

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme de MASTER

Option : Technologie des Matériaux

Thème

***Bioactivation de biomatériaux à base d'acier inox 316L
revêtus d'une couche d'hydroxyapatite électrodéposée.
Effet d'agents antibactériens***

Réalisé par :

OUADAH Samira

Encadré par :

Prof. KHELIFA .A

Promotion 2014-2015

Dedicace

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

- ❖ *Mes très chers parents qui m'ont toujours poussé vers l'avant*
- ❖ *Mes frères chacun par son nom*
- ❖ *Mes sœurs et toute ma famille*
- ❖ *Tous mes amis*

Samira

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions dieu tout puissant de nous avoir donné la volonté pour la réalisation de ce succès.

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mon encadreur, Mr **KHLIFA.A** de m'avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction, Qui fut pour moi attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris.*

*J'adresse aussi toute ma gratitude au **M^{me} ZERMEN**, Responsable de notre promotion pour son aide et ses conseils judicieux*

*Je remercie vivement l'étudiante en 3^{er} **DOCTORAT MOFREDJ AMINA**. De m'avoir soutenu moralement et scientifiquement depuis le déclanchement de ce projet.*

A tous mes enseignants durant mes années d'étude.

Je tiens à remercier beaucoup mes parents, ma famille, mes amis, toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant les années d'étude.

A toutes les personnes qui nous ont aidées, soutenues et encouragées de près ou de loin.

En fin, j'exprime aussi mes sincères remerciements aux membres de jury qui vont examiner ce modeste travail.

ملخص

في هذا المشروع نقوم بانجاز تلبيس HA على مساحات لعينات فولاذية المقاومة للصدأ ذو الخاصية طبية 316L وفق التعبيد الكهربائي. هذه الطريقة تم تحقيقها بدلالة عدة معاملات (التركيز, درجة الحموضة, شدة التوتر, درجة الحرارة, الزمن و كمية الماء الأوكسوجيني H_2O_2 المضاف) وهذا بهدف تحقيق أفضل التحام.

قمنا بإنجاز طريقة التنشيط HA بالفلور F وذلك لتحسين المقاومة الجرثومية, يقوم الفلور F بشكله الأيوني التبادل مع ايونات الهيدروكسيد OH^- , مما يدل على إدماج الفلور F و تثبيته في هيكل HA. مما يساعد على تشكيل طبقات رقيقة, مجانية وسريعة الالتصاق.

مختلف العينات تم فحصها بواسطة المجهر الضوئي والمجهر الإلكتروني (MEB) Balayage.

مفاتيح الكلمات

Flurohydroxyapatite, Hydroxyapatite, تعبيدات كهربائية, تلبيس, التحام.

RESUME

Dans ce travail nous avons réalisé des revêtements d'Hydroxyapatite HA, déposés sur la surface d'un échantillon d'acier inoxydable, d'emploi médical, de nuance 316L. Ceux là sont obtenus par la technique d'électrodéposition ED. Ce procédé a été étudié en fonction de plusieurs paramètres (Concentrations des constituants du bain, pH, densité de courant, température, temps et quantité d'eau oxygénée H₂O₂ rajouté) dans le but d'obtenir une bonne adhérence.

La méthode de dopage électrochimique d'HA avec des fluorures F afin d'améliorer la résistance antimicrobienne a été testée. L'incorporation du fluor sous forme ionique par substitution avec les ions hydroxydes dans la structure de l'Hydroxyapatite HA renforce la structure et contribue à la formation de couches minces, homogènes et adhérentes.

Les différentes couches obtenues ont été caractérisées par microscope optique et Microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clés

Hydroxyapatite, Flurohydroxyapatite, Electrodéposition, L'acier inoxydable 316L, Revêtement, Adhérence.

ABSTRACT

In this work we have done in the HA Hydroxyapatite coatings were deposited on the surface of stainless steel 316L medical grade samples by ED electrochemical deposition technique. This process was carried out according to several parameters (C, pH, I, T, t, and the amount of oxygenated water added H₂O₂) in order to obtain good adhesion.

Thus we have made HA doping with fluorine F to improve the strength microbial. The ionic form fluorine is substitute with hydroxide ions in the Hydroxyapatite HA structure, this shows the incorporation of Fluorine penetrates the structure of the HA, which helps the formation of thin layers, and adhere homogeneous.

The different gotten layers have been characterized by optical microscope and Scanning electron microscopy (SEM)

Keywords

Hydroxyapatite, Fluorohydroxyapatite, Electroplating, 316L Stainless steel, coating, adhesion.

Sommaire

	page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1: PARTIE THEORIQUE	
1.1- Biomatériaux	3
1.1-1- Champs d'application des biomatériaux	3
1.2- Types de biomatériaux	4
1.2-1- Métaux et leurs alliages	5
1.2-1-1- Inconvénients inhérents à l'emploi des métaux et alliages métalliques	6
1.2-1-2- Acier inoxydable	6
1.2-1-2-1- Acier inoxydable 316L	7
1.2-2- Les céramiques	8
1.2-2-1- Hydroxyapatite HA	8
1.2-2-1-1 Structure de l'Hydroxyapatite	9
1.2-2-1-2- Le dopage de l'hydroxyapatite par les agents antimicrobiens	11
1.2-2-2- inconvénients liés à l'emploi des céramiques	11
1.2-3- Les polymères	11
1.3- Méthodes d'obtention de revêtements phosphocalciques sur les métaux	12
1.3-1- L'électrodéposition ED	12
1.3-1-1- mécanisme d'électrodéposition	14
1.3-1-1-1- Réactions électrochimiques	14
1.3-1-1-2- Réactions acido-basiques	14
1.3-1-1-3- Réaction de précipitations	15
1.3-1-1-4- L'ajout de H ₂ O ₂	16
1.4- Traitement de préparation de surface de pièces métalliques	16
1.4-1- Les étapes de traitement de surfaces	17
1.4-1-1- Le polissage	17
1.4-1-2- Dégraissage aux solvants	17
1.4-1-3- Décapage et Rinçage	17
1.5- Propriétés des revêtements d'Hydroxyapatite	18
1.5- 1 Adhérence	18
1.6- Traitement après dépôt	18
1.6-1- Traitement alcalin	18

1.6-2- Calcination	18
1.7- Caractérisation de surface	18
1.7-1- Microscopie électronique à balayage (MEB)	19
1.8-Les tests d'adhérence	19
1.9-Musure de l'épaisseur de revêtement	20

CHAPITRE 2: LA PARTIE EXPERIMENTALE

2.1-Techniques expérimentales et conditions opératoires	21
2.1-1-Matériau d'électrode	21
2.1-2-Préparation de l'électrode de travail	21
2.1-3-Préparation de surface	21
2.1-4-Solution électrolytique pour l'obtention de l'hydroxyapatite (HA)	22
2.1-5-Solution électrolytique d'obtention de fluorohydroxyapatite (FHA)	23
2.1-6-Electrodéposition de l'hydroxyapatite (HA)	23
2.1-7- les paramètres influençant l'électrodéposition	25
2.1-8-Taitement alcalin	25
2.1-9-Calcination	25
2.2- Résultats et discussions	27
2.2-1- Influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés du revêtement	27
2.2-1-1-Influence des concentrations des sels dans l'électrolyte	27
2.2-1-2-Influence de l'intensité, du pH et de la température sur le dépôt de l'hydroxyapatite	27
2.2-2-1-Influence de l'ajout de Fluor	29
2.2-2-Caractérisation métallographique	30
2.2-2-1-Microscopie optique	30
2.2-2-2-Images des échantillons par microscope optique	30
2.2.2-3 Imagerie par MEB des deux dépôts	34
CONCLUSION GENERALE	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES ABREVIATIONS

Glossaire

- **AISI** : American Iron and Institute
- **L** : low carbon (bas carbon)
- **HA** : Hydroxyapatite
- **FHA** : Flurohydroxyapatite
- **TCP** : Tricalcium phosphate
- **DCPD** : Brushite
- **OCP** : Phosphate octacalcique
- **CDHA** : Hydroxyapatite déficitaire en calcium
- **PE** : Polyéthylène
- **PMMA** : Polymethylmethacrylate
- **Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂** : la formule chimique de l'Hydroxyapatite
- **Ca₁₀(PO₄)₆F₂** : la formule chimique de fluor-hydroxyapatite
- **Ca/P** : le rapport atomique calcium phosphate
- **Sr²⁺** : les ions de strontium
- **Ce³⁺** : les ions de cérium
- **MEB** : Microscope électronique à balayage

Les symboles

- **A°** : Angström
- **ECS** : Électrode au Calomel Saturée
- **β** : Beta
- **MN** : méga newton
- **GN** : Giga newton

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1.1- Prothèse totale de hanche revêtue

Figure 1.2- Exemples d'implants orthopédiques : (a) prothèse de hanche, (b) prothèse du genou, (c) prothèse d'épaule, (d) prothèse de coude

Figure 1.3- Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Figure 1.4- Schéma de la cellule d'électrodéposition de revêtements phosphocalciques

Figure 1.5- la méthode de teste d'adhérence de scratch

Chapitre 2

Figure 2.1- Dimensions d'échantillon utilisé dans les tests électrochimiques

Figure 2.2- Polisseuse mécanique de modèle ROW RATHENOW Nr.N24469

Figure 2.3- Bain à ultrasound de model Elma x-tra 30H

Figure 2.4- Potentiostat-galvanostat type EG&G modèle 273A

Figure 2.5- Four électrique, modèle « NABER ».

Figure 2.6- Microscope optique de type « CARLE ZIESS JANA».

Figure 2.7- Microstructure de l'acier inoxydable AISI 316L sans polissage

Figure 2.8- Microstructure de l'acier inoxydable 316L en polissage jusqu'à 1200

Figure 2.9- Microstructure de l'acier inoxydable 316L en polissage jusqu'à 1200 avec une pate diamanter

Figure 2.10- Microstructure de l'acier inoxydable 316L avec dégraissage en acétone pendant 5 min

Figure 2.11- Aspect visuel de dépôt de l'hydroxyapatite HA sur l'acier inoxydable 316L

Figure 2.12- Microstructure de dépôt de l'hydroxyapatite HA sur l'acier inoxydable 316L après la calcination

Figure 2.13- Aspect visuel de dépôt de fluorohydroxyapatite FHA sur l'acier inoxydable 316L

Figure 2.14- Microstructure de dépôt de fluorohydroxyapatite FHA sur l'acier inoxydable 316L avant la calcination

Figure 2.15- Microstructure de dépôt de fluorohydroxyapatite FHA sur l'acier inoxydable 316L après la calcination

Figure 2.16- Image MEB d'un revêtement de l'hydroxyapatite électrodéposés sur l'acier inoxydable 316L

Figure 2.17- Image MEB d'un revêtement de fluorohydroxyapatite FHA électrodéposés sur l'acier inoxydable 316L

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1.1- Champs d'application des biomatériaux et exemple de leurs applications

Tableau 1.2- Types, avantages, inconvénients et des grandes catégories des biomatériaux

Tableau 1.3- Propriétés des quelques métaux et alliages utilisés en domaine médical

Tableau 1.4- Quelques matériaux phosphocalciques et leurs Nom, formule, rapport atomique et l'application

Tableau 1.5- les techniques de réalisation de revêtements phosphocalciques sur les métaux

Chapitre 2

Tableau 2.1- Composition chimique de l'acier inoxydable 316L (en % de poids)

Tableau 2.2- les composés de la solution d'électrolyte de l'hydroxyapatite (HA)

Tableau 2.3- les composés de la solution d'électrolyte de fluorohydroxyapatite (FHA)

Tableau 2.4- la masse des revêtements réalisés à partir de quatre solutions à différentes concentrations.

Tableau 2.5- L'influence de paramètres sur l'adhérence de l'hydroxyapatite HA

CONCLUSION GENERALE

Notre objectif était l'étude électrochimiques de dépôt d'hydroxyapatite sur le substrat l'acier inoxydables type 316 L et d'essayer de trouver les conditions optimales pour atteindre une bonne adhérence.

Dans cette étude, le processus de dépôt électrochimique a été utilisé avec succès pour le dépôt d'HA et le FHA.

Après la réalisation du dépôt d'HA sur l'acier 316L à des températures allant de 20 jusqu'à 80°C et des pH de 4 jusqu'à 7 ainsi qu'à des densités de courant de 2 jusqu'à 5 mA, trois dépôts ont montré une bonne répartition et une bonne adhérence.

- I=4 mA ; pH =4 ; T= 30°C
- I=5 mA ; pH =4 ; T= 30°C
- I=5 mA ; pH =6 ; T= 40°C

La meilleure qualité de dépôt en termes d'homogénéité sur la surface est obtenue à 30°C. Ces dépôts semblent plus adhérent que ceux obtenus à 40°C. Toutefois les meilleures conditions qui permettent une bonne adhérence et un revêtement parfaitement réparti et couvrant totalement la surface du substrat sont : I=4 mA, pH =4, T= 30°C.

Une caractérisation métallographique effectuée par microscope optique nous a permis de mettre en évidence les différents changements de l'aspect des dépôts de l'HA sur l'acier 316L avec les différentes conditions opérées. Les observations morphologie de la surface des échantillons effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent des dépôts caractérisés par une structure des cristaux lamellaire ainsi que le revêtement dense et uniforme à cause de l'incorporation de fluor a nettement augmenté la densité du revêtement de l'HA.

1.1- LES BIOMATERIAUX

Un biomatériau est un matériau non vivant d'origine naturelle ou synthétique utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologique [2]. Les biomatériaux sont définis par Williams [3] comme des matériaux destinés à réparer, remplacer ou soigner des tissus, organes ou fonctions du milieu corporel en établissant un contact intime avec le système biologique.

En relation directe avec l'existence d'un contact avec des tissus ou des fluides biologiques, la notion de *biocompatibilité* est essentielle dans le domaine des biomatériaux. Elle est définie par le fait qu'après implantation, le biomatériau ainsi que ses produits de dégradation ne doivent pas induire de fortes réactions inflammatoires, cytotoxiques et/ou allergiques. Le concept de biocompatibilité est complété par la notion très actuelle de *bioactivité*, par laquelle l'on souhaite que le biomatériau ne soit pas nécessairement inerte, mais au contraire qu'il soit capable de réagir avec le tissu vivant. C'est par exemple le cas des matériaux *ostéoconducteurs* à base de phosphates de calcium qui facilitent la croissance osseuse au contact du tissu osseux [4].

1.1.1. Les champs d'application des biomatériaux

Les champs d'application des biomatériaux sont particulièrement vastes et concernent toutes les fonctions du corps humain. Pour chaque domaine, des exemples d'applications sont donnés dans le **Tableau 1.1**

Tableau 1.1. Champs d'application des biomatériaux et exemple de leurs applications [2].

Champs d'application des biomatériaux	Exemple d'applications
Ophthalmologie	Implants, coussinets de récupération, produits visqueux de chambre postérieure.
Odontologie –Stomatologie	Matériaux de restauration et comblement dentaires et osseux, orthodontie, implants, reconstruction maxillo-faciale.
Chirurgie orthopédique	Prothèses articulaires, orthèses, ligaments et tendons artificiels, cartilage, réparation de fracture, matériaux de comblement osseux injectable.
Chirurgie cardiovasculaire	Valves cardiaques, prothèses vasculaires, stimulateurs cardiaques, stents, angioplastie, cathéters endoveineux.
Urologie –Néphrologie	Dialyseurs, poches, rein artificiel, matériaux pour traitement de l'incontinence
Endocrinologie – Chronothérapie	Biocapteurs, pancréas et foie artificiels, pompes portables et implantables

Chirurgie générale et divers	Sutures, ligatures, drains de chirurgie, colles tissulaires, peau artificielle...
------------------------------	---

1.2. TYPES DES BIOMATERIAUX

Comme tous les matériaux, les biomatériaux peuvent être regroupés en trois grandes catégories : les métaux, les céramiques et les polymères [5].

Tableau 1.2. Types, avantages, inconvénients des grandes catégories des biomatériaux [6].

Matériaux		Avantages	Inconvénients
Métaux	- Ti et ses alliages - Zr - Au -Aciers inoxydables (304, 316L)	- Bioinertes - Excellentes propriétés mécaniques (bonne résistance à la fatigue que les céramiques et les polymères)	-Corrosion -Complication de pression à cause de leurs module de Young qui élevé à celui de l'os
Céramiques	-Phosphates de calcium -Les verres amorphes	-Composition et structure similaire à la nature de l'os -Augmentation de l'ostéointégration en utilisant les apatites - biocompatibilité -Faible corrosion - A rendre poreux facilement	-La solubilité -Résistance à la fissuration -Adhésion des protéines ou des cellules en surface
Polymères	-Polyéthylène -Poly-méthylène -Polypropylène	-Réaliser uniformément la distribution des contraintes -Viscoélastique -Une excellente biocompatibilité	-Instabilité au rayonnement gamma (stérilisation) -Stabilité hydrolytique -Effets des enzymes sur la dégradation

Le tableau 1.2 présente les avantages et les inconvénients des différentes catégories des biomatériaux. Les métaux utilisés en domaine médical sont le Titane et ses alliages, la zircone, l'or, et les aciers inoxydables. Ils sont connus d'être bioinertes et possèdent des propriétés mécaniques excellentes mais tout en étant malencontreusement corrosifs.

Les phosphates de calcium et les verres amorphes sont des céramiques qui ont une structure similaire à la nature de l'os, ce qui les rend biocompatibles. Les céramiques augmentent l'ostéointégration à cause de leur porosité, et sont en outre faiblement corrosifs mais leur taux de solubilité présente un grand inconvénient.

Les polyéthylènes et polypropylènes sont des polymères synthétiques utilisés en domaine médical. Ils sont réalisés d telles façons à avoir une distribution uniforme des contraintes et possèdent une excellente biocompatibilité mais ils ne sont pas stables au rayonnement gamma.

1.2-1-Les métaux et leurs alliages

Ce sont en quelque sorte les "ancêtres" des biomatériaux puisque ce sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants. Les métaux sont les matériaux inorganiques qui ont des arrangements atomiques uniques et des caractéristiques de liaison conduisant à des propriétés mécaniques, thermiques et électriques améliorées. Leur conductivité et leur résistance mécanique, en particulier les propriétés de support de charge, les rendent idéaux pour une variété d'applications médicales [7].

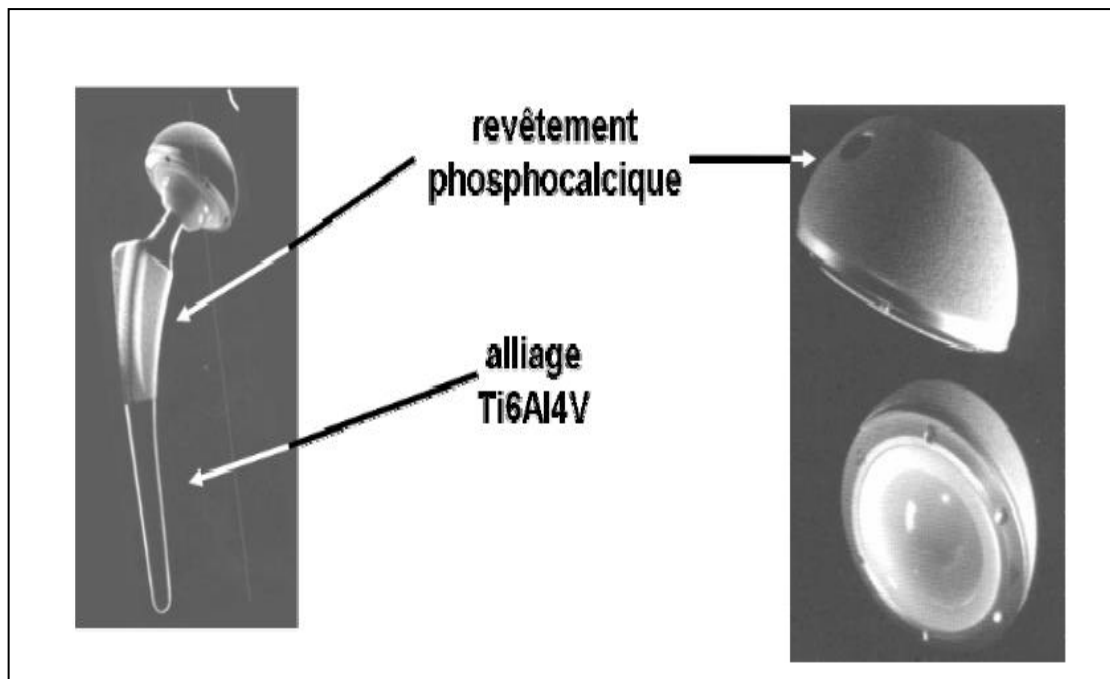


Figure 1-1: *Prothèse totale de hanche revêtue*

Les métaux sont principalement utilisés pour des applications dentaires et orthopédiques [5]. Dans le domaine de l'orthopédie, les métaux sont populaires en premier lieu à cause de leur facilité à supporter des charges significatives, à résister à la fatigue et encaisser la déformation plastique avant la rupture [2]. Les biomatériaux métalliques sont relativement peu nombreux. Du fait de l'exigence de biocompatibilité, seuls les matériaux métalliques passivables sont admissibles. On trouve essentiellement des aciers inoxydables, les alliages chrome-cobalt, le titane et ses alliages, des alliages à mémoire forme, ainsi que des métaux

précieux réputés inertes comme l'or, le platine, le palladium, etc.[2]. Ils sont utilisés comme de simples fils, vis, plaques pour la réduction des fractures aux prothèses articulaires pour hanche, genoux, épaule, doigts ou coude [2].

1.2.1.1. Inconvénients inhérents à l'emploi des métaux et alliages métalliques

Ils peuvent être classés comme suit:

- ❖ corrosion électrochimique et durabilité,
- ❖ dégradation non électrochimique incluant les interactions protéine/métal,
- ❖ réactions immunitaires et d'hypersensibilité,
- ❖ adaptation des propriétés mécaniques,
- ❖ propriétés de frottements et problèmes de débris.

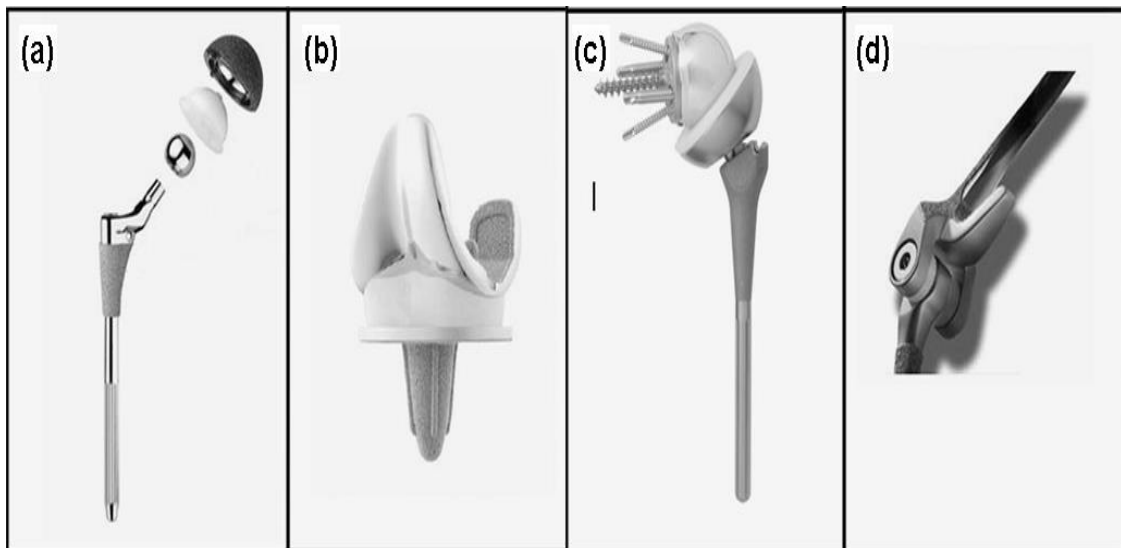


Figure 1-2 : *exemples d'implants orthopédiques : (a) prothèse de hanche, (b) prothèse du genou, (c) prothèse d'épaule, (d) prothèse de coude [8].*

1.2-1-2-L'acier inoxydable

Les aciers inoxydables austénitiques ont été les premiers matériaux employés pour faire des implants. Le tout premier a été un acier de type 18Cr-8Ni (AISI 302) qui était résistant à la corrosion. Il a été supplanté, par la suite, par l'acier AISI 316L (EN X3CrNiMo18-14) élaboré dans les années 1950. Cet acier a été développé avec un taux de carbone bas (0,03 % massique) afin d'éviter la déchromisation aux joints de grains et ainsi améliorer sa résistance à la corrosion, en particulier pour prévenir les risques de corrosion intergranulaire (CIG). Sa teneur en chrome, sensiblement égale à 17 % massique assure une passivation par une couche

riche en oxyde de chrome. Les films d'oxydes passifs constitués sont conducteurs. Les aciers inoxydables sont essentiellement utilisés pour les tiges fémorales ou têtes d'articulation [2].

1.2-1-2-1-L'acier inoxydable 316L

Le plus important par son volume est sans doute l'acier inoxydable, encore largement utilisé en chirurgie orthopédique. L'intérêt de l'acier inoxydable dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques. Les aciers inoxydables austénitiques de type 316 de matériaux d'implant sont parmi les plus courants pour les applications orthopédiques [9]. L'acier 316L est, à l'heure actuelle, un standard et est le plus important en volume. Malgré son coût de production relativement faible (son prix peut varier en fonction du coût d'achat des éléments d'addition – nickel, chrome, molybdène –). L'ajout de molybdène, comme dans l'acier 316L, améliore aussi la résistance à la corrosion perforante, étape terminale de la corrosion localisée par piqûres en milieu confiné. On peut ajouter de l'azote, ce qui permet aussi d'augmenter la stabilité de la phase austénitique [2].

Le tableau 1.3 représente les propriétés mécaniques de quelques métaux et alliages utilisés en domaine médical

Tableau 1.3- Propriétés des quelques métaux et alliages utilisés en domaine médical

Métal ou alliage	Analyse nominale (% massique)	Module d'élasticité (GN/m ²)	La force de tension finale (MN/m ²)	Élongation à la fracture (%)	surface
Titane	99Ti	9Ti	240-550	>15	Oxyde de Ti (TiO ₂)
Titane, Aluminium, Vanadium	90Ti-6Al-4V	117	869-896	>12	Oxyde de Ti
Cobalt, Chrome, Molybdène	66Co-27Cr-7Mo	235	655	>8	Oxyde de Cr
Acier inoxydable 316L	70Fe-18Cr-12Ni	193	480-1000	>30	Oxyde de Cr
Zircone	99Zr	97	552	20	Oxyde de Zr
Or	99Au	97	204-310	>30	/
Platine	99Pt	166	131	40	/

Plusieurs types de matériaux et alliages en domaine médical diffèrent par leurs modules d'élasticité, leurs forces de tension finale, leurs élongations à la fracture et la réaction de leurs surfaces avec le milieu. Parmi ces métaux et leurs alliages, l'acier inoxydable types 316L

présente les meilleures caractéristiques, et forme une couche d'oxyde de Chrome quand il est en contact avec l'air, raison pour laquelle nous l'avons choisi comme substrat support dans cette étude.

1.2-2-Les céramiques

Les céramiques sont des matériaux polycristallins. Les principales caractéristiques des matériaux céramiques sont la dureté, la grande résistance mécanique et la rigidité ainsi que la résistance à la corrosion et à l'usure, et une faible densité. Les céramiques sont typiquement des isolants électriques et thermiques. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines différents comme la dentisterie, l'orthopédie, et les capteurs médicaux. Toutefois, ces biomatériaux ont été moins largement utilisés que les métaux ou les polymères. Les céramiques présentent peu ou pas de déformation plastique, ils sont sensibles à la présence de fissures ou d'autres défauts [10]. Tout comme les autres classes de biomatériaux, la gamme des céramiques et verres est largement utilisée pour des applications biomédicales. Elle regroupe également les matériaux carbonés [2]. Les céramiques sont utilisées principalement dans les tissus de réparation, la régénération et l'augmentation, en particulier dans les applications non porteuses ou comme revêtements sur des implants métalliques [5].

Il y a deux sortes des céramiques:

❖ **Bio-inertes** : étant caractérisées par l'absence de réaction du milieu physiologique, les céramiques bio-inertes sont essentiellement des céramiques à base d'oxydes, de carbures ou de nitrures [11]. Elles sont utilisées comme des têtes fémorales telles que l'alumine Al_2O_3 à haute pureté et la zircone ZrO_2 [2].

❖ **Bioactives** : telles que la céramique de verre bioactive (bioverre). Elles réagissent de façon positive avec des cellules locales, c'est-à-dire qu'elles s'attachent directement par des liaisons chimiques et ou un niveau sensiblement plus élevé de réactivité [12]. Elles sont utilisées dans les applications cliniques telles que l'hydroxyapatite (HA), phosphate tricalcique (TCP), etc. [2].

1.2-2-1-Hydroxyapatite HA

Il faut signaler tout particulièrement les utilisations et les développements de deux céramiques à base de phosphate de calcium : l'**hydroxyapatite** (HAP) et le **phosphate tricalcique** (TCP). En effet, ces matériaux présentent l'avantage d'être ostéoconducteurs, c'est-à-dire de favoriser la repousse osseuse au contact et la colonisation par l'os; 65 % de la matière constituant le tissu osseux est d'ailleurs une forme de phosphate tricalcique encore

assez mal connue dont la formule chimique s'apparente à l'hydroxyapatite. En outre, l'HAP poreuse et les céramiques à base de TCP sont biorésorbables. Le principal problème avec l'HAP est d'arriver à synthétiser une HAP ayant juste la bonne taille de pores pour que la colonisation se fasse bien.

L' HA est largement utilisée en tant que revêtement sur les dispositifs orthopédiques (par exemple, Prothèse d'articulation de la hanche) et les implants dentaires [13]. L'hydroxyapatite est la phase phosphocalcique la moins soluble, c'est-à-dire la plus stable. Ainsi, son utilisation en tant que biomatériau a été naturellement envisagée puisque les essais réalisés avec des composés fortement solubles tels que la Brushite ont conduit à une dissolution totale et rapide du biomatériau sans induire de réelle bioactivité [14].

1.2-2-1-1-La structure de l'Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille cristallographique des apatites de structure hexagonale (groupe spatial =P63/m), avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$, de rapport atomique Ca/P=1,67. La particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre des substituant anioniques et cationiques. La structure cristalline de l'apatite est la suivante [15-18]:

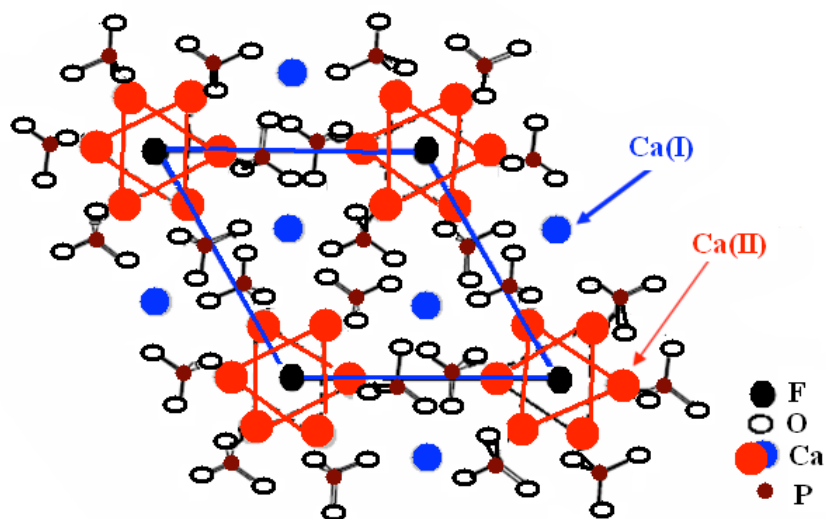
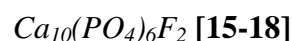


Figure 1-3: Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite



La stabilité du réseau apatitique est assurée par l'assemblage des cations Ca^{2+} et des anions PO_4^{3-} indépendamment des ions localisés dans les canaux. L'arrangement compact des ions tétraédriques PO_4^{3-} constitue le squelette de la structure qui fait apparaître deux types de tunnels :

❖ Le premier tunnel situé sur la position (4f), coïncide avec l'axe ternaire de la maille hexagonale occupée par 4 ions du calcium de type I (noté Ca_I) en position $z = 0$ et $z = 1/2$. Ces atomes Ca_I sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment dans le cas de l'apatite phosphocalcique un tunnel dont le diamètre est d'environ 2,5Å.

❖ Le second tunnel situé sur la position (6h), coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, il est occupé par les ions OH^- dans le cas de l'hydroxyapatite. Ce type de tunnel est bordé par les oxygènes du tétraèdre PO_4^{3-} et 6 ions du calcium de type II (noté Ca_{II}), qui se positionnent à $z = 1/4$ et $z = 3/4$ en formant deux triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire. Il est de diamètre 3 à 4,5 Å dans l'apatite phosphocalcique [15-18].

Etant donnée la taille importante des seconds tunnels, les anions situés en tunnels (OH^- ou F^-), seront relativement peu liés au reste du réseau, et vont avoir une certaine mobilité le long de l'axe c. Cependant, il faut noter que la force de la liaison entre cet anion et son environnement va dépendre fortement de la nature des tétraèdres XO_4 et de l'électronégativité de l'anion sur le site Y (O_2^- ou F^-) [16]. Les deux tunnels dans la structure apatitique donnent à ces matériaux des propriétés d'échange ionique importantes [15-18]. Le tableau I.4 présente le nom, formule, rapport atomique et l'application de quelques matériaux phosphocalciques

Tableau 1.4- Quelques matériaux phosphocalciques et leurs Nom, formule, rapport atomique et l'application [19].

Nom minéral et général	Formule	Ca/P	Applications	Solubilité à 25°C(-logK _s)
Monetite (DCPA)	CaHPO_4	1	Substitution des os	6.59
Brushite DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	Phase de quelques biomatériaux. ex CaPO_4	6.59
Phosphate octacalcique (OCP)	$\text{Ca}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	Substitution osseuse	96.6
Hydroxyapatite HA	$\text{Ca}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	Substitution osseuse et revêtement	116.8

Les céramiques se diffèrent par le rapport molaire entre le calcium et le phosphore. L'hydroxyapatite montre une faible solubilité par rapport à la monetite, la brushite et les phosphates octacalciques. C'est pour cela qu'elle a été utilisée comme revêtement bioactif.

1.2-2-1-2- Dopage de l'hydroxyapatite par des agents antimicrobiens, L'effet antimicrobien

L'HA et la FHA montrent une prolifération cellulaire élevée en les comparant avec les substrats métalliques purs, ce qui confirme l'activité et la fonctionnalité des cellules sur le substrat via le revêtement. Par addition, la différence a été observée dans la réponse cellulaire des différentes couches de FHA selon le degré de fluorisation [20].

L'ajout des agents antimicrobiens sous forme d'ions métalliques pour but d'améliorer la résistance microbienne comme le fluor, le zinc, le cuivre, l'argent, etc. L'efficacité de ces matériaux est en fonction de la quantité ajoutée et l'effet recherché. Ces agents s'incorporent dans la structure de l'Hydroxyapatite par deux modes, soit par leur piégeage dans un des deux tunnels selon le rayon ionique soit par la substitution de ces ions avec ceux de la structure cristalline par exemple le fluor se substitue avec les ions hydroxyde et le zinc se substitue avec les ions de calcium. L'incorporation de Fluor renforce la structure de l'HA par la diminution des paramètres de maille (a et c) donc dominer son développement, ce qui contribue la formation de couches minces et homogènes [21]. Le fluor sous forme ionique se substitue avec les ions hydroxydes, le changement de paramètre de maille est dû à la différence de taille de F^- (0,136nm) et OH^- (0,14nm), le résultat est l'augmentation de degré de cristallinité [22].

1.2-2-2-Les principaux inconvénients inhérents à l'emploi des céramiques

Ils sont classés comme suit :

- ❖ Mécanismes de dégradation,
- ❖ Durabilité,
- ❖ Résistance à la fracture
- ❖ Activité de la surface,
- ❖ Adhésion des protéines ou des cellules en surface.

1.2-3-Les polymères

Le développement de biomatériaux polymères peut être considéré comme un processus évolutif. L'application des polymères naturels comme biomatériaux remonte à des milliers d'années. Les polymères sont les matériaux les plus largement utilisés dans des applications

biomédicales. Les polymères sont des matières organiques qui forment de grandes chaînes composées de plusieurs unités de répétition. Les utilisations des matériaux polymériques sont plus diversifiées que les implants métalliques, mais leur interchangeabilité n'est pas aussi grande. Dans la plupart des applications, les polymères ont peu ou pas de concurrence avec d'autres types de matériaux. Leurs propriétés uniques sont: flexibilité, résistance à une attaque biochimique, une bonne biocompatibilité, légèreté, disponibilité dans une grande variété de compositions avec des propriétés physiques et mécaniques adéquates, peuvent être facilement fabriqués en produits ayant la forme désirée. [10]. Les polymères tels que le polyéthylène (PE) ou le polyméthylmethacrylate (PMMA), sont utilisés pour leur élasticité en remplacement de tissus mous tels que les cartilages ou les implants de la cornée [23,24].

1.3-Les méthodes d'obtention de revêtements phosphocalciques sur les métaux

Il existe plusieurs méthodes et techniques pour la déposition de revêtements phosphocalciques présentées dans le **Tableau 1.5**

1-3-1- L'électrodéposition ED

L'électrodéposition de revêtements phosphocalciques a été proposée pour la première fois en 1991 par Shirkhazadeh [25]. Il s'agit d'un procédé de chimie douce permettant d'obtenir à basse température des dépôts fins dont l'épaisseur est contrôlée. La technique consiste à utiliser trois électrodes immergées dans une solution électrolytique et reliées à un générateur électrique : la cathode, également appelée électrode de travail, qui est l'acier inoxydable types 316L, une contre-électrode (en platine ou en graphite) et une électrode de référence. La solution électrolytique est constituée d'ions calcium et d'ions dihydrogénophosphate obtenus par dissolution de sels en milieu aqueux

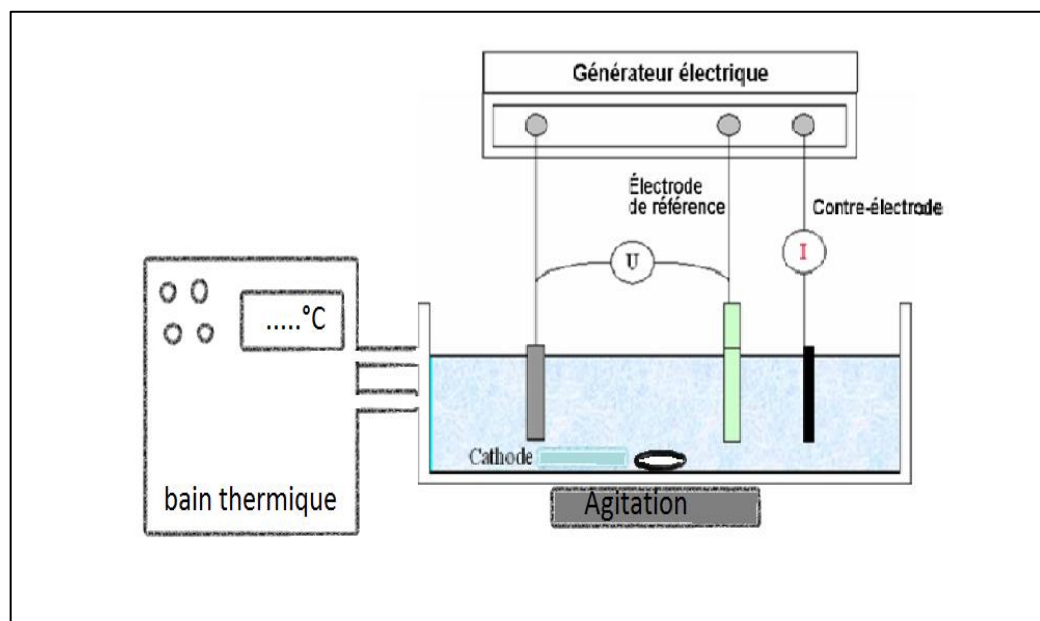
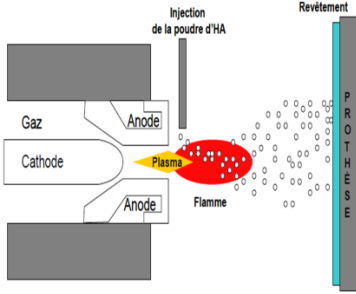
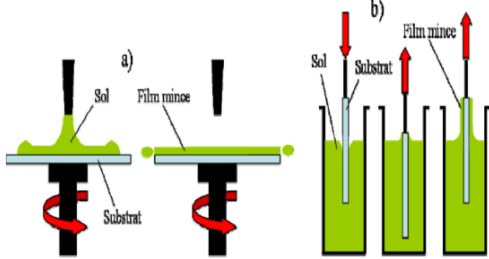
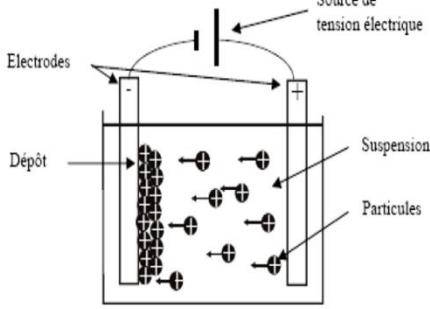
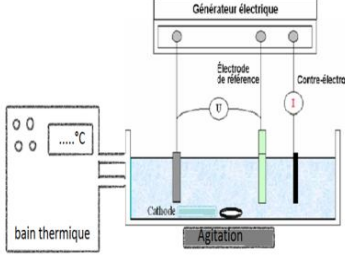
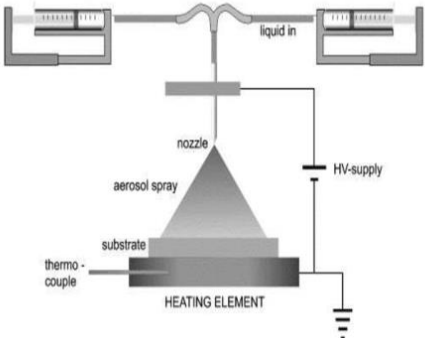


Figure 1-4 : schéma de la cellule d'électrodéposition de revêtements phosphocalciques

Tableau 1.5- Techniques de réalisation de revêtements phosphocalciques sur les métaux

Méthode		Avantages	Inconvénients
Torche à plasma		<ul style="list-style-type: none"> -Bonne adhérence entre le dépôt et le substrat. 	<ul style="list-style-type: none"> -Peu adaptée aux substrats à formes complexes. -Provoque une hétérogénéité de l'épaisseur du dépôt.
Procédé sol-gel		<ul style="list-style-type: none"> -Bonne cohésion. 	<ul style="list-style-type: none"> -Adhérence de substrat assez faible pour envisager la réalisation d'implants médicaux.
Électrophorèse		<ul style="list-style-type: none"> -Réaliser à des basses T. -Capacité à réaliser des microstructures uniques. -Dépôts sur des pièces aux formes compliquées. 	
Electrodéposition		<ul style="list-style-type: none"> -L'épaisseur et la composition chimique du revêtement peut être contrôlée. -Facilité de réaliser des dépôts sur des pièces complexes. -Méthode peu coûteuse -réalisation à des températures ambiantes. 	
Déposition par Spray électrostatique		<ul style="list-style-type: none"> -couches minces. -bonne adhérence de 	<ul style="list-style-type: none"> -utilisation des solvants inflammables et/ou toxiques.

Le générateur électrique apporte l'énergie nécessaire pour produire des réactions électrochimiques forcées à la surface des électrodes, un courant d'ions dans l'électrolyte et un courant d'électrons dans le circuit extérieur. Ce procédé permet le contrôle des paramètres chimiques liés à la solution électrolytique (concentrations des sels, température et pH) et le contrôle des paramètres électriques (tension entre les électrodes ou intensité du courant traversant le circuit).

Le but de l'électrodéposition est de déposer un métal (couche superficielle) ou un film passif sur un autre métal pour donner à cette surface les différentes modifications et propriétés désirées.

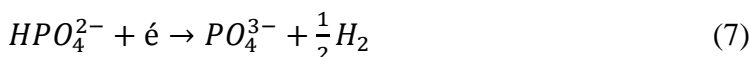
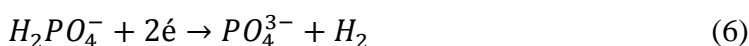
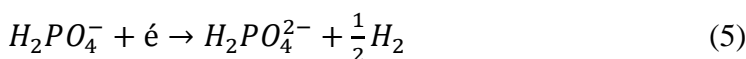
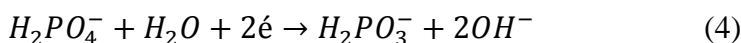
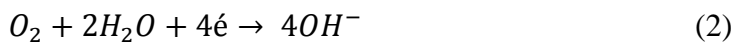
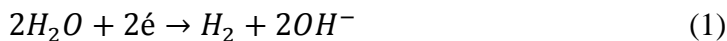
1.3-1-1- Le mécanisme de déposition

Les mécanismes de formation de revêtement de phosphate de calcium par procédé électrochimique est complexe parce qu'elles impliquent différentes espèces chimiques et différentes réactions (chimiques et électrochimiques).

Trois types de réaction mises en jeu :

a) Réactions électrochimiques

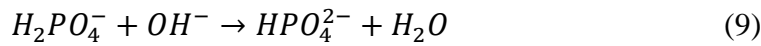
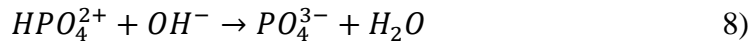
Elles impliquent l'eau et les ions de phosphate et dépendent du potentiel cathodique et la valeur de pH au voisinage de la cathode [1,26] :



Ces réactions mènent à produire les ions d'hydroxydes OH^- et l'hydrogène gazeux H_2 par la réduction d'eau [27]. L'augmentation de la quantité des ions hydroxydes mène à l'augmentation de pH devant la cathode [20].

b) Réactions acido-basiques

Les ions de phosphates produits par la réaction (1) et (2) (réactions de l'eau) à proximité de la cathode [28] :



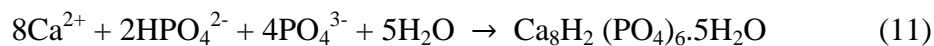
c) Réactions de précipitation

La supersaturation des précipitât augmente quand le pH local augmente [29]. Elles mènent à la formation de plusieurs types de phosphates de calcium à la surface de la cathode [30], il s'agit de :

- **Brushite (DCPD):** dans le cas de solution acide (pH=4,6 pour (1)) une quantité importante de groupements d'hydrogénophosphate HPO_4^{2-} est produite, ces derniers ne peuvent pas se transformer en phosphates PO_4^{3-} à cause de la quantité insuffisante des ions d'hydroxydes OH^- , donc les ions HPO_4^{2-} se combinent avec les ions de calcium Ca^{2+} et migrent vers la cathode pour produire la Brushite, cette dernière est stable à des pH inférieurs à 5 [20,30]:



- **Phosphate octacalcique (OCP):** dans les solutions fortement acide (pH de 3,6 à 5,8 pour (6)), OCP et DCPD sont des précipitât précurseurs de l'HA, OCP peut se co-précipiter selon la réaction qui suit [1,30] :



- **Hydroxyapatite déficitaire en calcium (CDHA):** Elle se précipite suivant la réaction :



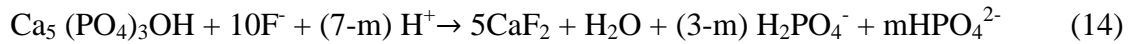
avec $0 < x \leq 2$

- **Hydroxyapatite HA:** Quand le pH de l'électrolyte augmente (pH=6 pour (1) et 7,4 pour [29]), les groupements d'acide de phosphate sont effectivement transformer en groupements d'acide de phosphate et l'HA stœchiométrique peut directement se déposer sur la cathode :

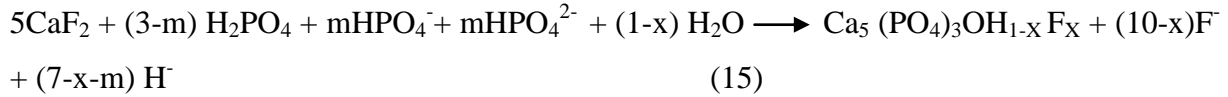


Afin de former la **FHA**, on ajoute NaF ou NH_4F à l'électrolyte, plusieurs réactions peuvent avoir lieu [20].

Au début, les ions de Ca^{2+} consomment les ions F^- de l'électrolyte pour former CaF_2 [20] :

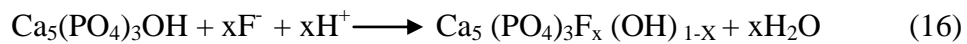


Puis les particules CaF_2 réagissent avec HPO_4^{2-} ou HPO_4^- dans la solution pour former par précipitation les composés suivants:



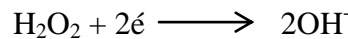
tel que ($0 < x < 1$, $0 < m < 1$)

En combinant les deux réactions, on assure la précipitation de FHA selon la réaction :



d) Ajout de H_2O_2

Le but de l'ajout de H_2O_2 est de changer le mécanisme de la réaction électrochimique. Le principal avantage est la réduction de l'eau oxygénée H_2O_2 qui mène à une formation importante et rapide des ions OH^- [31], selon la réaction:



Après l'ajout de H_2O_2 dans l'électrolyte, l'évolution de H_2 devient négligeable et la couche va être déposée parfaitement sur le substrat à un potentiel de polarisation faible.

1.4- Traitement de préparation de surface de la pièce métallique

Le traitement de surface est une étape très importante pour l'adhérence des revêtements sur les métaux, son but est de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques de la surface. Le choix d'un traitement de surface dépend de:

- **Propriétés physiques:** porosité, épaisseur, conductibilité thermique et électrique, rugosité, etc.
- **Propriétés chimiques:** résistance à la corrosion, biocompatibilité
- **Propriétés mécanique:** dureté, ductilité, adhérence, résistance à l'usure
- **Conditions du milieu:** nature du milieu, mode d'exposition, conditions thermiques, sollicitations mécaniques
- **Métal choisi:** nature, composition, structure, forme et dimension
- **Aspect économique:** prix de la matière utilisée, prix du procédé, durée de vie et l'entretien
- **Aspect optique :** brillance, couleur

1.4-1- Etapes de traitement de préparation de surfaces

Les traitements de préparation de surface sont destinés à conférer un aspect et des caractéristiques particulières aux pièces métalliques. Ce procédé comprend quatre phases principales :

i) polissage

L'objectif est d'obtenir non seulement une surface plane, de rugosité inférieure à $0,1\mu\text{m}$, mais aussi une surface significative de la structure, c'est-à-dire la moins possible altérée par la préparation (écrouissage induit, dépôt de pollution....) [32]. Ce traitement a pour but de : diminuer la rugosité, diminuer la topologie de surface en éliminant les défauts superficiels mis en évidence par l'opération de décapage tels les microfissures, les porosités, les inclusions

- Le polissage mécanique

Le polissage mécanique grossier, appelé parfois prépolissage, dresse la surface et rend la rugosité inférieure à $10\mu\text{m}$, on opère souvent sous eau avec des tourets à plateau très dur sur lesquels on place des papiers abrasifs (souvent au SiC) de granulométrie décroissante (260 à $5\mu\text{m}$ suivant le papier) souvent normalisée. L'eau ou un liquide spécifique agit comme lubrifiant, fluide de refroidissement et fluide porteur pour évacuer les particules arrachées. L'opérateur choisit une vitesse de rotation appropriée et maintient une pression appropriée à la dureté de matériau. Il procède entre chaque deux étapes à un lavage de la surface et un nettoyage aux ultrasons pour enlever les grains d'abrasifs. A chaque étape, il croise de préférence les raies de polissage. Les progrès techniques permettent souvent d'automatiser cette étape [32].

ii) Dégraissage aux solvants

Le dégraissage est la dissolution des huiles et des graisses par un solvant organique approprié, il est facilité par l'agitation. Lorsque cette agitation est réalisée par des ultrasons, on parlera de dégraissage aux ultrasons ; cette technique peut être employée en dégraissage au solvant chlorés ou en dégraissage alcalin chimiques. L'agitation est provoquée par cavitation, c'est-à-dire formation de bulles qui implosent à la surface de la pièce sous l'effet des compressions importantes dues aux vibrations ultrasoniques [33].

iii) Rinçage

Il permet l'élimination de film hydrophile moléculaire formé d'huile retenue dans les micelles de tensio-actifs. La qualité d'eau de rinçage est importante

1.5-Propriétés des revêtements

a) Adhérence

Par définition l'adhérence est la force ou le travail qu'il faut fournir au système adhérent pour séparer les deux constituants. Elle peut être évaluée par des tests de rupture des assemblages collés (traction, cisaillement, pelage, clivage).

- *Origine de l'adhérence*

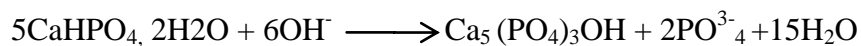
L'adhérence entre un revêtement et un substrat métallique peut provenir de plusieurs origines telles que les interactions mécaniques, électriques et/ou chimiques :

- **interaction mécanique** : représente la force d'emboîtement de deux matériaux. Afin de favoriser ce type d'interaction, il est recommandé d'augmenter la rugosité des surfaces des matériaux en effectuant notamment une abrasion mécanique.
- **interaction électrique** : origine de la différence de charge entre les deux matériaux ce qui permet l'adhérence grâce à la force de Coulomb.
- **interaction chimique** : dépend de la force des liaisons chimiques entre le revêtement et le substrat.

1.6- Traitement après dépôt

i) Traitement alcalin

Le traitement alcalin est une étape importante nécessaire à convertir la phase précurseur en HA pure basée sur la réaction suivante :



Le traitement alcalin est réalisé par immersion des pièces revêtues dans une solution de NaOH saturée à 3M pendant 2h à 60°C [34].

ii) Calcination

La calcination est une technique de préparation d'échantillon utilisée qui consiste à chauffer l'échantillon à haute température (typiquement 100 à 1 200 °C) sous air ou sous atmosphère neutre pour provoquer des interactions physiques et/ou chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence. Ce traitement permet en particulier d'augmenter la cristallinité, la pureté et/ou la force de liaison des couches d'apatite.

1.7- Caractérisation des revêtements

L'état de surface est un facteur déterminant sur la bioactivité des matériaux implantés. Plusieurs techniques peuvent être utilisées.

1.7-1- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), est une technique utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser et donner une image reflétant parfaitement la morphologie et le relief de la surface de l'échantillon. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon.

1.8-Les tests d'adhérence

Les tests d'adhérence sollicitent l'ensemble de l'assemblage: substrats, adhésif et interfaces. Les résultats de ces essais, exprimés sous la forme d'une force ou d'une contrainte de rupture, sont alors représentatifs du comportement mécanique global de l'assemblage lors de la rupture.

La méthode de Scratch

Consiste aussi à pénétrer le revêtement par une pointe dure, mais cette fois-ci la force appliquée est latérale. Plusieurs modes sont disponibles comme le mode à force constante et le mode progressive, en appliquant soit le scratch à multi-coup ou le scratch à un seul coup. La délimitation du revêtement peut être contrôlée en utilisant le microscope électronique.

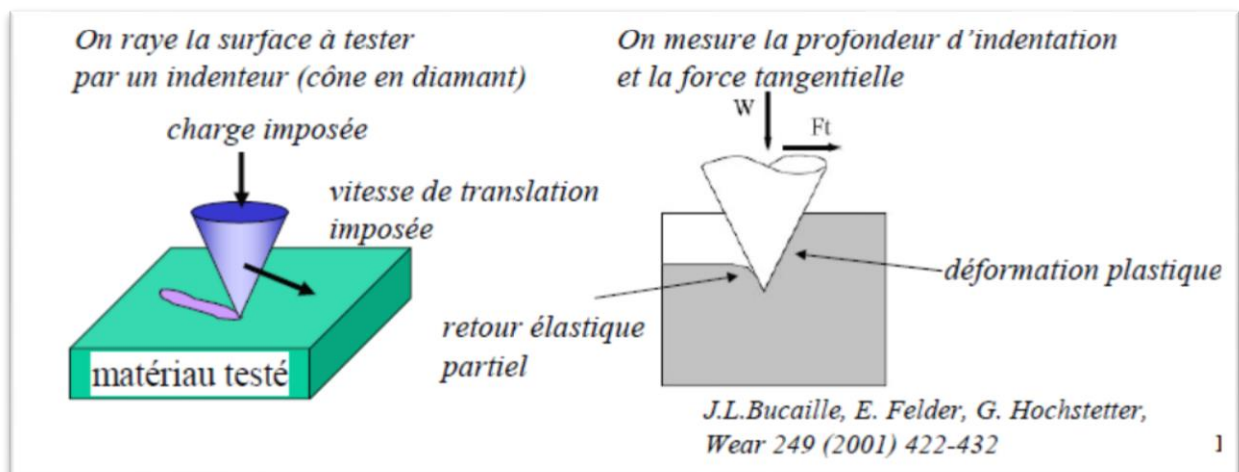


Figure 1.6- la méthode de teste d'adhérence de scratch

1.9-Mesure de l'épaisseur de revêtement

L'épaisseur est l'un des premiers critères utilisés pour qualifier un revêtement. L'application la plus courante est la mesure d'un revêtement non-magnétique sur des substrats magnétiques (ferreux), par exemple mesure de l'épaisseur de peinture sur le fer ou l'épaisseur de zinc sur le fer. Les mesureurs d'épaisseur de revêtement analogique utilisent un aimant pour tester la force nécessaire pour retirer l'aimant du matériau, si le revêtement est plus épais l'aimant est retiré plus facilement. Les mesureurs d'épaisseur de revêtement numérique utilisent le principe du courant induit pour déterminer la distance entre le mesureur et le substrat magnétique. Cette méthode de mesure est très précise, particulièrement pour les surfaces planes.

Comme techniques de caractérisation nous nous sommes limités au moyens disponibles, il s'agit de techniques telles que la microscopie optique pour l'observation superficielle du revêtement, sa répartition et son recouvrement, la microscopie électronique à balayage, de quelques échantillons, pour l'observation de la morphologie et la cristallinité de la surface du revêtement ainsi que le test manuel d'adhérence assuré par le grattage à l'aide d'un fil métallique dur.

2.2-Résultats et discussion

2.2-1- Influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés du revêtement

a- Influence des concentrations des sels dans l'électrolyte

La déposition des revêtements en HA sur l'acier inoxydable 316L a été réalisée à partir d'un bain électrolyte qui contient deux sels : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ tel que le rapport molaire Ca/P est maintenu constant à 1,67. La concentration peut faire varier la cinétique de déposition. Elle a un effet sur l'épaisseur. C'est pour cela qu'on a mesuré l'évolution de la masse des revêtements réalisés à partir de quatre solutions à différentes concentrations, ces dépôts ont été réalisés un intervalle de potentiel de -1 à +1V.

Tableau 2.4- *la masse des revêtements réalisés à partir de quatre solutions à différentes concentrations.*

solutions	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol/l)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (mol/l)	Masse du revêtement obtenu (mg)
S1	0,17	0,01	3,9
S2	0,025	0,015	6,5
S3	0,042	0,025	10,07
S4	0,05	0,03	8,4

À partir du tableau on remarque que la masse du dépôt augmente quand la concentration augmente, ce qui signifie que la solution génère plus de OH^- et PO_4^{3-} qui diffusent vers la surface de la pièce et se combinent avec Ca^{2+} pour former l'HA.

Pour la solution4 la masse a diminué ce qui peut être expliqué par la diffusion des espèces de la surface vers la solution, qui est prédominante donc l'HA devient soluble. Pour la suite du travail on a pris les concentrations de la solution 3 pour avoir une bonne épaisseur. Ces résultats ont été aussi obtenus par [35].

b- Influence de l'intensité, du pH et de la température sur le dépôt de l'hydroxyapatite

Dans notre travail ont a réalisé des dépôts d'HA sur le substrat en acier inoxydable 316L, en variant plusieurs paramètres et en observant leur influence sur l'adhérence, des exemples sont donnés dans le tableau 2.5

Tableau2.5-*L'influence de l'intensité, la température et le pH sur le revêtement de l'hydroxyapatite HA*

I (mA)	T (°C)	pH	Adhérence	observations
4(mA) 1(mA/cm²)	20	4	Bonne	-Revêtement extra blanc
		5	Très bonne	
		6	bonne	
	30	4	Très bonne	-revêtement organisé pour le pH=4 et 5 à 20 et 30°C
		5	bonne	
		6	mauvaise	
	40	5	mauvaise	
		6	mauvaise	
		7	mauvaise	
	50	4	mauvaise	
		6	mauvaise	
	60	4	mauvaise	
6		mauvaise		
70	6	mauvaise		
5(mA) 1,25(mA/cm²)	20	4	bonne	-couleur extra blanche
		5	bonne	
	30	4	bonne	-présence de quelques sites nus sur les surfaces.
		6	bonne	
	40	4	bonne	-revêtement organisé pour pH=4 à 20°C.
		6	bonne	
	50	4	mauvaise	
		6	mauvaise	
	60	4	mauvaise	
		6	mauvaise	

La discussion des résultats obtenus

Pour I=4 mA

Quand on augmente la température de 20 à 30°C, l'adhérence est bonne pour des pH qui varient de 4 à 5 alors qu'à pH=6, l'adhérence devient mauvaise.

Pour une température de 40, 50, 60 et 70 °C, l'adhérence devient plus mauvaise pour tous les pH.

Pour I=5 mA

A une température de 20 à 40°C à des pH de 4, 5 et 6, l'adhérence est très bonne.

Quand on augmente la température au-delà de 50°C, l'adhérence devient très mauvaise à tous les pH.

A partir du tableau ont conclu qu'à toute intensité de courant appliquée la masse du dépôt augmente au cours du temps car il y'a plus d'ions qui atteignent la cathode en atteignant une valeur maximale, l'augmentation de la masse est la conséquence de deux réactions compétitives, au début l'évolution de l'hydrogène qui devient plus considérable lorsqu'on augmente l'intensité de courant, cette évolution est minimisée par l'ajout de l'eau oxygénée dans l'électrolyte afin de produire des ions d'hydroxyde OH^- qui favorisent les réactions acido-basiques par l'augmentation du pH local donc la précipitation du dépôt sur la surface du substrat (la deuxième réaction).

Quand on augmente la température, l'évolution d'hydrogène devient importante ainsi que l'activité de particules dans la solution devient plus importante au voisinage de la pièce ce qui explique la mauvaise adhérence.

L'apparition des sites nus sur la surface peut aussi être conséquence des forces de cisaillements et l'activité des particules mais aussi peut être le résultat d'un mauvais prétraitement de surface.

La désorganisation du dépôt est conséquence de la formation désorganisée des multicouches du dépôt sur la première couche formée.

c- Influence de l'ajout de Fluor

Le fluor est un agent antimicrobien qui sert à renforcer la morphologie de l'HA, il peut rentrer dans la structure soit par incorporation soit par piégeage. La quantité ajoutée a été sujet

de recherche de [36] qui a prouvé qu'il y a une limite d'incorporation jusqu'à 0,012M. La force d'adhérence de la FHAP est plus importante que celle de l'HA (21,5 MPA devant 15MPA).

2.2-2- Caractérisation métallographique

2.2-2-1- Microscopie optique

Elle sert à observer l'aspect superficiel, la répartition et le recouvrement du revêtement. Le microscope optique, utilisé dans notre travail, est un microscope optique de type Carl Zeiss Jana (Figure 2.6).



Figure 2.6-*Microscope optique de type« Carle Zeiss Jana».*

2.2-2-2- Images des échantillons par microscope optique



Figure 2.7-*Microstructure de l'acier inoxydable AISI 316L sans polissage*

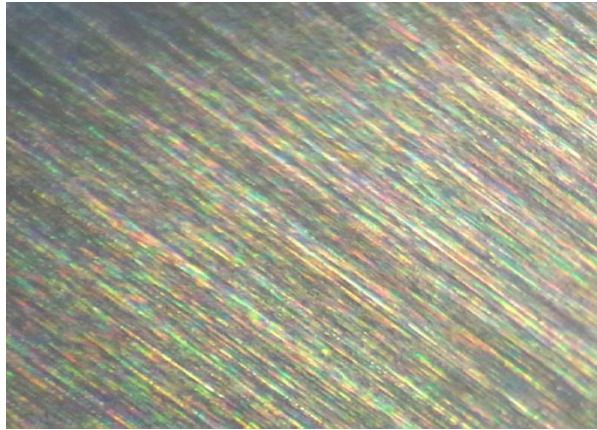


Figure 2.8-*Microstructure de l'acier inoxydable 316L en polissage jusqu'à 1200*



Figure 2.9- *Microstructure de l'acier inoxydable 316L en polissage jusqu'à 1200 avec une pate diamanter*

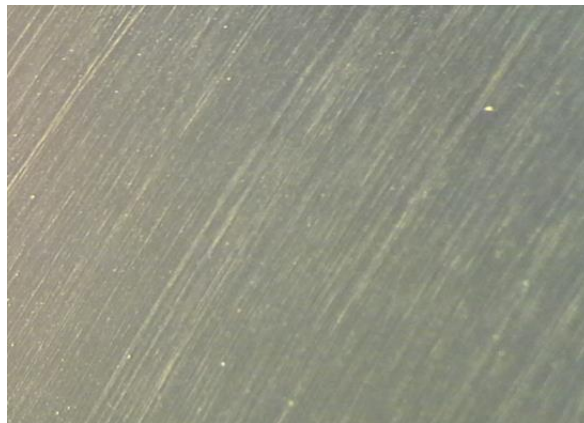


Figure 2.10-*Microstructure de l'acier inoxydable 316L avec dégraissage en acétone pendant 5 min*



Figure 2.11-*Aspect visuel de dépôt de l'hydroxyapatite HA sur l'acier inoxydable 316 L*



Figure 2.12-*Microstructure de dépôt de l'hydroxyapatite HA sur l'acier inoxydable 316L après la calcination*



Figure 2.13-*Aspect visuel de dépôt de fluorohydroxyapatite FHA sur l'acier inoxydable 316L*

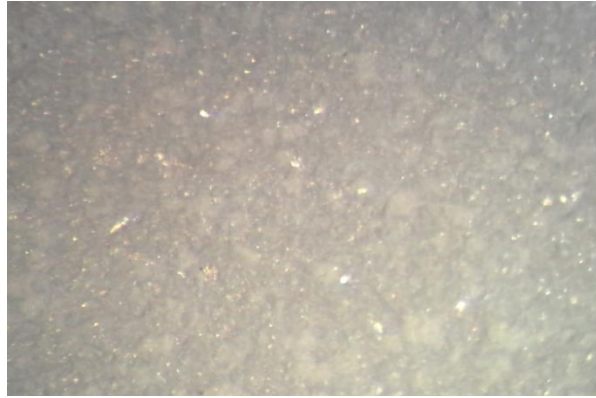


Figure 2.14-*Microstructure de dépôt de fluorohydroxyapatite FHA sur l'acier inoxydable 316L avant la calcination*



Figure 2.15-*Microstructure de dépôt de fluorohydroxyapatite FHA sur l'acier inoxydable 316L après la calcination*

A partir des images on remarque que les pièces non polies présentent une couleur jaune ainsi qu'il y a présence des rayures. Après polissage par le papier SiC on remarque que le nombre des rayures diminue de manière importante jusqu'à disparition.

A partir des images des revêtements d'HA et FHA on remarque que l'incorporation de fluor dans les revêtements donne l'aspect de brillance, un revêtement organisé et une couleur extra blanche.

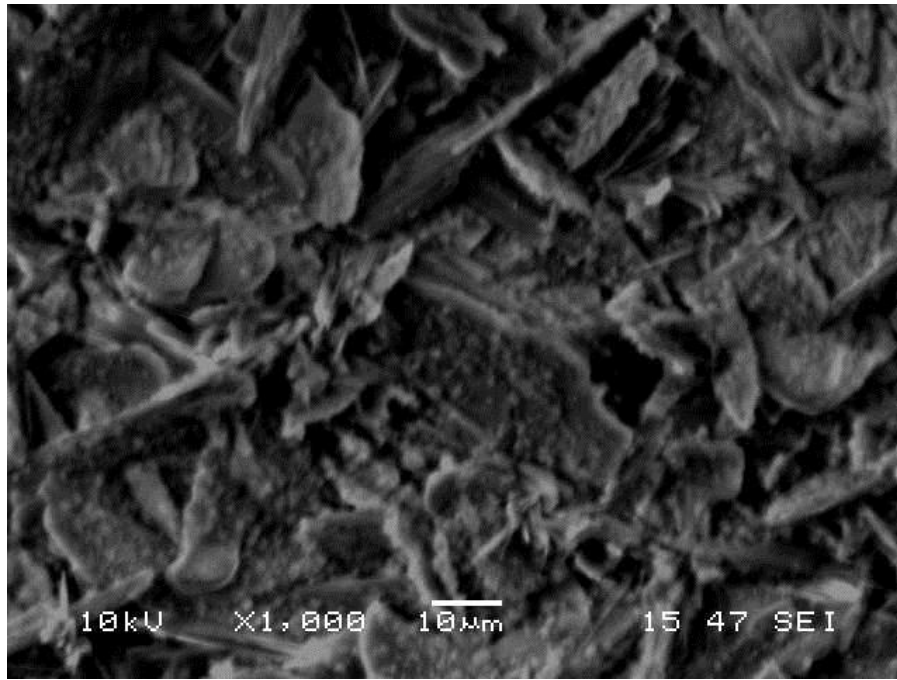
2.2.2-3 Imagerie par MEB des deux dépôts

Figure 2.16- Image MEB d'un revêtement de l'hydroxyapatite électrodéposés sur l'acier inoxydable 316L

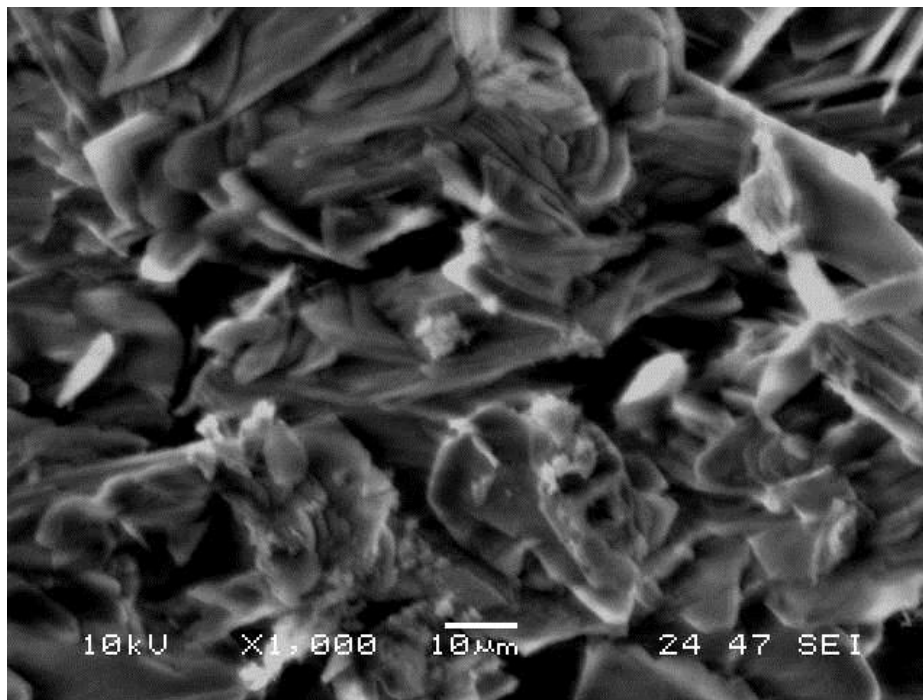


Figure 2.17- Image MEB d'un revêtement de fluorohydroxyapatite FHA électrodéposés sur l'acier inoxydable 316L

À partir de l'imagerie MEB de l'HA on remarque que le revêtement est dense et uniforme avec des cristaux de forme lamellaires de différentes tailles. L'incorporation de Fluor a nettement augmenté la densité du revêtement de l'HA c.-à-d la porosité est devenu nettement inférieure à celle de l'HA.

2.1-Techniques expérimentales et conditions opératoires

Dans ce chapitre nous présentons les techniques expérimentales électrochimiques utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte et du montage.

2.1-1-Matériau d'électrode

Le substrat utilisé est l'acier inoxydable austénitique AISI 316L, fourni sous forme de plaques par la société COMINOX de (Boumèrdès).

Tableau 2.1-*Composition chimique de l'acier inoxydable 316L (en % de poids)*

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Fe
<0,03	2-3	1	0,03	0,045	16-18	10-14	2-3	Bal.

2.1-2-Préparation de l'électrode de travail

Ces tôles sont ensuite découpées par poinçonnage. Ces derniers ont des formes carrée de 2 cm×2 cm.

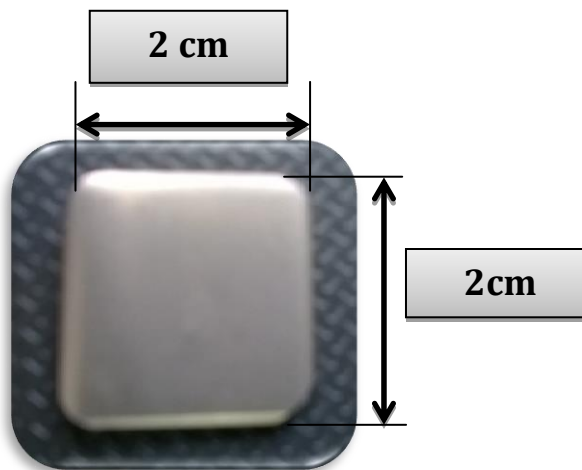


Figure 2.1-*Dimensions d'échantillon utilisé dans les tests électrochimiques*

2.1-3-Préparation de surface

La qualité des revêtements, principalement l'adhérence et le recouvrement dépendent essentiellement du degré du nettoyage de la surface. A cet effet, cette opération a été menée en deux phases à savoir le polissage mécanique et le dégraissage chimique.

Polissage par le papier carbure du silicium SiC de granulométrie 200 jusqu'à 1200, pour but de diminuer la rugosité. Ensuite par une pate diamantée. La polisseuse mécanique de modèle Row Rathernow nr.N24469.

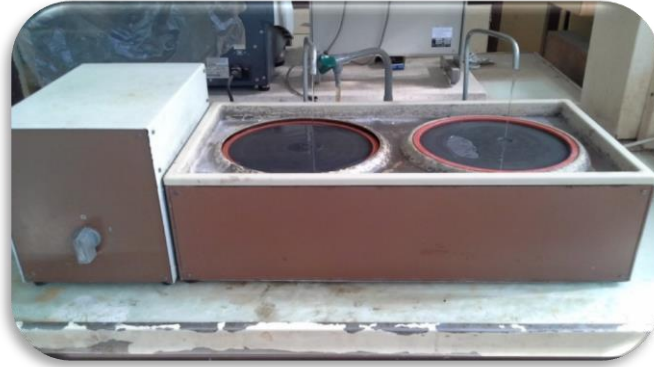


Figure 2.2-Polisseuse mécanique de modèle ROW RATHENOW Nr.N24469

Dégraissage

Les pièces ont été nettoyées dans un bain à ultrason model *Elma x-tra 30H*. Les échantillons sont immergés dans des béciers qui contiennent de l'acétone pendant 5 min.



Figure 2.3-bain à ultrason de model *Elma x-tra 30H*

Rinçage

Un rinçage à l'eau distillée est effectué après chaque opération. A la fin l'échantillon doit être séché avant d'être immergé dans l'électrolyte.

2.1-4-Solution électrolytique pour l'obtention de l'hydroxyapatite (HA)

Dans notre travail on a préparé la solution électrolytique de l'HA de composé de :

Tableau 2.2- les composés de la solution d'électrolyte de l'hydroxyapatite (HA)

composition	concentration	Marque
Dichlorure de calcium (CaCl ₂ .2H ₂ O)	0,042M	Panreac
Dihydrogénophosphate d'ammonium (NH ₄ H ₂ PO ₄)	0,025M	Panreac
Eau oxygénée (H ₂ O ₂).	2,5% v/v	

2.1-5-Solution électrolytique d'obtention de fluorohydroxyapatite (FHA)

La composition de la solution électrolytique de FHA qui a été préparée est :

Tableau 2.3- les composés de la solution d'électrolyte de fluorohydroxyapatite (FHA)

Composition	concentration	Marque
Dichlorure de calcium (CaCl ₂ .2H ₂ O)	0,042M	Panreac
Dihydrogénophosphate d'ammonium (NH ₄ H ₂ PO ₄)	0,025M	Panreac
Fleur d'ammonium (NH ₄ F)	0,012 M	Riedel-de Haën
l'eau oxygénée (H ₂ O ₂).	2,5% v/v	

2.1-6-Electrodéposition de l'hydroxyapatite (HA)

Afin de réaliser nos dépôts on a utilisé deux façons opératoires :

- La première par électrolyse à l'aide d'un générateur de courant
- La deuxième consiste en une étude électrochimique à l'aide d'un potentiostat-galvanostat type EG&G modèle 273A

❖ Electrolyse par générateur de courant

La technique consiste à utiliser deux électrodes immergées dans une solution électrolytique et reliées à un générateur électrique : la cathode en acier inoxydable 316L et l'anode (en platine) et une électrode supplémentaire de référence (au calomel saturé).

La solution électrolytique est constituée d'ions de calcium et d'ions d'hydrogénophosphate obtenus par la dissolution de sels en milieu aqueux.

Le générateur électrique apporte l'énergie nécessaire pour produire des réactions électrochimiques forcées à la surface des électrodes.

Ce procédé permet le contrôle des paramètres chimiques liés à la solution électrolytique (concentration des sels ; température et pH) et le contrôle de paramètres électriques (tension entre électrodes ou l'intensité traversant le circuit).

Il y a deux modes d'utilisation du générateur électrique :

1. Mode potentiostatique : le potentiel d'électrode de travail est maintenu constant par rapport à l'électrode de référence.
 2. Mode galvanostatique (intentiostatique) : pour lequel la valeur du courant est maintenue constante au cours de la déposition.
- ❖ Etude à l'aide de potentiostat-galvanostat type EG&G modèle 273A

L'étude de l'électrodéposition a été faite par le suivi de courbes de polarisation obtenues. Le montage expérimental utilisé est constitué d'un système électrochimique, d'une cellule de travail, d'un micro-ordinateur. La cellule est en verre Pyrex, de volume 250 cm³, elle est munie d'un couvercle comportant trois électrodes; l'électrode de référence qui est au calomel saturé (ECS), l'électrode de travail en acier inoxydable type 316L, une électrode en platine sous forme de fils comme contre électrode. Le système électrochimique est composé d'un potentiostat-galvanostat type EG&G model 273A et d'un analyseur de fréquence SI1260 type SOLATRON. L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur muni de logiciels spécifiques.

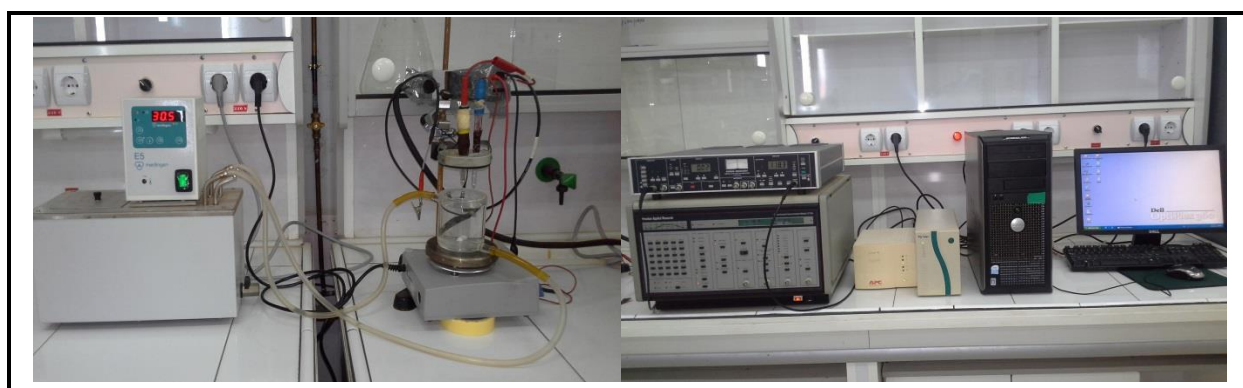


Figure 2.4-potentiostat-galvanostat type EG&G modèle 273A

Une cathode (E_T): en acier inoxydable type 316L liée au pôle négatif de générateur, cette dernière est le lieu de réaction de réduction conduisant au dépôt.

Une anode (CE) : en platine liée au pôle positif du générateur qui est le lieu d'oxydation de l'eau.

Une électrode de référence (ER) : électrode de référence au calomel saturé qui sert à mesurer le potentiel de l'électrode de travail.

2.1-7- les paramètres influençant l'électrodéposition

Nous avons réalisé nos dépôts d'Hydroxyapatite HA sur le substrat en acier inoxydable 316 L, et nous avons fixé quelques paramètres et varié d'autres afin d'atteindre les conditions optimales.

Les paramètres fixes :

- La concentration des composés de l'électrolyte (ici on a pris des concentrations citées dans des références de recherche).
- La quantité de l'eau oxygéné H_2O_2 ajoutée.
- Le temps de déposition (le temps utilisé est d'une heure, temps suffisant pour recouvrir toute la surface) [1].
- L'agitation appliquée est moyenne afin d'éviter le cisaillement du dépôt.

Les paramètres à varier :

- Le pH de l'électrolyte (il a été ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl selon le pH voulu).
- L'intensité de courant appliqué.
- La température de l'électrolyte.

2.1-8-Taitement alcalin

Il consiste à immerger notre pièce revêtue dans une solution de NaOH 1M pendant 2 heures à une température de 60°C.

2.1-9-Calcination

Toutes les pièces revêtues ont été traités thermiquement à une température de 300°C dans un four de modèle « NABER » pendant 2 heures afin de renforcer la structure.



Figure 2.5- *Four électrique, modèle « NABER ».*

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui l'allongement de l'espérance de vie et l'exigence en matière de qualité de vie jusqu'à un âge avancé ont conduit à une augmentation rapide du nombre de systèmes implantés. De plus, les progrès réalisés dans le domaine médical permettent des interventions chirurgicales autrefois impossibles ainsi que la conception de nouveaux systèmes mieux intégrés et plus efficaces.

En effet la durée de vie limitée des implants, souvent plus courte que l'espérance de vie des patients, conduit de plus en plus à effectuer fréquemment des opérations chirurgicales de reprises, lourdes et coûteuses.

Les implants métalliques tels que les aciers inoxydables 316L dans les prothèses orthopédiques et dentaires ont acquis des avantages significatifs dans les dernières années en raison de leurs intéressantes caractéristiques mécaniques qui répondent à l'os humain, leur biocompatibilité et la résistance à la corrosion. Dans certains cas, ces implants finalement affaiblissent l'os environnant, provoquant une défaillance entre l'os et l'implant. Afin, d'améliorer la biocompatibilité de ce type de matériaux, ils sont souvent revêtus d'ostéointégrateur et/ou ostéoconducteur biomatériaux tels que les céramiques de phosphate de calcium. Parmi ces biomatériaux, l'hydroxyapatite (HA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) semble être le biomatériau le plus étudié au cours de la dernière décennie. Il a été établi que le revêtement HA peut promouvoir une plus grande fixation rapide et une liaison forte entre l'os hôte et l'implant. En outre, le revêtement HA offre une protection du substrat contre la corrosion dans l'environnement biologique, et agit comme une barrière contre la libération d'ions métalliques à partir du substrat dans l'environnement (à partir de prothèses vers les tissus). [1].

Le travail présenté dans ce manuscrit de mémoire de fin d'étude. Il décrit le résultat de nos efforts pour élaborer et caractériser des traitements de surfaces des aciers inoxydables type 316L revêtus par l'hydroxyapatite déposée électrochimiquement et simultanément dopées par des agents antibactériens. En effet, l'objectif de notre travail consiste à trouver les meilleures conditions opératoires et de fonctionnement pour assurer une meilleure adhérence.

La première partie présente une synthèse bibliographique qui expose les notions théoriques sur la technique d'élaboration de revêtement d'hydroxyapatite électrodéposés sur un substrat métallique.

La deuxième partie de ce manuscrit, qui en constitue la partie expérimentale, explique la manière de réalisation des dépôts d'hydroxyapatite sur l'acier inoxydable types 316L.

Afin de réaliser nos dépôts nous avons utilisé deux façons opératoires :

- La première par électrolyse à l'aide d'un générateur de courant
- La deuxième consiste en une étude électrochimique à l'aide d'un potentiostat-galvanostat type EG&G modèle 273A

Les propriétés morphologiques et texturales des revêtements obtenus ont été examinées par des techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et le microscope optique.

Enfin, notre travail se clôt par une conclusion générale résumant les résultats essentiels de cette étude et ouvrant plusieurs perspectives pour le développement et l'application des biomatériaux dans le domaine médical.

Références Bibliographiques

- [1] F. BIR et al «Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ on stainless steel substrates », Applied Surface Science 258 (2012) 7021– 7030.
- [2] C. RITCHARD « Corrosion et Traitement de Surface des Biomatériaux », Techniques de l'ingénieur, 2010, Cor 140.
- [3] DF.WILLIAMS "The Williams dictionary of biomaterials" Liverpool (United Kingdom), Liverpool University Press, 1999.
- [4] C. REY, "Du minéral osseux aux biomatériaux, un biominéral particulier: l'apatite= From bony mineral to biomaterials, a particular biomineral: apatite." L'Actualité chimique 7 (1995) 41-45.
- [5] B. SUSMITA et al "Biomedical Materials Research", School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, WA, USA 2013.
- [6] E.HEIDI et al "Textured and Porous Materials ", Department of Biomedical Engineering, Duke University, Durham, NC, USA.
- [7] B. GRAY et al ” Biomaterials: A primer for surgeons”, Seminars in Pediatric Surgery (2006) 15, 276-283.
- [8] S.R. PANTAL, N.B. DAHOTRE ”Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies”. Materials Science and Engineering R, 66 (2009) 1-70.
- [9] A. RENATO ALTOBELLI et al. ” Comparison of in vitro corrosion behaviour and biocompatibility of ti-13zr-13nb and passivated 316l stainless steel coated with ticn”. 18th International Congress of Mechanical Engineering November 6-11, 2005, Ouro Preto, MG.
- [10] R. NITESH. et al ”A Review on Biomaterials: Scops, Application and Human Anatomy Significance”. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, Volume 2, Issue 4, April 2012
- [11] Bulletin mensuel de veille et de signalement ; Edité par l'Agence pour la Diffusion de l'Information Technologique. Céramiques, p 13 ; Vigie Matériaux avancés - n°25 - Septembre 1997

- [12] WALEED ELSHAHAWY "Biocompatibility, Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment", Prof. Costas Sikalidis (Ed.), InTech (2011)., Available from:
<http://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-electric-and-magnetic>,
ceramics bioceramics- ceramics-and-environment/biocompatibility.
- [13] V. SERGEY DOROZHKIN, "Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine" *Materials* 2 (2009) 399-498
- [14] M. BOHNER "Resorbable biomaterials as bone graft substitutes" *Materials Today*, 13 (2010) 24-30.
- [15] L. EL HAMMARI, A. LAGHZIZIL, A. SAOIABI, M. MEYER, P. BARBOUX, "Some factors affecting the removal of lead(II) ions from aqueous solution by porous calcium hydroxyapatite: relationships between surface and adsorption Properties" *Adsorption Science and Technology* 24 (2006) 506-516.
- [16] J. CARPÉNA, L. BOYER, M. FIALIN, " Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Ln^{3+} , SiO_4^{4-} coupled substitution in the apatite structure: stability of the mono-silicated fluor-britholite, *Earth Plan. Sci.*, 333 (2001) 373-379.
- [17] J. C. ELLIOTT, "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates". Elsevier ed. New York, 1994.
- [18] S.V. DOROZHKIN, "A review on the dissolution models of calcium apatites". *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*: 2002, 45-61.
- [19] BERTOLUS.M «Les apatites : des phosphates naturels», *Techniques de l'Ingénieur*, 10/01/2004.
- [20] J. WANG et al "Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition" *Acta Biomaterials* 5 (2009) 1798-1807.
- [21] M.A. EL MHAMMEDI et al "Physico-chemical characterization of electrochemical deposit of hydroxyapatite on copper surfaces" *Applied Surface Science* 253(2007) 5925-5930.
- [22] VOJISLAV et al "Synthesis of fluorine substituted hydroxyapatite nanopowders and application of the central composite design for determination of its antimicrobial effects" *Applied Surface Science* 290 (2014) 346-352.

- [23] PAITAL SR, DAHOTRE NB." Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies - Materials Science and Engineering R, 66 (2009) 1-70.
- [24] H.J. RACK J.I. QAZI "Titanium alloys for biomedical applications", Materials Science and Engineering C, 26 (2006) 1269-1277.
- [25] M.SHIRKHAZADEH "Bioactive calcium-phosphate coatings prepared by electrodeposition" Journal of Materials Science Letters, 10 (23), (1991) 1415-1417.
- [26] Y. HUANG L et al «Study of the process and kinetics of electrochemical deposition and hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coatings », Matter Science 11 (2000) 667-673.
- [27] A.RAKNGARM et al “Electrochemical depositions of calcium phosphate film on commercial pure titanium and Ti-6Al-4V in two types of electrolyte at room temperature”, Materials Science and Engineering C29 (2009) 275-283.
- [28] D.Y.LIN et al “Electrodeposition of hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution” Surface & Coatings Technology 204 (2010) 3205-3213.
- [29] Y.F.LI et al “ The effect of strontium-substituted hydroxyapatite coating on implant fixation in ovariec-tomized rats” Biomaterials 31 (2010) 9006-9014.
- [30] N.DUMELIE et al “Characterization of electrodeposited calcium phosphate coatings by complementary scanning electron microscopy and scanning-transmission electron microscopy associated to X-ray microanalysis” Thin Solid Films 492 (2005) 131-139.
- [31] J. CHER « Calcium phosphate coating on titanium substrate by a modified electrocrystallisation process » J mater Sci : Mater Med 9 (1998) 297-300.
- [32] S. DEGALLAX « Caractérisation xpérimentale des matériaux : Propriétés phisiques, thermiques et mécaniques », PPUR presses polytechnique,2007, page52.
- [33] J. CHEVALIER « Gaid de sous-traitence des traitement de surface et de la peinture », Lavoisier 2012, page 53.
- [34] JIAN WANG et al « Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtainedby electrochemical deposition » Acta Biomaterialia 5(2009)1798-1807.
- [35] Dinh Thi et al « controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel » Materials Science and Engineering C33(2013) 2037-2045.

[36] Jiang Wang et al “fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition” *Acta Biomaterialia* 5(2009) 1798-1807.