résistance mécanique plus élevée que le dépôt TiN en monocouche.

IV-3 Analyse du Comportement tribologique

Introduction

Cette partie a été réalisée en utilisant deux (02) électrolytes différents ; la solution de Hank et le plasma sanguin. Une analyse comparée des comportements sera effectuée dans le but de monter l'influence du milieu sur les paramètres électrochimiques et donc sur le comportement à la corrosion des biomatériaux en couches minces.

L'analyse du comportement tribologique comporte les étapes suivantes : le suivi de l'évolution du coefficient de frottement et donc de l'évolution de la friction, l'analyse des traces d'usure pour en définir les mécanismes d'usure mis en jeu et l'estimation du taux d'usure par le calcul du volume d'usure dans le but d'avoir une estimation quantitative de l'usure.

Rappelons que le matériau antagoniste utilisé est celui d'une bille sphérique en alumine (Al_2O_3 ; $H=13$ GPa) ; Tous les détails du protocole utilisé pour cette étude sont donnés *au chapitre II*. Le choix de cet antagoniste est dicté par la création de conditions de test les plus sévères que possible. Des conditions plus appropriées utilisant des matériaux moins durs, se rapprochant le plus possible des conditions réelles c'est-à-dire se rapprochant des tissus osseux ont été déjà effectuées lors de précédents travaux tels que l'os de bovin, et le polyéthylène haute densité (UHMPE) [7, 8].

Les tests tribologiques ont été réalisés dans deux (02) milieux physiologiques différents à savoir dans une solution de *Hank* et dans une solution de plasma sanguin. Tous les tests de tribologie ont été effectués à 37°C.

IV-3.1 Evolution du coefficient de frottement (COF)

La figure IV-5 présente les résultats du suivi de l'évolution du COF en fonction de la distance de glissement.

Solution de Hank

Dans ce milieu, les courbes du COF présentent une évolution similaire pour les deux types d'échantillons TiN et TiN *bicouche* (Figure IV-5a). Les courbes sont caractérisées par deux étapes distinctes. Dans la première étape, le COF débute par une valeur assez basse ~ 0.2 suivi d'une augmentation abrupte jusqu'à une valeur limite $COF=0.7$ après $\sim 10m$ de glissement pour TiN et $COF=0.6$ au bout de $2m$ pour TiN *bicouche*. Cette phase de l'évolution du COF est une étape transitoire ou phase de rodage. Immédiatement après, débute la deuxième étape durant laquelle le COF tend à se stabiliser autour d'une valeur finale et ce jusqu'à la fin du test. C'est la raison pour laquelle la longueur totale de glissement est arrêtée (choisie) à $50m$, car au-delà de cette distance il n'aura aucun changement dans l'allure des courbes. Le COF moyen estimé par la machine est 0.65 ± 0.05 pour TiN et TiN *bicouche*.

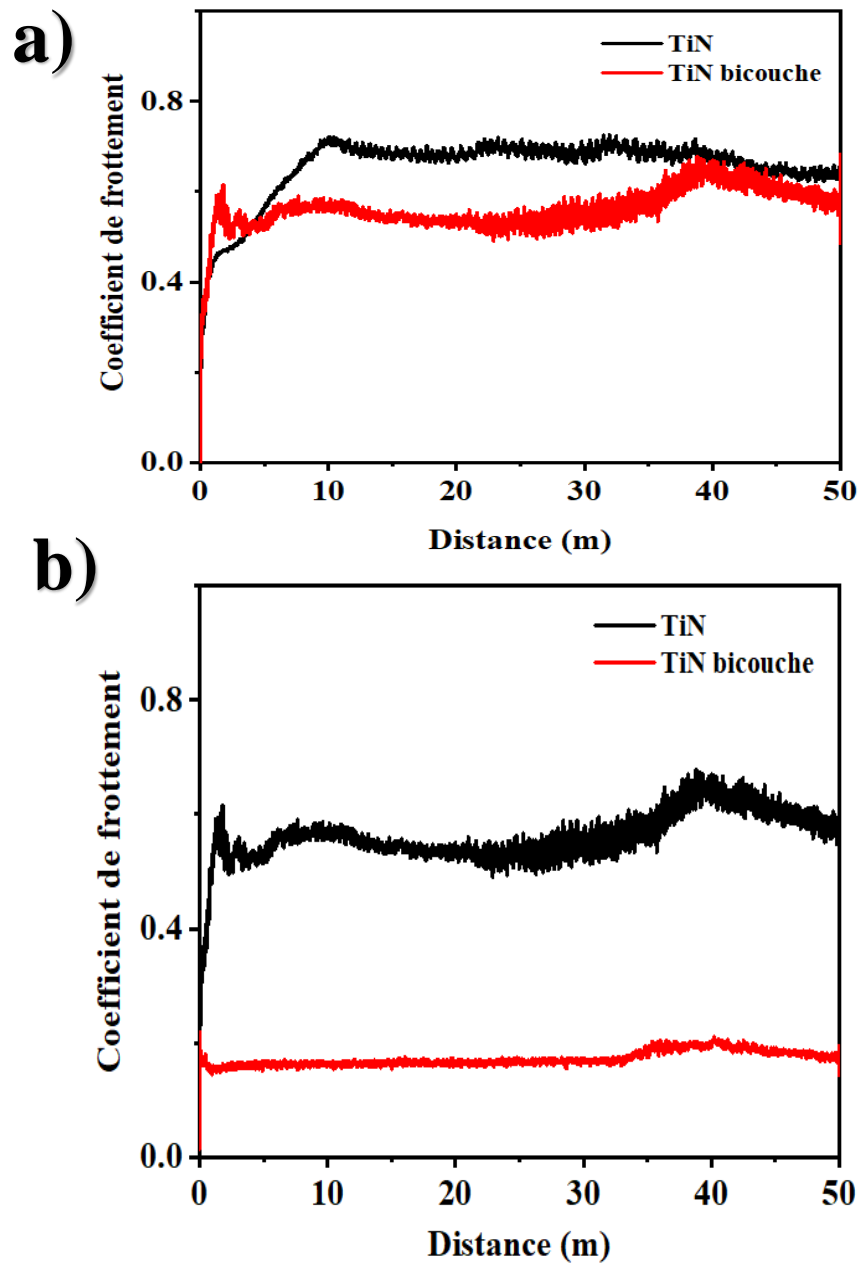


Figure IV-5. Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement

a) Solution de Hank ; b) Solution de plasma sanguin

Solution de plasma sanguin (Figure IV-5b)

Les tests dans le plasma sanguin indiquent une évolution du COF bien différente de celle observée dans la solution de Hank. D'une part, le COF montre de valeurs bien inférieures à celles observées dans la solution de Hank dans les deux cas (TiN et TiN bicouche).

D'autre part, le spécimen TiN bicouche (courbe en vert) montre une allure bien différente durant la phase de rodage ; le COF débute par une valeur assez élevée (~0.2 au bout de 2m) et tend à

se stabiliser autour de la valeur $\text{COF}=1.65 \pm 0.05$. Pour l'échantillon TiN, le COF moyen est $0,13 \pm 0.08$, cette valeur est automatiquement calculée par la machine (tribomètre).

A partir de ces résultats, il apparaît clairement que le plasma sanguin est un électrolyte moins agressif que la solution de Hank dans les conditions utilisées dans cette étude. La cause probable serait la composition chimique de l'électrolyte, étant donné que la solution de Hank contient des taux élevés en ions Cl⁻.

Deuxièmement, les deux milieux considérés ne semblent pas jouer aucun rôle de lubrification.

IV-3.2 Quantification de l'usure et détermination du taux d'usure

a) Microscopie optique

La figure IV-6 et IV-7 montrent l'état des pistes d'usure obtenu après le glissement d'une bille en céramique (Al_2O_3) contre les revêtements étudiés TiN et TiN bicouche dans les milieux physiologiques étudiés. Toutes les micrographies révèlent clairement les cicatrices laissées par le test de tribologie. L'analyse indique la présence de rayures (griffure) ainsi qu'une grande quantité de débris d'usure aussi bien à l'intérieur des pistes que sur les bords, ce sont généralement des signes d'une abrasion. Le second fait remarquable est la disparition totale du

revêtement (TiN). On remarquera également que les revêtements ont subi un décollement dans la région adjacente (sur les bords) aux pistes.

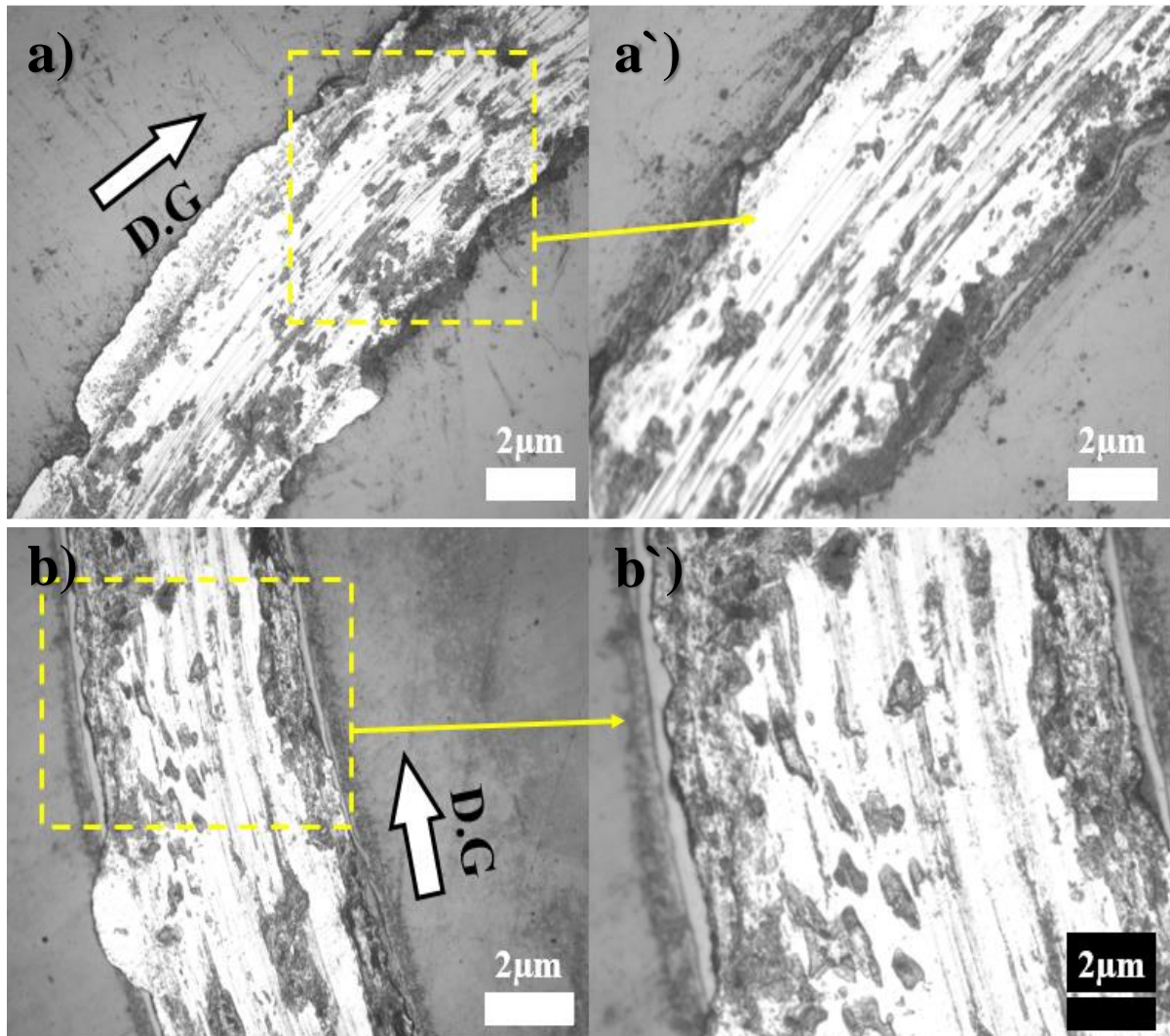


Figure IV-6. Micrographies optiques des pistes d'usure après les tests tribologiques de dans la solution de Hank : (a, a') TiN ; (b, b') TiN bicouche

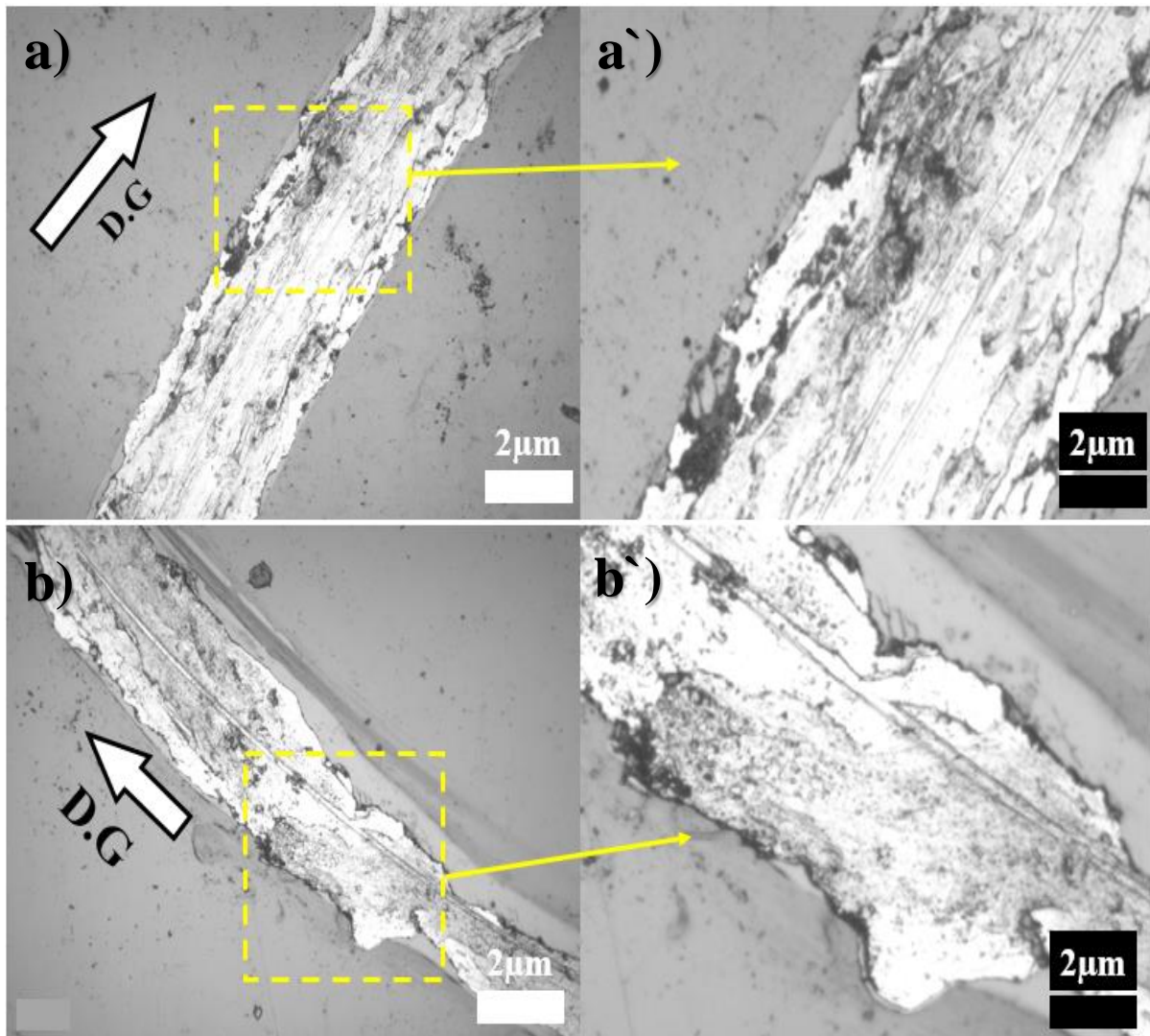


Figure IV-7. Micrographies optiques des pistes d'usure après les tests tribologiques de dans la solution de Plasma sanguin : (a, a') TiN ; (b, b') TiN *bicouche*

b) Profilométrie optique interférométrique.

La figure IV-8 montre des exemples d'images de Profilométrie optique 3D obtenues sur les films minces TiN (TiN et TiN *bicouche*) après les tests de tribologie (glissement contre une bille en Alumine, $H = 13$ GPa) dans les deux milieux utilisés (solution de Hank et Plasma sanguin frais).

Les cicatrices d'usure montrent de profonds sillons et confirment la rupture totale des revêtements vus auparavant sur les micrographies optiques (figure IV-6 et IV-7).

L'estimation du taux spécifique d'usure repose sur la prise en considération de plusieurs images en 2D. La surface d'usure (surface usée) est calculée sur la base d'une somme totale de petits rectangles droits par conséquent le volume d'usure total sera estimé comme le produit de cette surface usée et du périmètre de la cicatrice supposée circulaire. Les détails de ce calcul sont

bien exprimés dans nos travaux antérieurs [9]. Les machines de tribométrie *CSM Instrument* sont équipées de logiciels permettant une d'évaluer le volume d'usure à 0.1 % de fiabilité.

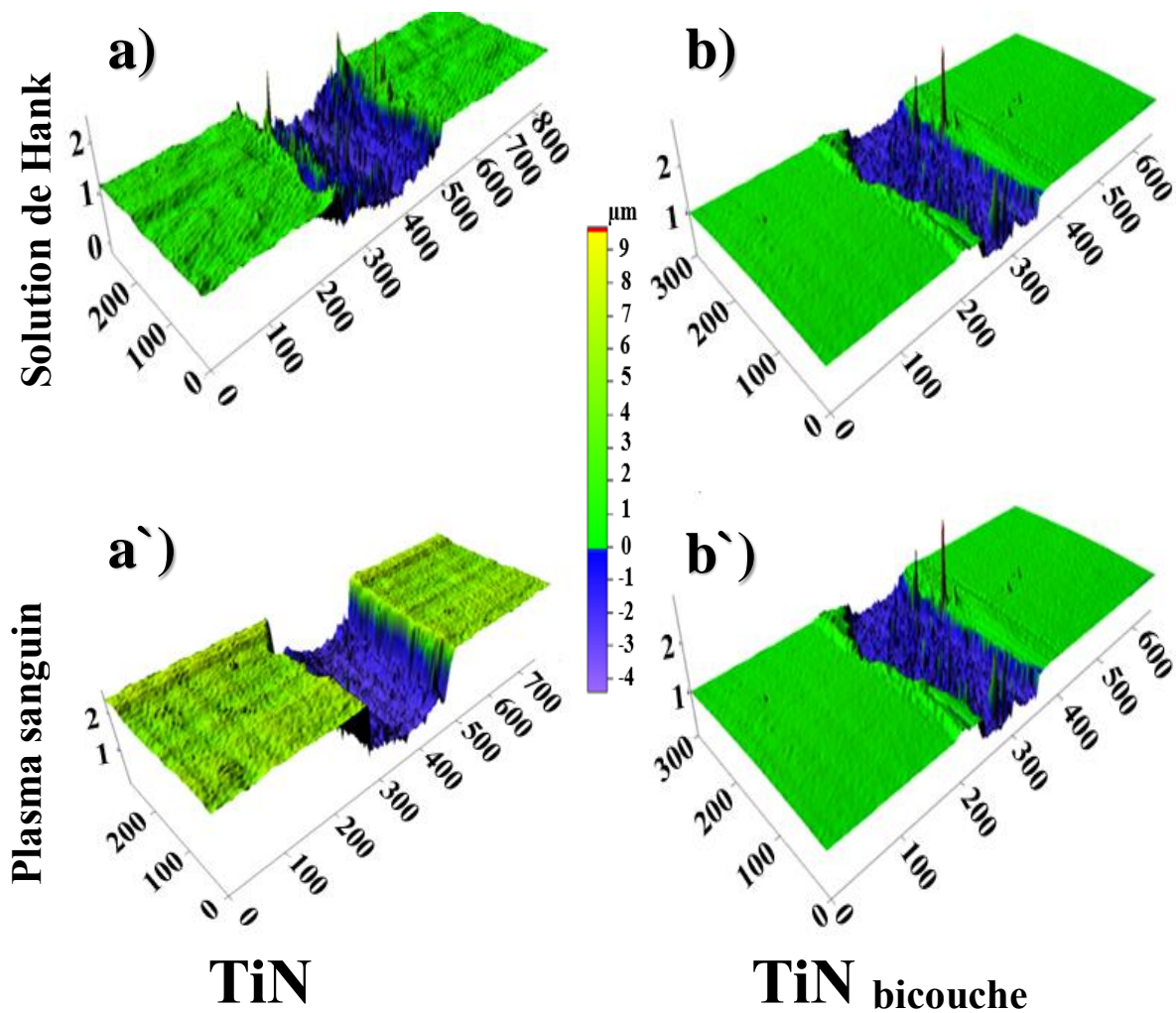


Figure IV-8. Aspect des pistes d'usure après les tests tribométrique vus par profilométrie optique 3D obtenus dans les deux solutions physiologiques

(a, a') TiN ; (b, b') TiN bicouche

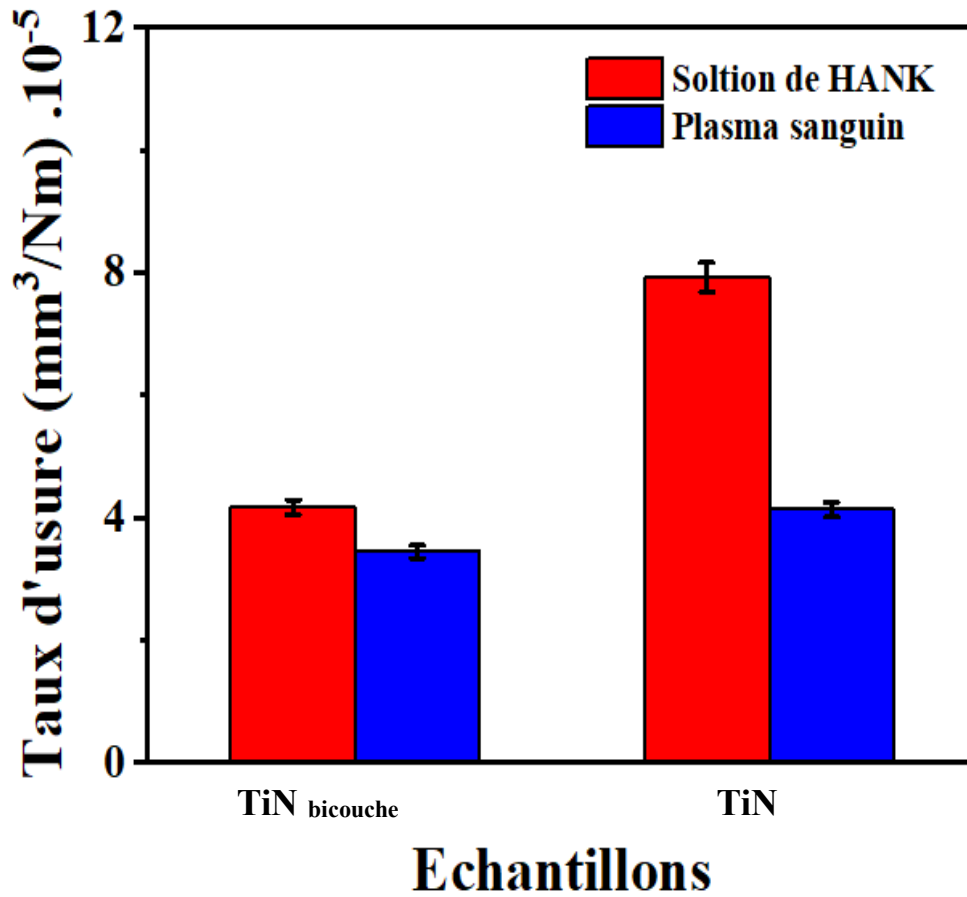


Figure IV-9. Evaluation du taux spécifique d'usure.

En conclusion

Au préalable, rappelons que tous les échantillons ont été testés dans les mêmes conditions.

- Au vu des résultats exprimé dans la figure IV-9, il est clair que le plasma sanguin provoque moins de volume d'usure que la solution de Hank. Ce résultat serait éventuellement du, d'une part cette dernière contient des ions Cl^- très agressifs et d'autre part le plasma sanguin contient des protéines qui pourraient éventuellement atténuer l'agressivité du milieu.

L'estimation du volume d'usure (taux d'usure) est en conformité avec les résultats de la friction (figure IV-9)

- Le deuxième résultat important est le fait que l'échantillon TiN bicouche donne une meilleure résistance à l'usure par frottement que l'échantillon TiN. Ceci est valable pour les deux milieux considérés.

La raison serait la différence en dureté, étant donné que $H_{(TiN\ bicouche)} = 25\ GPa$ est plus élevée que $H_{(TiN)} = 18\ GPa$ (Chap. IV 2) donc TiN bicouche présente une plus grande résistance à l'usure par frottement.

c) Microscopie électronique à balayage

1. Analyse des mécanismes d'usure pour l'échantillon TiN

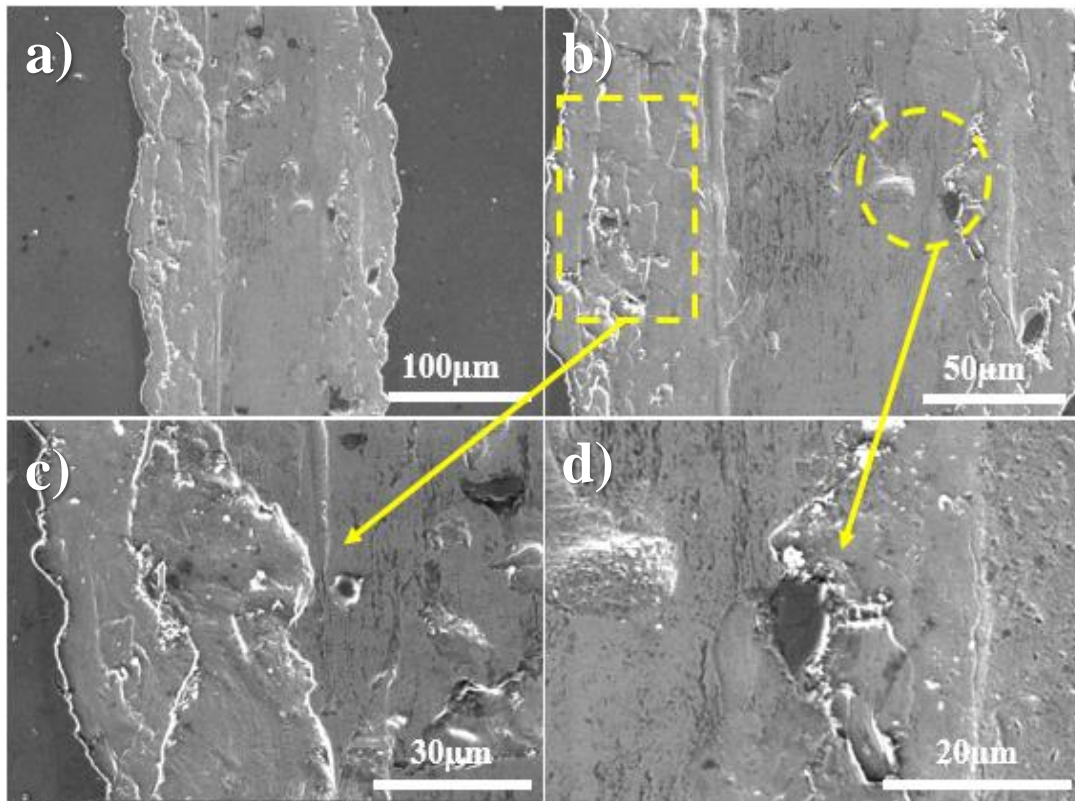


Figure IV-10. Micrographies MEB : Aspect des pistes d'usure observés sur l'échantillon TiN après les tests de tribologie dans la solution de Hank

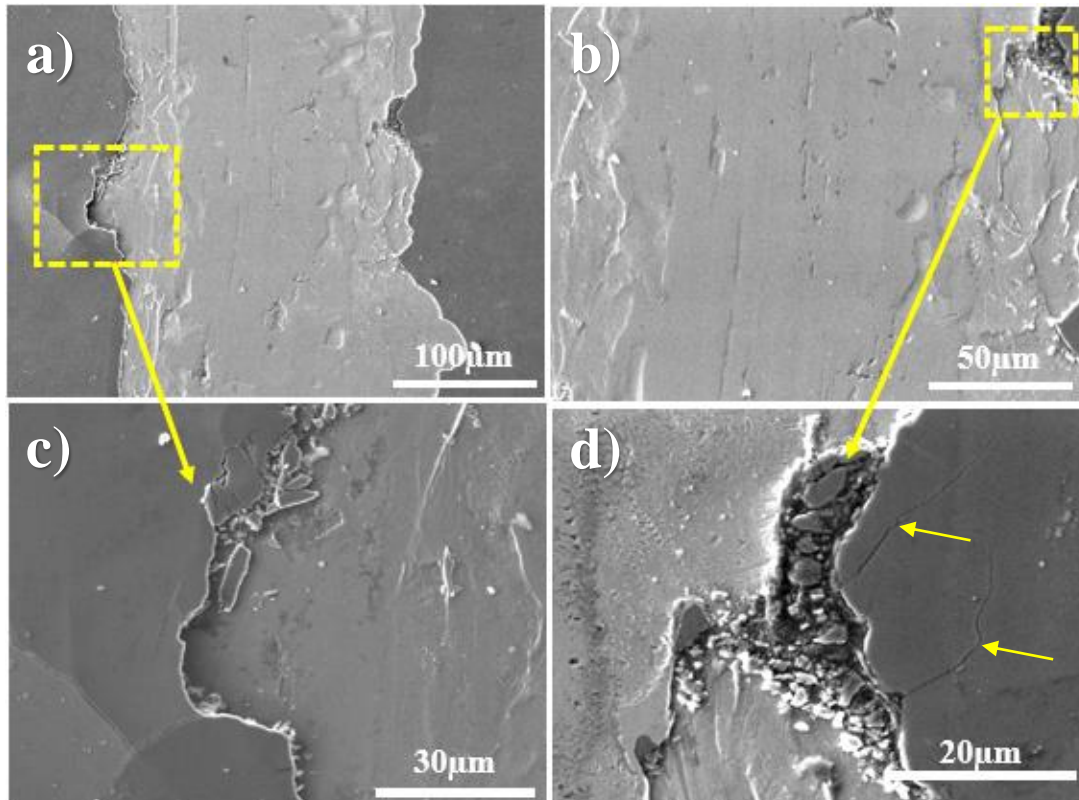


Figure IV-11. Micrographies MEB : Aspect des pistes d'usures observées sur l'échantillon

TiN après les tests de tribologie dans le plasma sanguin

L'analyse par microscopie électronique des échantillons, testés dans les deux milieux physiologiques, révèle les phénomènes suivants :

- Présence d'une quantité importante de débris d'usure étalée (aplatie) au centre des pistes et sur les bords. La figure IV-11c et d montrent des exemples de fragments (morceaux) issue de la destruction du revêtement. Ces fragments seront par la suite réduits en débris de plus en plus fins. Ces fragments se retrouvent également incrustés dans la matrice du substrat comme le montre la figure IV-10d (image avec 20µm)

Le glissement dans un fluide liquide ne provoque pas forcément d'oxydes car la température due aux frottements des deux antagonistes l'un contre l'autre n'est généralement pas très élevée ; la température du fluide est maintenue constante à 37°C.

Par conséquent la formation des débris se fait essentiellement par broyage mécanique et pas de réaction chimique telle que l'oxydation.

- Des griffures très fines dans la direction de glissement (rayures). Ces traces sont provoquées par des particules fines plus dures que le substrat.

- Un décollement des revêtements aux niveaux des bords des pistes d'usure. Ce qui a pour conséquence la création de formes irrégulières, déchiquetées des bordures des pistes d'usure.

2. Analyse des mécanismes d'usure pour l'échantillon TiN bicouche

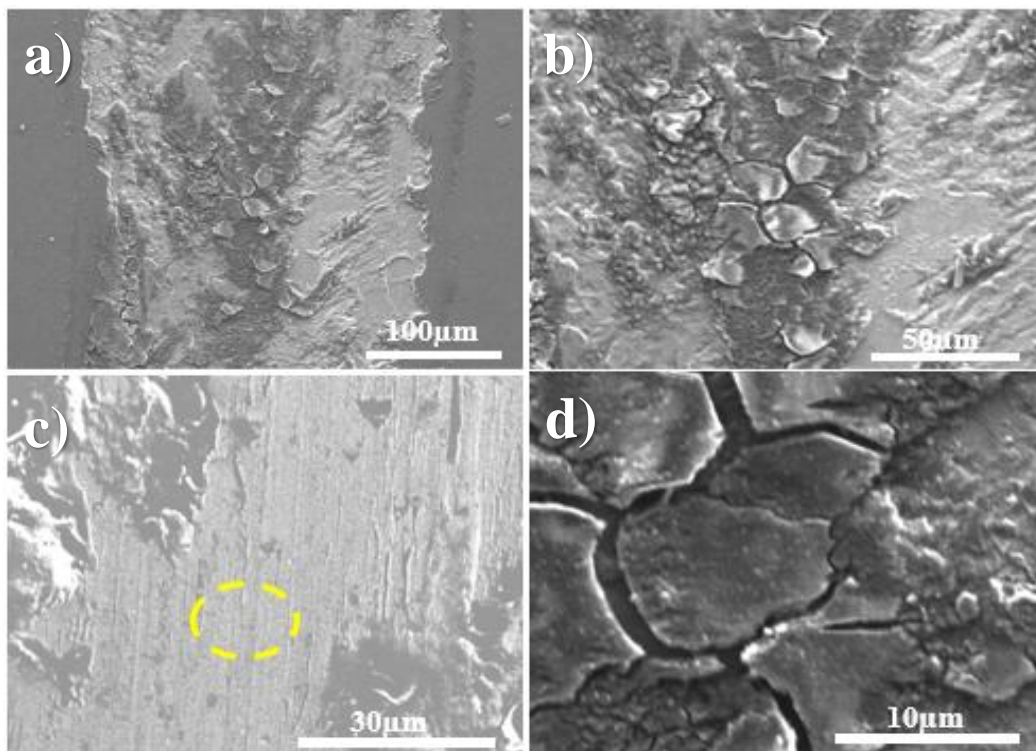


Figure IV-12. Micrographies MEB : Aspect des pistes d'usures observées sur l'échantillon TiN bicouche après les tests de tribologie dans la solution de Hank

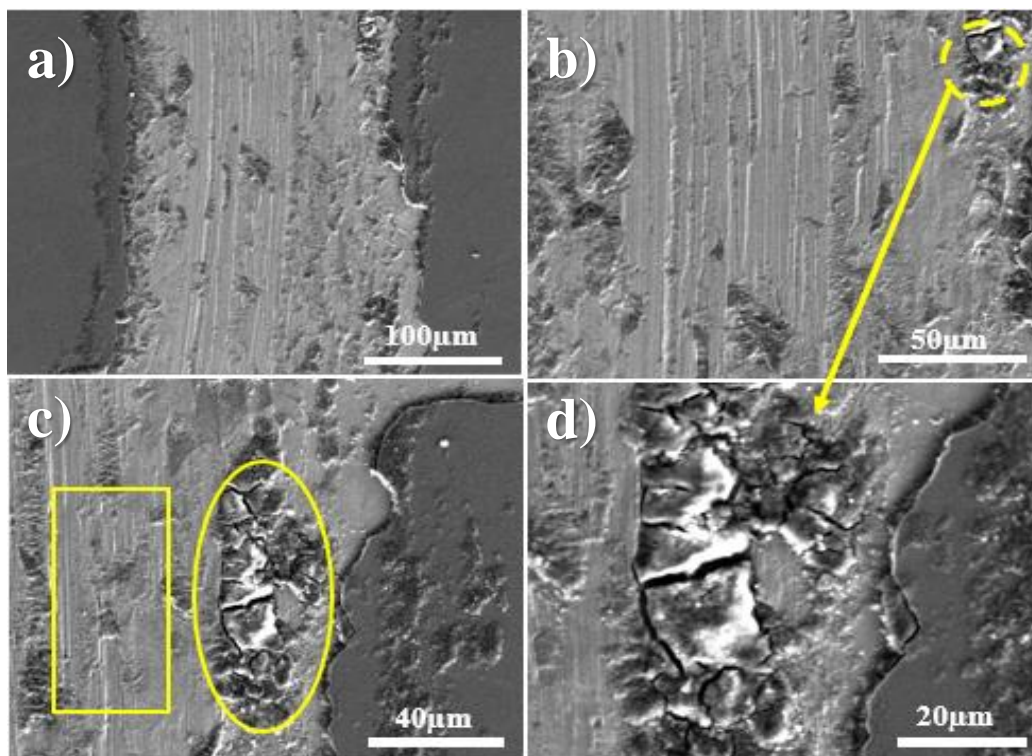


Figure IV-13. Micrographies MEB : Aspect des pistes d'usure observée sur l'échantillon TiN bicouche après les tests de tribologie dans le plasma sanguin tu

Les figure IV-12 et IV-13 montrent les mêmes effets que ceux produits sur les échantillons de type TiN : des griffures, des débris étalés (compactés) sur les pistes et empilés sur les bords et enfin le décollement du revêtement ce qui lui donne un aspect irrégulier des bordures.

L'analyse par MEB montre également une quantité importante de fragments, de taille assez importante (~ 5-15 μ m) issus de la destruction du revêtement. Ces fragments s'incrustent dans la matrice métallique (fig. IV 13 c-d). Par la suite, ils seront extraits « délogés » laissant derrière eux des empreintes : zones creuses. Ceci suggère un éventuel phénomène d'adhésion.

D'un autre côté, les pistes d'usure (fig IV-12) apparaissent couvertes de fragments enrobés de résidu de l'électrolyte qui s'est asséché (*Hank* et Plasma sanguin) et qui leur donne cet aspect en relief « d'écaillés » aux fragments du film. Rappelons que les échantillons ne sont pas nettoyés après le test de tribologie et que les liquides physiologiques avec le temps (entre le test de tribologie et l'analyse MEB) sont susceptibles de produire des dépôts solides.

En conclusion, l'analyse des mécanismes d'usure indique que tous les échantillons ont subi de sévères dommages ayant conduit à la destruction totale des revêtements TiN. Le principal mécanisme mis en jeu durant le frottement par glissement est l'usure par abrasion. Une éventuellement usure par adhésion, pourrait y avoir lieu aux vues des empreintes laissées sur les pistes (bien visible sur les figures-IV 11b, et IV 13b-c).

Au cours des premiers instants du processus du frottement par glissement, les deux antagonistes entrent en contact par l'intermédiaire des aspérités ce qui conduit à la formation des premiers débris, issus à la fois du partenaire statique (la bille en alumine) et du revêtement (film TiN). En conséquence, les forces de friction augmentent car au fur et à mesure que le frottement progresse, ces débris deviennent à leur tour des produits abrasifs ce qui s'exprime par l'évolution du COF durant la phase du rodage Fig. IV-5.

Durant le régime stationnaire, le processus de destruction du film se poursuit par élimination successive des couches une par une. Lorsque l'épaisseur du film atteint une limite maximale (quelques dizaines de nanomètres) il se rompt, conduisant ainsi à la formation de fragments de tailles assez importantes qui se collent et s'incrustent dans la matrice dans un premier temps. Par la suite ils seront broyés et réduits en débris plus fins (exemple figure IV-11 d) ou bien extraits (décollés) ; laissant derrière eux des creux ou empreintes.

IV-4 Analyse du comportement électrochimique par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Le caractère corrosif joue un rôle clé pour un matériau distingué à l'application biomédical ; de ce fait, l'étude de comportement à la corrosion des dépôts TiN et TiN _{bicouche} est effectuée.

L'influence du temps d'immersion sur la corrosion des dépôts TiN et TiN _{bicouche} était le but de cette partie du travail ; Les figures III-14, III-15, III-16 et III-17 montrent les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (les courbes de *Nyquist*) obtenue pour les revêtements testés TiN et TiN _{bicouche} dans la solution de *Hank* à 37°C. Les tests sont effectués sur les échantillons après un temps d'immersion (24h, 3jrs, 7jrs et 28jrs) dans la solution de *Hank* à une température de 37°C.

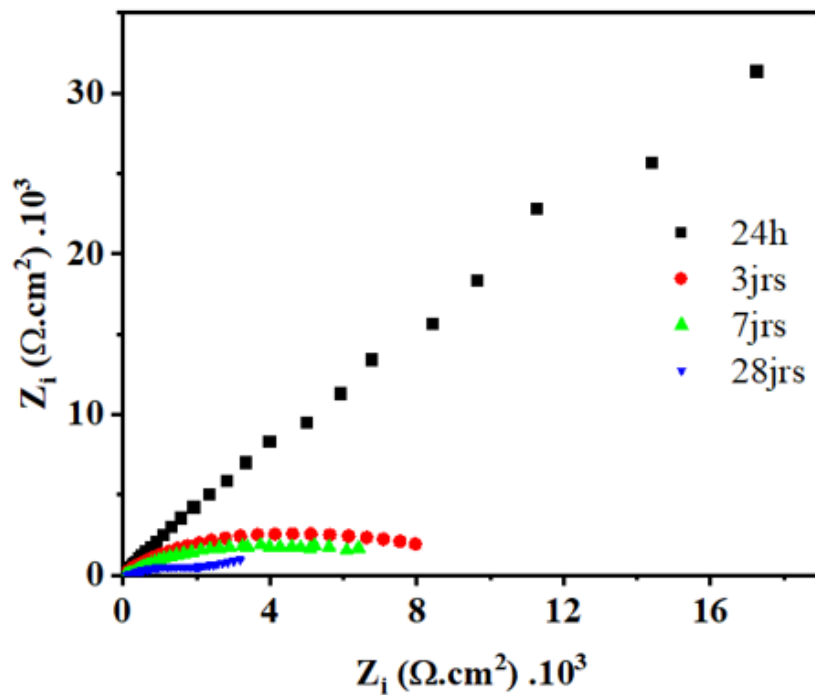


Figure III-14. Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'échantillon TiN après immersion dans une solution de Hank pendant 24h, 3jrs, 7jrs, et 28jrs.

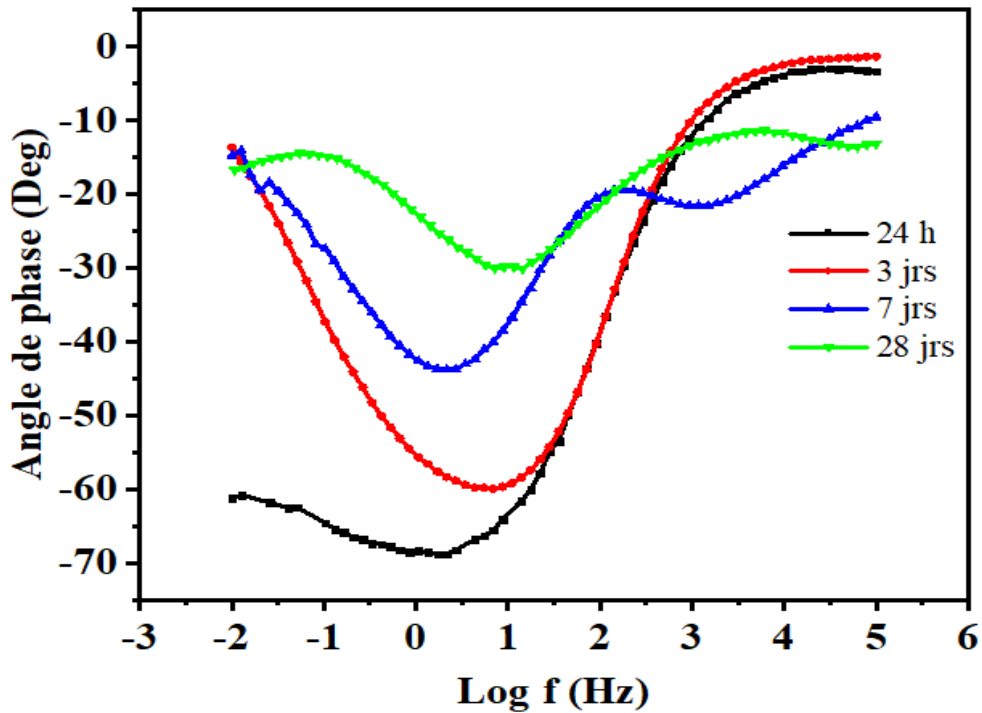


Figure III-15. Les diagrammes de Bode (angle de phase vs. fréquences) obtenus pour l'échantillon TiN après immersion dans une solution de Hank pendant 24h, 3jrs, 7jrs, et 28jrs.

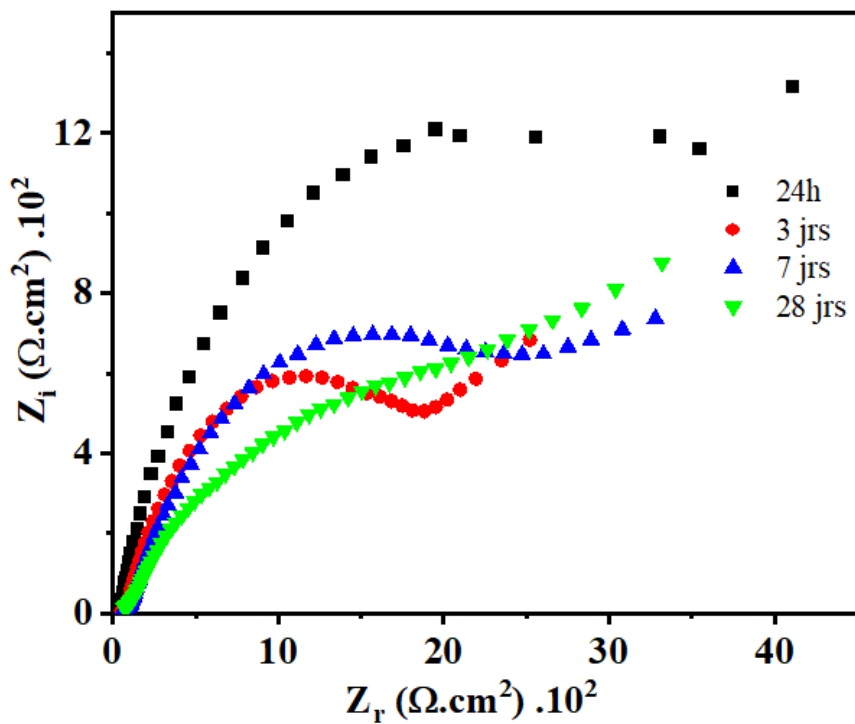


Figure III-16. Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'échantillon TiN bicouche après immersion dans une solution de Hank pendant 24h, 3jrs, 7jrs, et 28jrs.

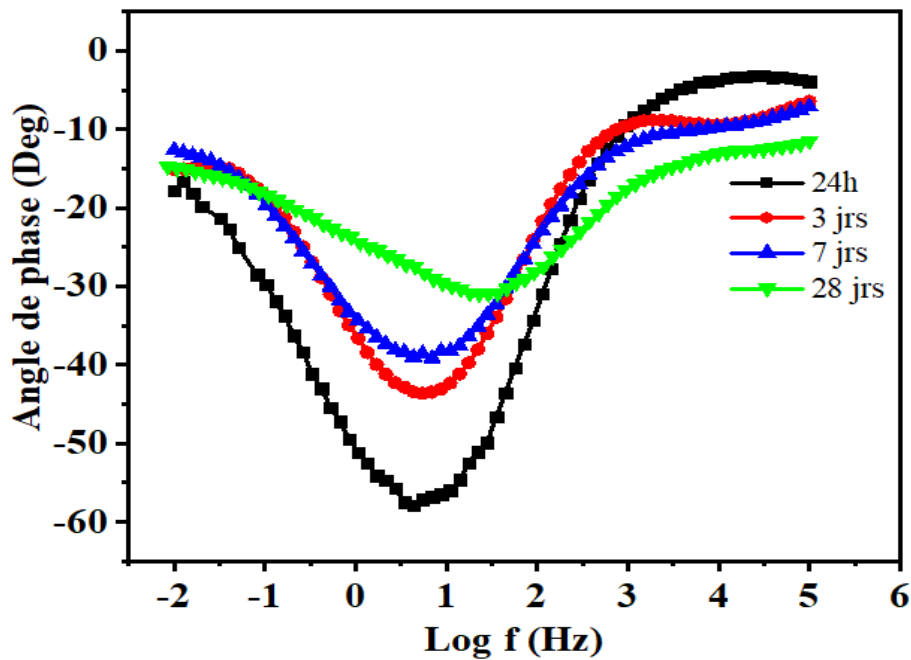


Figure III-17. Les diagrammes de Bode (angle de phase vs. fréquences) obtenus pour l'échantillon $TiN_{bicouche}$ après immersion dans une solution de Hank pendant 24h, 3jrs, 7jrs, et 28jrs.

Les données extraites de l'EIS sont détaillées dans les tableaux III-4 et III-5 obtenus par le logiciel EC-Lab selon le modèle de circuit équivalent appliqué

Tableau III-4. Paramètres de spectroscopie d'impédance électrochimique du revêtement TiN .

	Re (Ω)	CPE_{layer} ($\mu F/cm^2$)	a_1	R_{pore} (Ω)	CPE_{dl} ($\mu F/cm^2$)	a_2	R_{ct} ($k\Omega$). 10^3	W (Ω)
24h	25.04	$0.2033 \cdot 10^{-3}$	0.7764	74 737	$0.1183 \cdot 10^{-3}$	1	129.141	-
3jrs	31.17	$0.165 \cdot 10^{-3}$	0.7845	1 196	$0.1228 \cdot 10^{-3}$	0.4179	9.412	-
7jrs	50.15	$0.1711 \cdot 10^{-3}$	0.4329	413	$51.54 \cdot 10^{-3}$	0.8441	8.548	-
28jrs	101.5	$0.1943 \cdot 10^{-3}$	0.5081	2 447	$0.1725 \cdot 10^{-6}$	0.962	0.05681	214.1

Tableau III-5. Paramètres de spectroscopie d'impédance électrochimique du revêtement $TiN_{bicouche}$.

	Re (Ω)	CPE_{layer} ($\mu F/cm^2$)	a_1	R_{pore} (Ω)	CPE_{dl} ($\mu F/cm^2$)	a_2	R_{ct} ($k\Omega$). 10^3	W (Ω)
24h	32.23	$0.4093 \cdot 10^{-3}$	0.9545	416.9	$0.4227 \cdot 10^{-3}$	0.6849	2.742	242.2
3jrs	47.58	$11.58 \cdot 10^{-6}$	0.7105	28.01	$0.2681 \cdot 10^{-3}$	0.6971	1.657	157.9
7jrs	55.84	$24.19 \cdot 10^{-6}$	0.6188	37.04	$0.2853 \cdot 10^{-3}$	0.6015	2.482	135.5
28jrs	1.666	$0.6333 \cdot 10^{-3}$	0.1997	159.5	$0.3483 \cdot 10^{-3}$	0.5511	0.7273	2 515

L'analyse de ces résultats représenté par le diagramme de *Nyquist* pour les revêtements à base de nitrure de titane révèle deux constantes de temps dont deux boucle capacitive à basse fréquence traduisant la double couche à l'interface revêtement/électrolyte est donc la présence d'une couche de produit de corrosion. Pour chaque spécimen testé le tracé de *Nyquist* semble être un arc de demi-cercle suivi à haute fréquence pour l'échantillon ($\text{TiN}_{\text{bicouche}}$) par une diffusion qui peut être due à une diffusion des espèces qui construit le dépôt $\text{TiN}_{\text{bicouche}}$ dans l'électrolyte (solution de *Hank*). Le plus grand diamètre de l'échantillon de courbure suggère qu'il offre une plus grande résistance au processus de transfert de charge. On observe toujours la présence de ces trois constantes de temps pour les deux échantillons (TiN) et ($\text{TiN}_{\text{bicouche}}$) après chaque période d'incubation c.à.d. l'allure de la courbe reste la même seulement un changement au niveau du diamètre de courbure.

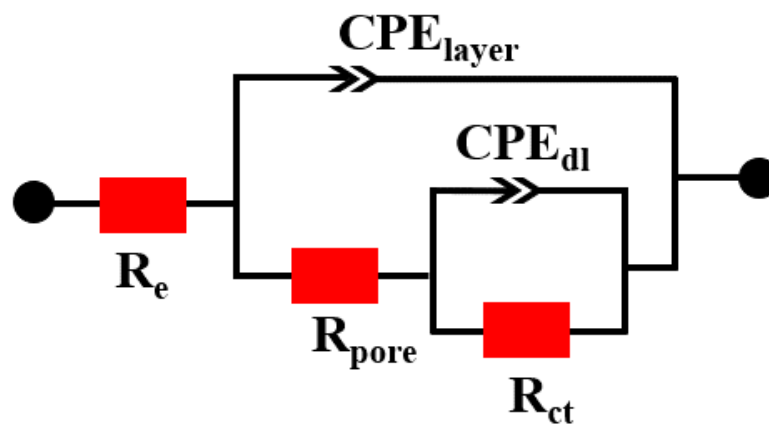


Figure III-18. Modèle de circuit équivalent utilisé pour les revêtements $\text{TiN}_{\text{monocouche}}$

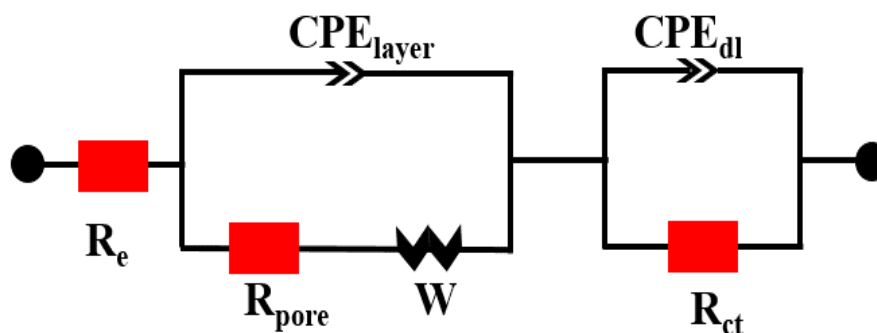


Figure III-19. Modèle de circuit équivalent utilisé pour les revêtements $\text{TiN}_{\text{bicouche}}$

Alors, pour l'échantillon (TiN) on observe qu'après incubation de 24h à $T^{\circ}\text{C}=37^{\circ}\text{C}$ l'échantillon présente une grande résistance au processus de transfert de charge ($R= 129.141 \cdot 10^3 \Omega$) on compare avec les autres expériences après 3jrs et 7jrs et 28jrs d'incubation la

résistance diminue avec le temps pour prendre des valeurs de **9.412 .10³ Ω**, **8.584 .10³ Ω** et **0.05681 .10³ Ω** respectivement.

Pour l'échantillon (TiN _{bicouche}), le test effectué après 24h d'incubation montre la plus grande résistance au processus de transfert de charge (**R=242.2 Ω**), la période de 3jrs d'incubation a entraîné une diminution de la résistance ou on a remarqué une diminution de la capacité de la double couche (de 0.409 3 .10⁻³ μF.cm² à 11.58 .10⁻⁶ μF.cm²) également une diminution de la résistance de transfert de charges (**R=1.657 .10³ Ω**). Cette diminution est associée à une diffusion des éléments du dépôt dans l'électrolyte. Par contre, on a enregistré après une période de 7jrs d'incubation une augmentation de la capacité de la double couche avec une valeur enregistrer de **24.19 .10⁻⁶ μF.cm²** et une augmentation de la résistance au processus de transfert de charge (de **1.657 .10³ Ω** à **2.482 .10³ Ω**) ce qui est dû à une formation d'une couche bioactive à la surface de l'échantillon (TiN _{bicouche}), ce film est une couche minérale formé pendant l'incubation de l'échantillon dans la solution de *Hank* à 37°C . Au bout de 28jrs on marque une chute de résistance pour atteindre la valeur de **0.7273 .10³ Ω** (diminution du rayon de demi-cercle de la boucle capacitive présenté sur le graph de *Nyquist*). Dans la deuxième partie du graph, on a enregistré toujours le phénomène de la diffusion qui peut être dû à la dissolution du dépôt TiN ou bien de la couche minérale formée dans la solution d'étude (solution de *Hank*) ; D'après ce résultat obtenu après une période de 7jrs d'incubation on peut dire que la couche formée sur la surface des échantillons à améliorer a un moment donné la résistance à la corrosion du dépôt TiN.

Discussion

D'après la littérature précédente, le comportement corrosif d'un alliage dépend largement de l'intégrité, de la composition, de l'épaisseur et de l'homogénéité du film protecteur. Si le film passif est brisé ou se dissout en raison de facteurs mécaniques ou chimiques, la coulée peut avoir un comportement de corrosion active et une dissolution peut se produire [10]. Et c'est notre cas étudier en vue que notre solution utiliser et riche en élément agressive tel que les ions chlorures (Cl⁻) qui peut affecter notre revêtement. D'un autre côté, on peut constater que les dommages mécaniques du revêtement lors du procédé d'élaboration peut résultent de l'apparition de défauts qui exposent le substrat, ce qui réduit la résistance à la corrosion des composants revêtus [11]. Les examens MEB effectué sur les surfaces des revêtements ont également montré des pores, des microfissures et des gouttelettes de revêtement pour les surfaces des dépôts de TiN et TiN _{bicouche}, en particulier dans le revêtement monocouche de TiN [12].

Les courbes de *Nyquist* ont montré les mêmes formes pour les deux types de dépôt, dans un même électrolyte. Cela pourrait être lié au même comportement de corrosion pour ces divers échantillons.

La résistance maximale à la corrosion a été obtenue par le revêtement TiN après 24h.

D'un autre côté, l'augmentation de la résistance à la corrosion enregistrée après la période de 7jrs pour le dépôt TiN bicouche est due à la formation d'une couche minérale dite « apatite » similaire à l'os vivant [13], cette couche a pu renforcer la capacité de la couche avec sa formation au niveau des pores existant à la surface du dépôt au profil du processus d'élaboration. Mais bien que la résistance à la corrosion a été amélioré au bout de certain temps elle a chuté encore une fois (28jrs), et cela et du à la structure de la couche formé (couche de phosphate de calcium) qui est caractérisé par une morphologie spongieuse et fragile (pores interconnecter et croissance hasardeuse) [13]. Par conséquent, la couche a été affecté par les éléments agressive de la solution (ions chlorure) et dissolu avec les éléments composé du dépôt ou on a remarqué le phénomène de diffusion.

IV-5. Etudes du comportement biologique des films élaboré

IV-5.1. Bio activité

Pour qu'un biomatériau soit bien implanté et ne risque aucun échec d'endommagement, il doit être intégré dans le site qui lui est affecté (pour lequel il est destiné). Cette aptitude peut être estimée selon la capacité du matériau à former une forte liaison avec le tissu vivant (os vivant) c'est-à-dire l'aptitude à l'ancrage des cellules sur l'implant (le matériau de l'implant).

La formation d'une couche d'hydroxyapatite est la façon la plus rapide pour l'intégration du biomatériau au tissu osseux et pour étudier la capacité des dépôts TiN et TiN_{bicouche} à former ce type de liaison un test de bioactivité est effectué.

La figure IV-14 a) et b) représente le résultat d'analyse SEM et EDS des échantillons TiN et TiN_{bicouche} respectivement après immersion pendant 28jrs dans une solution similaire aux fluides corporelle (Solution de *Hank*).

Comme la figure IV-20 le montre, la surface des deux échantillons (TiN et TiN_{bicouche}) est totalement recouvertes avec une couche très fine de calcium de phosphate (couche Ca-P) qui est caractérisée avec une fragilité et une hétérogénéité [13]. La morphologie de la couche n'apparaît pas tellement dense avec l'existence des pores. La figure IV-20, montre des spectres EDS des couches Ca-P correspondantes qui se sont formés lors des tests de bio réactivité (spectres en rouge).

Le (Rapport molaire Ca/P), calculés pour TiN et TiN_{bicouche}, sont respectivement de 1.75 et 0,78. Par conséquent, on peut considérer que la couche formée à la surface du dépôt TiN et de nature CHA, l'analyse semi-quantitative EDS montre que la composition des couches Ca-P pour TiN_{bicouche} n'est pas proche de l'HAp physiologique (rapport Ca/P doit être compris entre 1,35 et 1,46), ni de CHA, c'est-à-dire le rapport Ca/ P doit être compris entre 1,33 et 1,8 [14, 15].

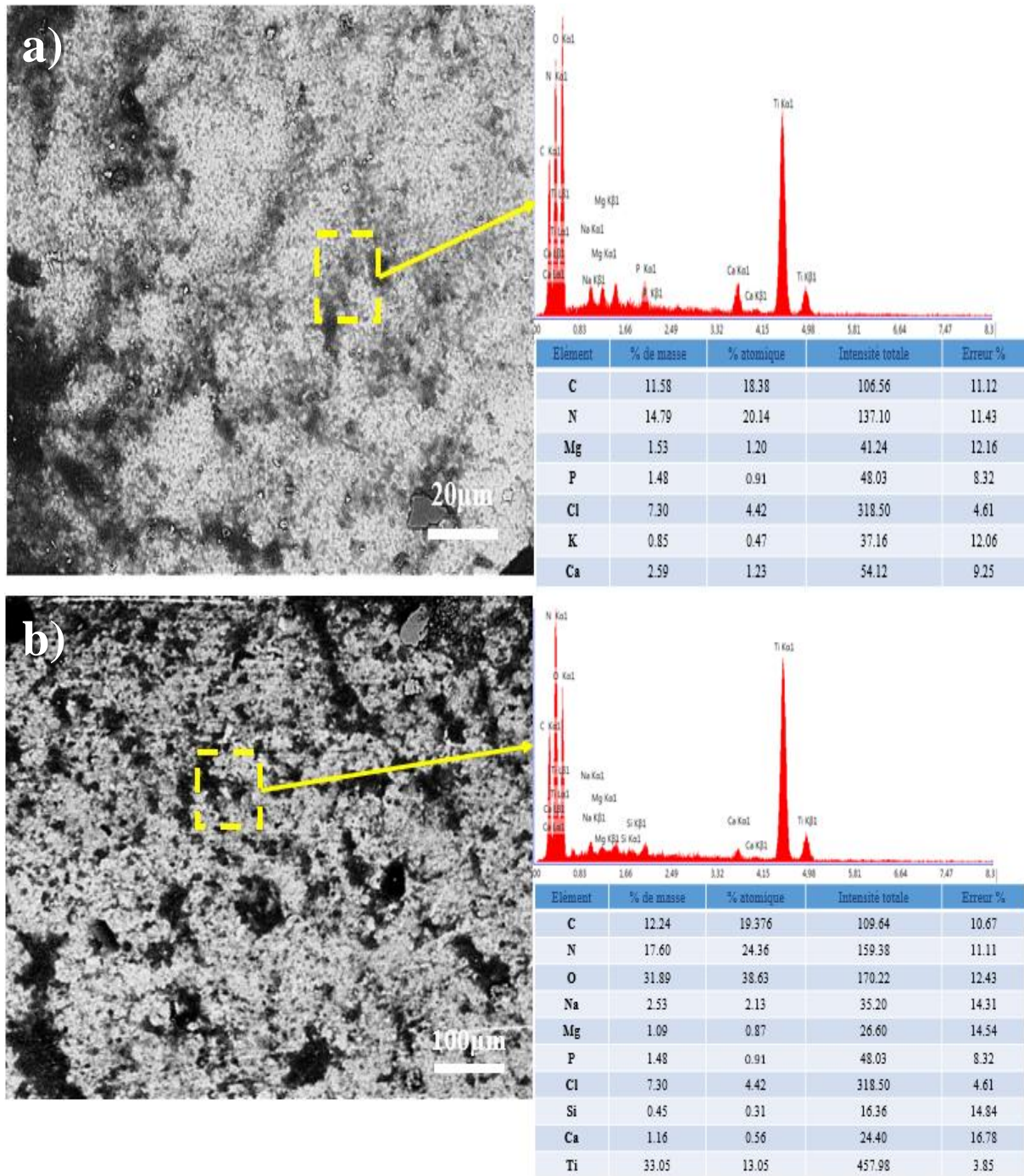


Figure IV-20. Images MEB des surfaces obtenues sur les échantillons : a)TiN, (b)TiN bicouche , après le test de bioactivité in vitro avec l'analyse EDS.

IV-5.2. Performance d'adhésion antibactérienne *in vitro*

La figure IV-15 présente les résultats quantitatifs des tests d'anti-adhésion bactérienne des surfaces étudiées par rapport aux bactéries *S. Aureus*. Globalement, comme on peut le constater, une adhésion bactérienne s'est produite avec les deux types de matériaux, donc aucune absence totale d'adhérence n'a été mise en évidence. La surface TiN bicouche a montré de meilleures performances. En d'autres termes, il a été observé que la surface du revêtement TiN bicouche avait la plus faible propension à l'adhérence bactérienne.

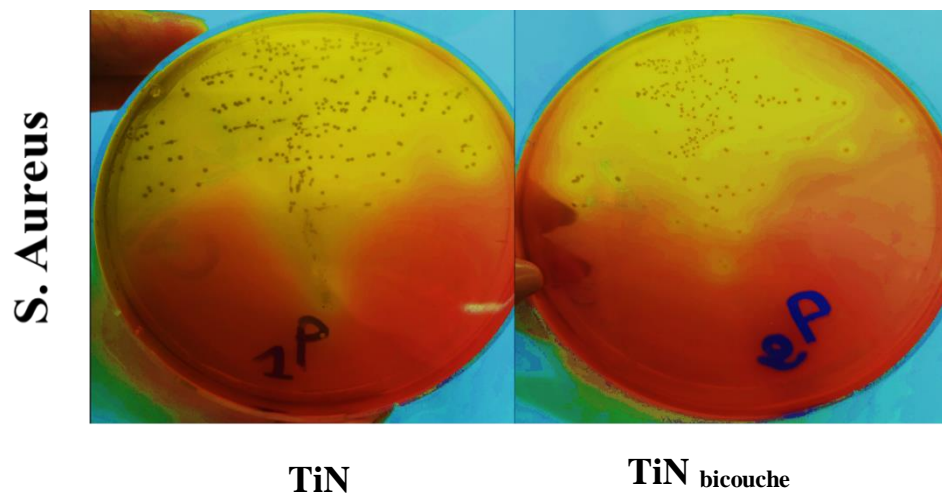


Figure IV-21. Résultats visuelle des tests d'anti-adhésion bactérienne pour les revêtements élaborés : TiN et TiN bicouche

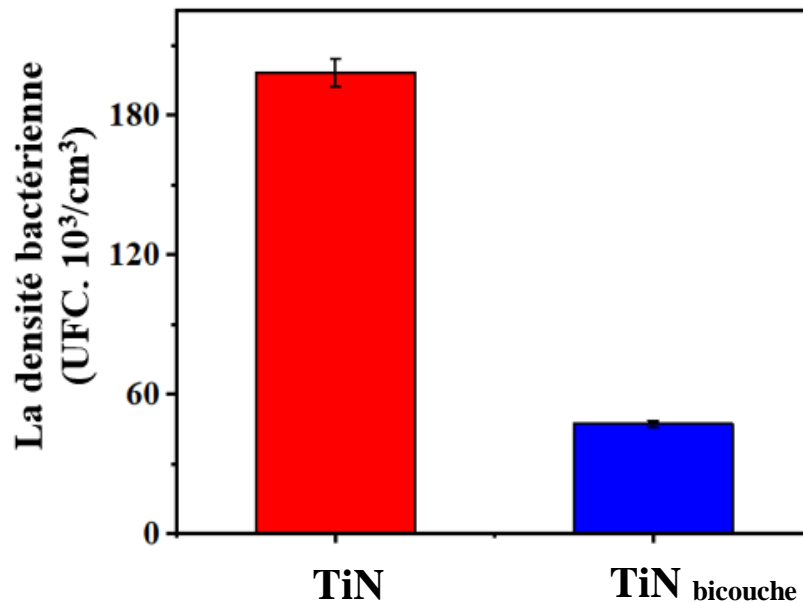


Figure III-22. Résultats des tests d'adhésion antibactérienne des échantillons étudiés : TiN, TiN bicouche contre le germe de *S. Aureus*

L'échantillon TiN bicouche présente moins de bactéries adhérentes résiduelles ((47.25±1.41) .10³ UFC/cm² versus *S. aureus*, alors que le revêtement TiN monocouche présente les pires performances ((198.4 ± 5,95) .10³ UFC/cm² versus *S. aureus*).

L'une des causes de l'échec de l'implant est l'infection microbienne. L'adhésion bactérienne peut initier des infections dans les biomatériaux, le biofilm résultant étant souvent associé à une résistance bactérienne aux antibiotiques. Il en résulte ensuite des infections bactériennes prolongées [16]. Par conséquent, l'inhibition de l'adhésion bactérienne à la surface de l'implant est essentielle pour éliminer les infections associées [17].

D'après la majorité des études faites en paravent l'augmentation de la teneur en argent ou d'autres éléments antibactériens dans un dépôt TiN dopé par ces éléments en raison d'augmenté l'efficacité antimicrobienne à effectuer une augmentation d'inhibition microbienne, dans notre cas on a essayé de vérifier le rôle de l'Azote si en réalise un dépôt de nitrure de titane (TiN) avec une augmentation de la teneur en azote.

D'après les expériences antibactériennes effectuées ont indiqué une performance antibactérienne améliorée pour deux dépôts, mais avec différent pourcentage ou en trouve le revêtement TiN bicouche qui contient la faible densité bactérienne on compare avec le revêtement TiN monocouche.

En tant que le TiN l'un des revêtements les plus fréquemment utilisés dans les domaines des prothèses orthopédiques, le film TiN peut favoriser l'ostéointégration des implants, prolonger la durée de vie des prothèses et améliorer leur attrait esthétique. D'un autre côté, le dépôt TiN peut aussi inhiber l'activité métabolique bactérienne et jouerait un rôle important dans la restriction de l'adhésion bactérienne par obstruction physique. De plus, les ions métalliques antibactériens sont libérés lentement du revêtement TiN dans un milieu liquide [18].

En général, la rugosité de surface joue un rôle essentiel dans l'adhésion et la croissance bactérienne. Ce qui est montré par l'échantillon TiN que la densité élevée des irrégularités de surface réduit la surface de contact avec la membrane de la bactérie, ce qui réduit l'adhésion des bactéries Gram-positives (*S. Aureus*) sur la surface [19]. Dans cette étude, la nano-rugosité de la surface du revêtement TiN est composée de creux et de grumeaux à des endroits aléatoires. Ces irrégularités à la surface du revêtement TiN sont caractéristiques du processus de dépôt physique en phase vapeur. Ces irrégularités se sont produites peut être pendant le processus de revêtement.

La rugosité de surface affecte directement la fixation et la croissance des bactéries [19]. De plus, les bactéries à Gram positif (*S. aureus*) ne sont pas capables d'inhiber l'adhésion sur ces surfaces avec une rugosité nanométrique élevée car elles ont une membrane externe supplémentaire entourant leur couche de peptidoglycane, ce qui peut permettre une interaction avec leur substrat, effets antibactériens de la rugosité de surface à l'échelle nanométrique élevée [19]. L'explication présentée précédemment pour le revêtement TiN d'une manière générale, pour notre deuxième cas qui est le revêtement TiN bicouche qui contient un dépôt de TiN avec une bicouche et la couche superficielle contient un pourcentage plus élevée de nitrure, on a constaté une densité bactérienne plus moins que le revêtement TiN bien que son rugosité est plus faible que celle de ce dernier. Dans le processus PVD, les particules de TiN sont projetées sur substrat en Silicium (Si), formant un film uniforme lorsque les cristaux se condensent [20]. Le film est lisse et homogène, et l'absence de caractéristiques réduit le nombre d'abris efficaces pour l'adhésion de *S. Aureus*. Cependant, les creux et cavités profonds formés pendant le processus de nitruration au plasma, dans lequel des ions nitriques sont injectés dans le substrat [21], peuvent encourager les bactéries à se fixer et peuvent servir de points d'ancrage pour les biofilms.

Dans ce cas-là, on déduit que le revêtement de bicouche de nitrure de titane avec une surface uniforme était plus résistant à *S. Aureus* car l'augmentation du pourcentage d'azote (N) dans le revêtement de TiN à créer plus de cristaux qui remplissaient les « vallées » et les « creux » de la surface nitrurée au plasma et peut jouer un rôle important dans l'inhibition des bactéries et la

formation du biofilm [22]. Le double revêtement nitruré a montré des caractéristiques antifongiques. Des tendances similaires des résultats ont été rapportées pour le titane [23] et l'acier inoxydable 316L [19].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié expérimentalement les propriétés mécaniques, tribologiques, électrochimiques et biologique des films. L'étude a été menée sur des revêtements TiN en monocouche et en bicouches.

-L'analyse microstructurale effectuée sur les deux types de dépôts montre une microstructure caractéristique des dépôts PVD par pulvérisation cathodique à savoir une croissance colonnaire plus au moins homogène avec une présence de défauts de surface tels que les pores et les droplets.

- Les résultats AFM indiquent que l'échantillon en bicouche a une faible rugosité nanométrique et donc une microstructure plus fine ce qui pourrait expliquer éventuellement la différence observée par MEB entre les deux types de surfaces en plus de la différence en concentration d'azote (% N₂)

-Le comportement à l'usure par frottement montre que le faible coefficient de frottement est enregistré pour le dépôt TiN _{bicouche} aussi bien dans le plasma sanguin que dans la solution de *Hank*.

- L'influence du temps d'immersion dans une solution SBF sur la résistance à corrosion des échantillons revêtus en TiN et TiN _{bicouche}, montre une diminution de la résistance à la corrosion avec le temps. Le même comportement à la corrosion dans la solution de *Hank* a été constaté pour les deux types d'échantillon

-L'étude biologique de bio activité montre que la couche formée à la surface du dépôt TiN peut être considéré comme une couche de CHA (carbohydroxyapatite)

- Les tests *in vitro* d'anti-bioadhésion bactérienne utilisant la souche bactérienne *S. Aureus*, montrent que le dépôt TiN _{bicouche} possède un caractère antiadhésif contre *S. Aureus* ceci peut être dû aux caractéristiques surfaciques de ce revêtement (microstructure, rugosité).

Références

- [1] J. Lancaster, D. Dowson, G. Isaac *et al.*, “The wear of ultra-high molecular weight polyethylene sliding on metallic and ceramic counterfaces representative of current femoral surfaces in joint replacement,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, vol. 211, no. 1, pp. 17-24, 1997.
- [2] D. Langton, S. Jameson, T. Joyce *et al.*, “The effect of component size and orientation on the concentrations of metal ions after resurfacing arthroplasty of the hip,” *The Journal of Bone & Joint Surgery British Volume*, vol. 90, no. 9, pp. 1143-1151, 2008.
- [3] J. Rocchi, Y. Berthier, L. Ballet, «Tribological expertises to determine the conditions acting on a conforming geometry contact, » 3 rdAimeta Tribology Congress, Napoli, 2001.
- [4] A. Atkins, and D. Tabor, “Plastic indentation in metals with cones,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 13, no. 3, pp. 149-164, 1965.
- [5] J. Chen, and S. Bull, “The investigation of creep of electroplated Sn and Ni–Sn coating on copper at room temperature by nanoindentation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 12, pp. 1609-1617, 2009.
- [6] A. Leyland, and A. Matthews, “On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour,” *Wear*, vol. 246, no. 1-2, pp. 1-11, 2000.
- [7] R. Bahi, C. Nouveau, N. E. Beliardouh *et al.*, “Surface performances of Ti-6Al-4V substrates coated PVD multilayered films in biological environments,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 385, pp. 125412, 2020.
- [8] C. Ramoul, N. E. Beliardouh, R. Bahi *et al.*, “Surface performances of PVD ZrN coatings in biological environments,” *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*, vol. 13, no. 1, pp. 12-19, 2019.
- [9] A. Grairia, N. E. Beliardouh, M. Zahzouh *et al.*, “Dry sliding wear investigation on tungsten carbide particles reinforced iron matrix composites,” *Materials Research Express*, vol. 5, no. 11, pp. 116528, 2018.
- [10] J. Davis, “Corrosion: Understanding the Basics,” *ASM International*, vol. 47, 2000.
- [11] A. Gilewicz, P. Chmielewska, D. Murzynski *et al.*, “Corrosion resistance of CrN and CrCN/CrN coatings deposited using cathodic arc evaporation in Ringer's and Hank's solutions,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 299, pp. 7-14, 2016.
- [12] N. S. Mansoor, A. Fattah-alhosseini, H. Elmkhah *et al.*, “Electrochemical behavior of TiN, CrN and TiN/CrN nanostructured coatings on the nickel-chromium alloy used in dental fixed prosthesis,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 8, no. 3, pp. 694-710, 2020.
- [13] K. Boudjeda, R. Bahi, N. E. Beliardouh *et al.*, “Analysis of the Anticorrosion Performance and Antibacterial Efficacy of Ti-Based Ceramic Coatings for Biomedical Applications,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 1-12, 2023.
- [14] S. Kweh, K. Khor, and P. Cheang, “Plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings with flame-spheroidized feedstock: microstructure and mechanical properties,” *Biomaterials*, vol. 21, no. 12, pp. 1223-1234, 2000.
- [15] L. Müller, and F. A. Müller, “Preparation of SBF with different HCO₃-content and its influence on the composition of biomimetic apatites,” *Acta biomaterialia*, vol. 2, no. 2, pp. 181-189, 2006.
- [16] P. Kelly, H. Li, P. Benson *et al.*, “Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 5, pp. 1606-1610, 2010.

- [17] M. A. Hussein, N. Ankah, A. M. Kumar *et al.*, “Mechanical, biocorrosion, and antibacterial properties of nanocrystalline TiN coating for orthopedic applications,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 11, pp. 18573-18583, 2020.
- [18] K. Whitehead, H. Li, P. Kelly *et al.*, “The antimicrobial properties of titanium nitride/silver nanocomposite coatings,” *Journal of adhesion science and technology*, vol. 25, no. 17, pp. 2299-2315, 2011.
- [19] S. Bagherifard, D. J. Hickey, A. C. de Luca *et al.*, “The influence of nanostructured features on bacterial adhesion and bone cell functions on severely shot peened 316L stainless steel,” *Biomaterials*, vol. 73, pp. 185-197, 2015.
- [20] D. Nolan, S. W. Huang, V. Leskovsek *et al.*, “Sliding wear of titanium nitride thin films deposited on Ti–6Al–4V alloy by PVD and plasma nitriding processes,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 20-21, pp. 5698-5705, 2006.
- [21] M. I. Sarró, D. A. Moreno, C. Ranninger *et al.*, “Influence of gas nitriding of Ti6Al4V alloy at high temperature on the adhesion of *Staphylococcus aureus*,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 6, pp. 2807-2812, 2006.
- [22] J. Wang, Y. An, H. Liang *et al.*, “The effect of different titanium nitride coatings on the adhesion of *Candida albicans* to titanium,” *Archives of Oral Biology*, vol. 58, no. 10, pp. 1293-1301, 2013.
- [23] V. K. Truong, R. Lapovok, Y. S. Estrin *et al.*, “The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium,” *Biomaterials*, vol. 31, no. 13, pp. 3674-3683, 2010.

CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES

CONCLUSION

le travail ci présent basé sur plusieurs essais expérimentaux a permis d'étudier les propriétés mécaniques intrinsèques, la résistance à l'usure, la résistance à la corrosion ainsi que le comportement biologique en matière de résistance à l'adhésion bactérienne. Les films minces ont été élaborés par un procédé PVD dit pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence. Les biomatériaux considérés sont de céramiques de type nitrures (TiN) et de type oxydes (TiO₂) dans la première partie de cette investigation. Dans la seconde partie, des dépôts en TiN ont été analyse en comparant des films synthétisés sous forme de monocouche et sous forme de bicouches.

Une étude bibliographique, a permis de mettre l'accent sur les différentes classes des biomatériaux et leur développement à travers les années. Les propriétés requises pour ce type de biomatériau ont été passé en revue. L'os humain, en tant que matériau composite ainsi que ses propriétés ont été présentes pour une meilleure compréhension de l'interaction implant/tissus vivant. Un tableau récapitulatif des différents biomatériaux en couches minces a été établie de manière succincte afin de résumer les objectives recherchées dans ce domaine de la fabrication des prothèses et des implants pour l'arthroplastie.

L'analyse bibliographique révèle une variété immense de biomatériaux en couches minces pour l'orthopédie, les plus usités sont les céramiques (carbures, nitrures et oxydes) de métaux à base de Ti, Ta, Zr. Leurs propriétés varient dans de larges mesures. Les résultats ne sont pas dans les mêmes ordres de grandeur et diffèrent selon la composition chimique, la stœchiométrie, la microstructure, les conditions expérimentales et ainsi de suite. Il est difficile, à la base d'une analyse bibliographique d'établir des règles ou des conclusion claires et précises. Cependant, tous s'accordent sur les hautes performances de céramiques à base de titane. Il demeure le matériau ayant un rapport qualité/prix le plus acceptable. Notre travail s'inscrit dans la recherche de l'améliorer les propriétés de surface et de comprendre les mécanismes qui sont mis en jeu au cours du contact de ces surfaces avec des tissus biologiques. La revue bibliographique a permis également de connaître quelles sont les techniques expérimentales et les analyses les plus adaptées à ce genre de biomatériau.

Les principaux résultats expérimentaux peuvent être résumer comme suit :

L'analyse comparative des dépôts en monocouche de type TiN et TiO₂ montre une supériorité absolue de TiO₂ avec 20% O₂

- Une optimisation des paramètres de dépôt a conduit à l'obtention d'une structure croissance colonnaire pour les différents types de dépôts élaborés.

- En matière de rugosité de surface, la plus faible valeur est obtenue par le dépôt TiO₂ (20% O₂). Ce dernier présente également la structure la plus dense.
- Les tests de corrosion a montré que le meilleur comportement résistant à la corrosion est pris par le dépôt TiO₂ (20% O₂) ou on a enregistré la plus faible valeur de densité de courant (I_{corr}) et la haute résistance au transfert de charge (R_{ct}).
- Les tests de biocompatibilité effectués consistent à la détermination de la capacité d'une surface de s'intégrer à un site par la formation d'une couche l'hydroxyapatite.
- La résistance contre l'infection microbienne a été évaluée par des tests d'anti adhésion bactérienne. Deux souches ont été testées (*S. Aureus* et *E. Coli*) ou on a enregistré le bon caractère antiadhésif affiché par le dépôt TiO₂ (20% O₂) contre les deux types de bactéries.
- -TiO₂ (20% O₂) est aussi le dépôt le plus susceptible pour former la plus dense couche d'hydroxyapatite.

L'analyse comparé du comportement tribologique, électrochimique et la biocompatibilité de dépôts en couches minces a également été effectué sur deuxième série d'échantillons de type TiN monocouche et TiN bicouche.

- L'analyse microstructurale montre une structure typique de pulvérisation cathodique magnétron avec des hétérogénéités et des défauts de surface classiques comme les pores.
- En contrepartie les coupes transversales montrent une croissance colonnaire assez claire.
- La mesure de la rugosité a montré que la plus faible valeur de Ra est enregistrée par le dépôt TiN bicouche.
- Le comportement à l'usure par frottement indique le plus faible COF est présenté par le TiN bicouche dans les deux milieux d'étude à savoir le plasma sanguin et la solution de Hank.
- Le comportement électrochimique des deux dépôts, analysé par SIE dans le but d'étudier l'influence du temps d'immersion en solution SBF sur la résistance à la corrosion, montre que les deux dépôts possèdent le même caractère ou la résistance à la corrosion diminue en fonction de l'augmentation du temps d'immersion.
- Les tests biologiques montrent que le dépôt TiN bicouche a une capacité antibactérienne supérieure en comparaison avec le dépôt TiN monocouche.
- Cependant le dépôt TiN possède la capacité de former une couche de carboxyapatite (CHA) plus élevée que celle dépôt TiN bicouche. Une bonne biocompatibilité est le signe d'une bonne intégration pour un biomatériau.

Suite à ce travail, on peut envisager plusieurs perspectives :

Afin de s'affranchir de l'effet anti adhésion bactérienne sur les différents types de dépôts élaborés, il serait intéressant d'élaborés des nouveaux dépôts en couches minces dopés en éléments antibactériens tel que les particules Ag et Cu et réaliser des essais d'anti adhésion bactérienne en utilisant des souches bactériennes plus sévère pour confirmer l'effet de ces éléments sur l'amélioration des performances biologiques de ces biomatériaux.

Et comme nous nous sommes limité l'étude du comportement corrosif des dépôts élaborés avec des protocoles classiques utilisons des solutions SBF et l'effet du temps d'immersion, on pensera que les prochains essais vont être faites avec l'utilisation des antibiotiques pour avoir leurs impacts sur la capacité des dépôts à résister à la corrosion.