

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : SCIENCES DE L'INGENIEUR

Département : METALLURGIE

Domaine : SCIENCES ET TECHNIQUES

Filière : METALLURGIE

Spécialité : GENIE METALLURGIE

كلية : علوم المهندس

قسم : التعدين

مجال : العلوم والتكنولوجيا

قطاع : التعدين

تخصص : هندسة المعادن

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**Revêtements des implants métalliques par hydroxyapatite
(HAP)**

Présenté par : *CHEKMAN Othmane Daia Eddine*

Encadrant : *Dr. BELAID Mounia*

Université Badji Mokhtar Annaba

Co-encadrant : *Dr. TLILI Samira*

URMA-CRTI/Annaba

Jury de Soutenance :

Mr O. ASSALA	Grade Pr.	Université Annaba	Président
Mme M. BELAID	Grade Dr.	Université Annaba	Encadrant
Mme S. TLILI	Grade Dr.	URMA-CRTI/Annaba	Co-encadrant
Mr M. Z. TOUHAMI	Grade Pr.	Université Annaba	Examineur
Mr M. BACCOUCHE	Grade Pr.	Université Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

D'abord, nous remercions DIEU, notre créateur qui nous a donné la force et la persévérance pour réaliser ce travail.

En commençant par remercier énormément mon encadreur Dr. BELAID Mounia pour sa confiance, son aide, ses conseils, son encouragement au cours de ce travail.

Je remercie énormément Dr. TLILI Samira, mon Co-encadreur, pour son aide et sa disponibilité manifestée au cours de ce travail, ainsi pour ses orientations, ses conseils et sa motivation.

Je remercie vivement ma famille qui m'a offert sans condition leur soutien moral et leurs encouragements.

Merci à toute et à tous.

OTHMANE

Dédicaces

*Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir permet
D'accomplir ce travail*

*Je dédie enfin ce travail à mes parents, mes deux frères et ma
famille qui m'ont soutenue et encouragé*

et

A toute personne ayant contribué à ce modeste travail.

A tous qui me sont chers.

OTHMANE

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I :	
Hydroxyapatites (HAP) : Elaboration Et Propriétés	
I.1. Les apatites	2
I.2. Structure des HAP	2
I.3. Sources naturelles des hydroxyapatites	5
I.4. Elaboration des HAP	5
I.5. Traitements d'élaboration des HAP	9
I.6. Caractérisation de la poudre	14
I.7. Propriétés de l'HAP	15
Chapitre II :	
Métaux Employés Comme Implants Métalliques	
II.1. Les alliages à base de cobalt	19
II.2. Les alliages inoxydables	20
II.3. Les alliages à base de titane	21
Chapitre III :	
Techniques De Revêtement Des implants Par HAP	
III.1. Techniques d'élaboration des revêtements d'HAP	23
III.2. Propriétés des revêtements	28
Chapitre IV :	
Utilisation De L'Hydroxyapatite Et Ces Méthodes D'analyse	
IV.1. Utilisations de l'hydroxyapatite	30
IV.2. Méthodes d'analyses de l'hydroxyapatite	31
Conclusion générale	35
Références bibliographiques	36

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Projection de la structure de HAP sur les plans (001) et (010)	3
Figure 2 : Protocole de synthèse d'une HAP-n	6
Figure 3 : Types des Broyeurs	9
Figure 4 : Tamisage de la poudre de l'HAP	10
Figure 5 : Four de calcination en céramique	10
Figure 6 : Machine de compactage de poudre en pastille	12
Figure 7 : Représentation schématique des trois étapes de frittage	13
Figure 8 : Fluidité de la poudre calcinée et non- calcinée en (g/s)	15
Figure 9 : Prothèse de hanche avec cupule en chrome cobalt	19
Figure 10 : Microstructure du Ti-6Al-4V après trempe et revenu	21
Figure 11 : Tige en TA6V revêtu d'HAP	22
Figure 12 : Technique de torche à plasma	23
Figure 13 : Schéma et technique du procédé de pulvérisation cathodique	25
Figure 14 : Schéma de principe de la déposition par spray électrostatique	26
Figure 15 : Technique d'enduction centrifuge (Spin-coating)	26
Figure 16 : Technique du trempage-retrait (Dip-coating)	27
Figure 17 : Schéma de principe de la technique d'électrophorèse	27
Figure 18 : Schéma de principe de l'électrodéposition	28
Figure 19 : Schéma du concept d'adhérence	29
Figure 20 : Radiologie de la hanche	30
Figure 21 : Micrographies MEB de la HAP extraites de différentes sources	31
Figure 22 : Micrographie de coquille d'œuf et synthétisée par précipitation	32
Figure 23 : Diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite	33
Figure 24 : Spectre IR de l'hydroxyapatite	33
Figure 25 : Spectres FTIR des poudres d'hydroxyapatite	34

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Différentes structures du HAP	4
Tableau 2 : Résumé des processus de synthèse de la HAP naturelle	8
Tableau 3 : Influence de la température de calcination sur l'hydroxyapatite	10
Tableau 4 : Durées de la calcination en fonction de la température	11
Tableau 5 : Effet de la température de frittage sur la densité et la taille du grain	12
Tableau 6 : Propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite à différentes T(°C)	15
Tableau 7 : Propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite	16
Tableau 8 : Propriétés mécaniques des tissus durs	16
Tableau 9 : Composition massique de l'acier inoxydable 316L	20
Tableau 10 : Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable 316L	20

Introduction
générale

Depuis plusieurs décennies, l'optimisation des performances de pièces industrielles peut être obtenue à l'aide du revêtement. Ce traitement permet de conférer des propriétés spécifiques de surface. En chirurgie orthopédique, l'augmentation de l'espérance de vie et l'exigence en matière de qualité de vie jusqu'à un âge avancé nécessite la mise au point de techniques et de matériaux de réparation des zones tissulaires dégradées, notamment les articulations [1]. Les revêtements bioactifs à base de phosphates de calcium par exemple se sont développés pour une réparation osseuse rapide et un accroissement de la durée de vie. Les différents phosphates de calcium en particulier l'hydroxyapatite sont utilisés comme revêtement des implants métalliques. En effet, ce revêtement a pour rôle d'améliorer la biocompatibilité du substrat et de favoriser l'ancrage de la prothèse après implantation.

Compte tenu de son excellente bioactivité et de son ostéoconduction, l'hydroxyapatite favorise le développement de tissu osseux et contribue à l'adhérence et à la prolifération des cellules osseuses tout en gardant l'intégrité mécanique de la prothèse métallique. En plus, ces revêtements bioactifs d'hydroxyapatite à la surface des implants permettent l'augmentation de la rugosité de la surface [2].

Ces revêtements sont réalisés à l'aide de plusieurs méthodes de recouvrement à savoir la pulvérisation au plasma, les méthodes sol-gel, le dépôt électrophorétique, ainsi que pulvérisation et le pressage isostatique à chaud (HIP) [2, 3-4].

Ce manuscrit est structuré en 4 chapitres :

- Le premier chapitre est une revue bibliographique sur l'hydroxyapatite à base phosphates de calcium où nous décrivons sa structure, son mode d'élaboration ainsi que ses propriétés mécaniques et physico-chimiques.
- Dans le second chapitre, nous illustrons les métaux employés comme implants métalliques.
- Le troisième chapitre est consacré aux techniques d'élaboration des revêtements des implants métalliques par HAP.
- Le dernier chapitre s'intitule sur l'utilisation de l'hydroxyapatite dans différents domaines ainsi ces méthodes d'analyses clôt cette étude.

Chapitre I

Hydroxyapatites (HAP) : Elaboration Et Propriétés

Introduction

L'hydroxyapatite est un biomatériau d'espèce minérale de la famille des phosphates, de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, usuellement écrite **$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$** d'origine naturelle ou synthétique. Le HAP stœchiométrique est essentiellement composé de calcium et de phosphore avec un rapport molaire (**Ca/P**) égal à **1,67**. Ce rapport s'est avéré le plus efficace pour favoriser la régénération osseuse [5,6]. Les Hydroxyapatites sont des matériaux basiques présentent l'avantage d'être des matériaux biocompatibles (donc non polluants) [7]. L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable à l'état cristallin dans le fluide corporel et a une composition très similaire à celle du minéral osseux [8]. Le HAP peut s'intégrer à l'os sans provoquer de toxicité locale ou systémique, d'inflammation ou de réponse du corps étranger [9]. Pour ces raisons, HAP a été largement utilisée pour des applications biomédicales, notamment en orthopédie, en odontologie et en tant que matériau de revêtement pour implants métalliques [10].

I.1. Les apatites

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium de stœchiométrie proche de la formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Y})_2$ où ($\text{Y} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$) [11],

La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline. Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables. Ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres [12,13]. Ainsi, en fonction du rapport molaire (Ca/P), nous pouvons définir plusieurs familles d'ortho phosphate de calcium [14,15].

I.2. Structure des HAP

Les HAP sont connues pour cristalliser en symétrie hexagonale. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP) de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille cristallographique des apatites de formule générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$ [16,17], composés isomorphes possédant la même structure hexagonale.

L'HAP a une composition théorique massique de 39,68% de calcium et 18,45% de phosphore avec un rapport molaire (Ca/P) égal à 1,667. La structure cristallographique de la maille d'HA est présentée dans la figure 1.

Cette maille cristalline présente deux types de tunnels notés I et II, perpendiculaires au plan (001) (parallèles à l'axe Oz).

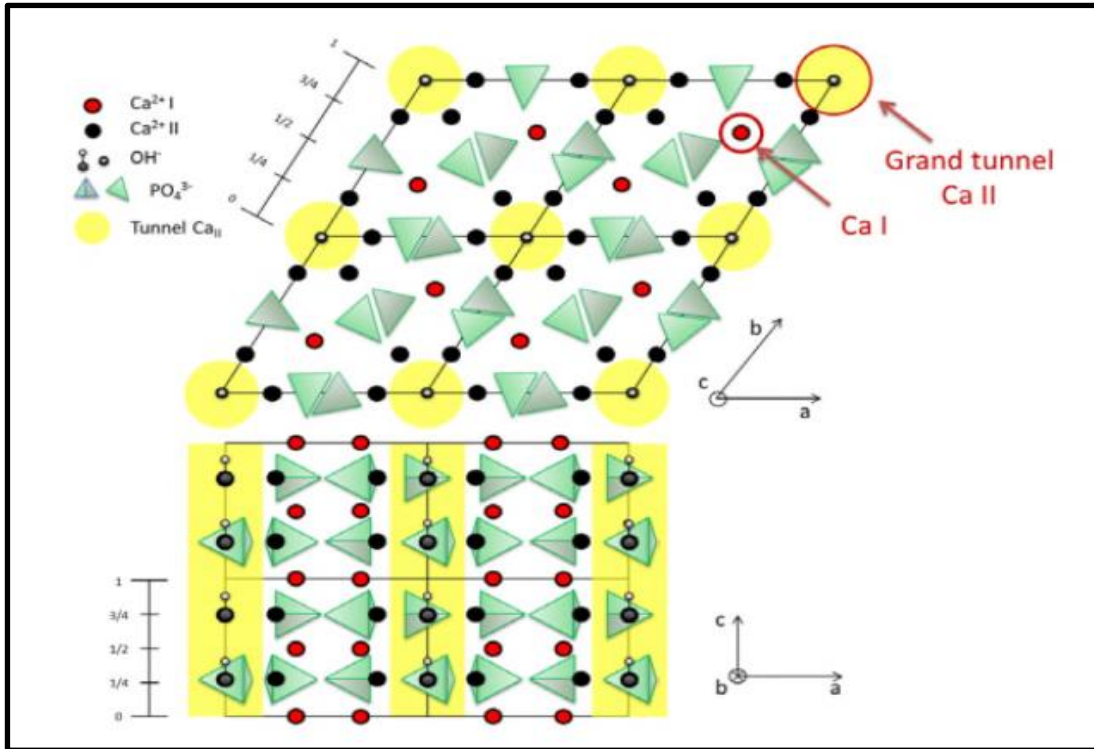













Figure 1 : Projection de la structure de HAP sur les plans (001) et (010) [17].

Le tableau 1 regroupe des différentes structures de l'hydroxyapatite selon A. Shavandi et al [18].

Où

- **ss**: synthèse à l'état solide
- **mch**: méthode mécano chimique
- **cc**: précipitation chimique conventionnelle
- **hl**: méthode d'hydrolyse
- **sg**: sol-gel méthode
- **hth**: méthode hydrothermale
- **em**: méthode de l'émulsion
- **sch**: méthode sono chimique
- **ht**: processus à haute température
- **bs**: synthèse à partir de sources biogènes
- **cp**: procédures combinées.

Tableau 1 : Différentes structures du HAP [18].			
Forme	Description selon références	Intervalle des dimensions approximatif	Méthodes
	Irrégulière, non uniforme, sphérique	5nm-200µm	ss, mch, cc, hl, sg, hth, em, sch, ht, bs, cp
	Sphérique, microsphérique, nanosphérique, balle	10nm-1000µm	mch, cc, sg, hth, em, sch, ht, bs, cp
	Barre, aiguille, tube, filament, fibre, prisme, prisme hexagonal, Bandelette	Longueur : 10nm-150µm, diamètre 3 nm -50 µm	ss, mch, cc,hl, sg, hth,em, sch, ht, bs, cp
	Plate, feuille	Longueur : 40nm-50µm, largeur : 20nm-35µm Epaisseur : 5nm-3µm	cc,hth,bs,cp
	Nanotiges auto assemblées, clusters de nanotubes	Longueur : 200nm-80µm Largeur : 100 nm-50µm, Diamètre : 200nm-75µm	cc, hl, hth, bs, cp
	Pissenlit, chrysanthème, fleur, paquet de fibres, rosette	Longueur 1-8µm Diamètre 20-500 nm	hth,em,bs
	Feuillet, flocon, plaque	800nm-10µm Nanoplaques organisées de 20100nm d'épaisseur	cc, hl,cp
	Fleur	700nm-60µm organisées en pétales 20nm-10µm de largeur 180nm-50µm de longueur	cc,hth,bs
	Microsphère poreuse, mésoporeuse sphère	0,5-7µm pores de 20-150nm de diamètre	hth,cp

	Nanotiges auto assemblées, nœud d'arc	1,5-2,5µm nanotiges organisées 100-150nm de diamètre 1-2 µm de longueur	cp
	Haltère	2-3µm	cc

I.3. Sources naturelles des hydroxyapatites

L'hydroxyapatite HAP naturelle est habituellement extraite de sources biologiques ou de déchets comme les os de mammifères (par exemple bœuf, bovins, chameaux et chevaux), de sources marines (naturelle) ou aquatiques (par exemple os de poissons et écailles de poissons), de sources de coquillages (par exemple coques, palourdes, coquilles d'œufs et coquillages), les plantes et les algues ainsi que les sources minérales (par exemple le calcaire) [19-21].

I.4. Elaboration des HAP

I.4.1. Synthèse de l'apatite naturelle notée (HAP-n)

Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs sont utilisés à savoir les nitrates de calcium, les carbonates de calcium, la chaux et les produits à base de phosphate. La cherté de ces produits a poussé les chercheurs à trouver des alternatifs naturels tels que les coquilles d'œufs [19], les coquillages [20], le corail [21], le nacre et les os de bovins comme des sources de calcium.

Les différentes étapes de synthèse de la poudre d'apatite naturelle HAP-n selon Shavandi sont représentées dans la figure 2 [18,22].

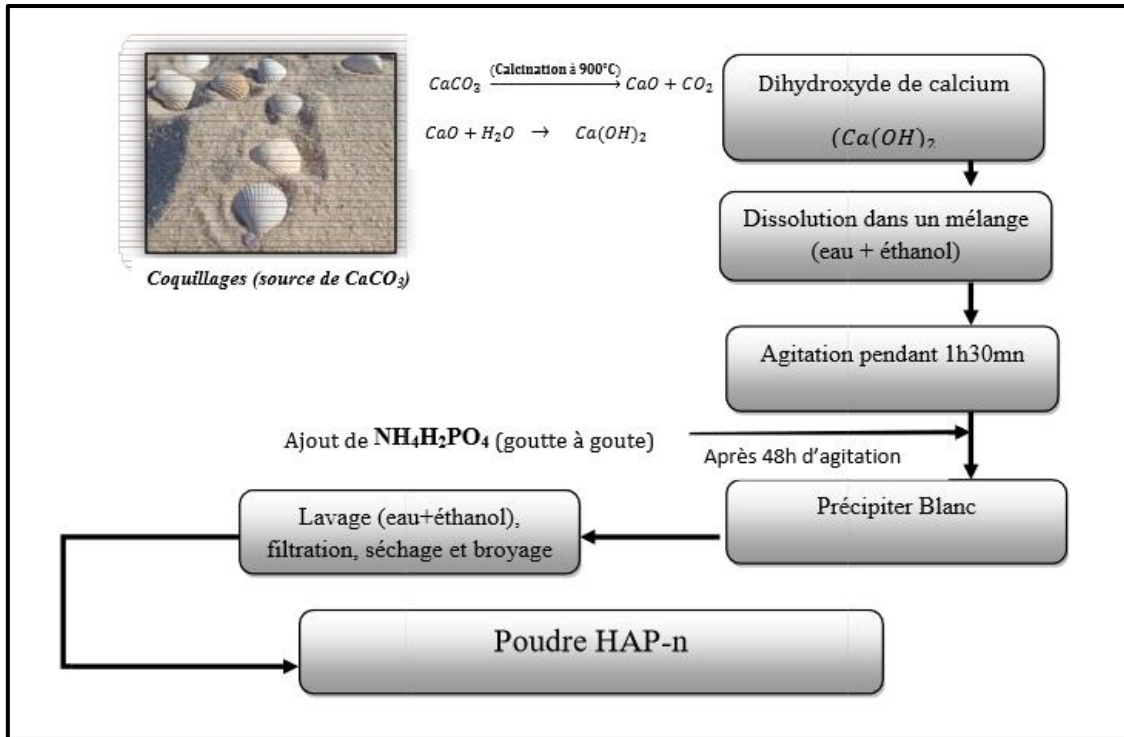


Figure 2 : Protocole de synthèse d'une HAP-n [18,22].

I.4.2. Synthèse d'hydroxyapatite (HAP) par voie sèche

Dans le cas d'une réaction par voie sèche, c'est-à-dire en phase solide, le principe repose sur la calcination. Ce traitement fait intervenir des réactions d'un mélange réactionnel contenant des anions et les cations choisis en proportions optimisées pour chaque situation (de telles façons que le rapport (Ca/P) soit égal à la valeur désirée). Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale et qui requiert des températures relativement élevées généralement entre 900°C et 1100°C et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en revanche d'obtenir d'une HAP pure et des poudres stœchiométriques bien cristallisées [22].

Cette méthode reste la plus facile à mettre en œuvre car elle nécessite relativement peu de matériel et elle permet ainsi d'obtenir des produits de grande pureté. Son grand avantage consiste obtenir une composition stœchiométrique (Ca/P=1,67). Cependant, le coût énergétique reste élevé et ce mode de synthèse ne peut pas être actuellement envisagé que dans le cas d'une production de produits à haute valeur ajoutée tels que les biomatériaux utilisés pour les prothèses [23, 24].

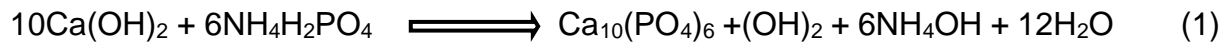
I.4.3 Synthèses de l'apatite synthétique notée (HAP-s)

L'HAP synthétique a une excellente biocompatibilité et une bio activité prometteuse en raison de sa composition ressemblante et de sa structure osseuse [25].

a) Synthèse par la méthode de neutralisation

Cette méthode consiste à neutraliser une solution aqueuse de calcium par une solution aqueuse de phosphate. La solution de Ca^{2+} est préparée par dissolution d'une quantité (0,1 mole) d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans un mélange (eau- éthanol) de volume de 200 ml.

La réaction mise en jeu entre les deux solutions est la suivante :



A l'issue des 48 heures, le mélange réactionnel est filtré afin de récupérer le précipité blanc. Le solide est ensuite lavé plusieurs fois avec un mélange (eau+ éthanol) et séché à 80°C dans une étuve pendant 24 heures. Le matériau ainsi obtenu est broyé et tamisé à la granulométrie désirée.

b) Synthèse en phase aqueuse

Ces méthodes permettent d'obtenir l'hydroxyapatite pur en contrôlant certains paramètres de synthèse tels que le pH dans un milieu basique, la température et le temps de maturation après synthèse. Ces méthodes chimiques ont l'avantage de produire des poudres à hautes températures. D'autres avantages se traduisent en termes de pureté, d'homogénéité et de faible taille des particules produites. Les synthèses en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation.

c) Synthèse par voie hydrothermale

La méthode hydrothermale permet de préparer des cristaux bien cristallisés, homogène forme et en taille et une composition contrôlée et non agglomérés et qui peut être achevée à basse température. Le protocole de synthèse hydrothermale fait appel à des pressions supérieures à la pression atmosphérique permettant ainsi une élévation de la température du mélange réactionnel au-dessous de 100°C en conservant l'eau à l'état liquide. Ce procédé est utilisé afin de produire de fines poudres homogènes [26].

d) Synthèse par voie sol-gel

Les approches de la méthode sol-gel incluent le mélange moléculaire homogène, la basse température de synthèse, la grande pureté du produit et la capacité de produire des nanoparticules et des couches minces. Le procédé sol-gel est une approche relativement récente de la chimie inorganique. Cette méthode offre de nombreux avantages pour produire des matériaux de grande homogénéité et pureté,

se déroule à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [27,28].

e) Synthèse par voie humide

La voie humide fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse [29]. Les réactions chimiques humides présentent des avantages dans leur capacité à contrôler la morphologie et la taille moyenne de la poudre. Sur la base de nombreuses données expérimentales, cette techniques-là plus prometteuse pour la fabrication de HAP [19].

Le tableau 2 montre les sources et les exemples de techniques utilisées pour synthétiser la HAP naturelle.

Tableau 2 : Résumé des processus de synthèse de la HAP naturelle [29].

Hydroxyapatite naturelle $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$		
	Les sources	Les méthodes
Mammifère	Os (bœuf, bovin, chameau, cheval, porc).	<ul style="list-style-type: none"> . Calcination . Hydrothermal . Combinaison de méthodes
Marine / aquatique	Os de poisson, écailles de poisson.	<ul style="list-style-type: none"> . Calcination . Hydrothermal . Combinaison de méthodes
Coquilles	Coquille de coquillage, coquille de mer, coquille d'œuf, coquille de palourde, coquille de moule.	<ul style="list-style-type: none"> . Sol-gel Précipitation . Mécanochimique . Calcination . Hydrothermal . Combinaison de méthodes
Plantes et algues	Plante (tige, feuilles et fleurs), écorces de fruits, bois, algues.	<ul style="list-style-type: none"> . Irradiation aux micro-ondes . Pyrolyse . Hydrothermal . Précipitation chimique . Calcination . Combinaison de méthodes
Minéral	Calcaire	<ul style="list-style-type: none"> . Calcination + précipitation . Calcination + hydrothermal . Calcination + irradiation ultrasonique

I.5. Traitements d'élaboration des HAP

I.5.1. Broyage

Le but du broyage pour réduire la taille des grains, d'obtenir une poudre homogénéisée, réactive et de faciliter son utilisation [30]. Le broyage sert aussi à mélanger intimement plusieurs composés, à les faire réagir entre eux et à effectuer des transformations des phases. Plus le temps de broyage est long et plus la fraction volumique des joints de grains du matériau est importante. Au bout d'un certain temps, la taille des particules n'évolue plus. En général, la taille limite des particules est de l'ordre de 20 nm [31].

Il existe différentes sortes de broyeurs utilisés pour le mécano synthèse : broyeurs à boulets, broyeurs attriteurs ou encore les broyeurs à mouvements planétaires (Fig.3) [32].

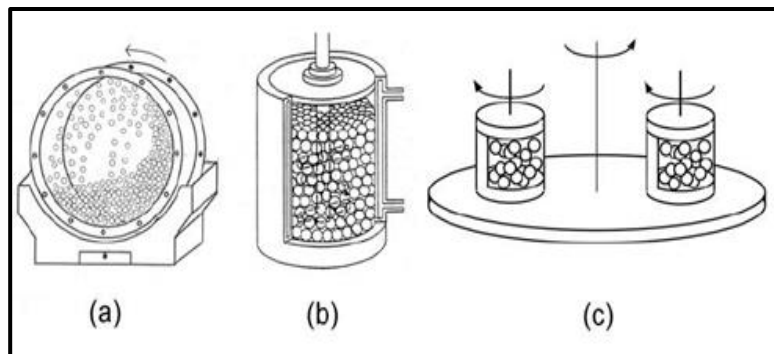


Figure 3 : a). Broyeur à boulets, b). Broyeur attriteur, c). Broyeur planétaire [32].

I.5.2. Tamisage

Le tamisage est une opération qui permet de séparer le matériau en fractions granulaires définies (Fig. 4). Le tamisage est réalisé sur un vibreur d'amplitude 50 pendant 10 min sur une série de 4 tamis donnant lieu à 5 tranches granulométriques limitée chacune par les dimensions des ouvertures de mailles de tamis successifs. L'écartement des mailles du tamis (exprimé souvent en mesh) est généralement compris entre quelques millimètres et quelques micromètres.

Lorsque l'opération de tamisage est terminée, chaque fond de tamis (refus) est récupéré [33]. Ces derniers représentent la série de classes granulométriques des échantillons. L'opération de tamisage consiste à obtenir un diamètre inférieur à 100 μ m ($d < 100\mu$ m).



Figure 4 : Tamisage de la poudre de l'HAP [34].

I.5.3. Calcination

Le processus de calcination consiste à chauffer la poudre dans un four à différentes températures allant jusqu'à 1400 °C (Fig. 5). Le but est d'éliminer complètement la matière organique et de tuer les agents pathogènes qui peuvent être présents [35,36].



Figure 5 : Four de calcination en céramique [37].

Le tableau 3 nous renseigne sur la durée de calcination et l'influence de la température de calcination, sur la masse et la couleur de la poudre.

Tableau 3 : Influence de la température de calcination sur l'hydroxyapatite [37].

HAP	Température (C°)	Temps (h)	Perte de masse (%)	Couleur
HAP Naturel	100	24	/	Blanche
	200	12	12,8	Beige
	500	4	20,65	Beige intense
	800	2	21,12	Brunâtre
HAP Synthétique 1	100	24	/	Blanche
	200	12	5,4	Blanche
	800	2	8,2	Blanche
HAP Synthétique 1	100	24	/	Blanche
	200	12	3,53	Blanche

Lors du traitement de calcination, le passage de la poudre naturelle d'une couleur claire (blanche) à une couleur sombre (brune) indique que la matière organique s'est carbonisée ce qui se traduit par une couleur brunâtre. La couleur de l'hydroxyapatite synthétique reste inchangée après calcination car seules les molécules d'eau sont éliminées aux cours de la calcination [37].

Le tableau 4 illustre les durées du traitement de calcination en fonction de la température.

Tableau 4 : Durées de la calcination en fonction de la température [38].

Températures (°C)	Temps de calcination (h)
200	10
500	4
800	2

Durant la calcination, la surface spécifique des poudres décroît avec l'augmentation de la température. La calcination est une étape essentielle afin de produire une poudre avec une cristallinité élevée, une morphologie dense, et une porosité adéquate. Deux paramètres sont susceptibles de varier au cours de la calcination de la poudre : la taille des grains et la nature chimique de la surface [38].

I.5.4. Compactage

La compression à froid englobe une technique qui vise la densification des poudres HAP en forme de pastille (Fig. 6). Le but est le réarrangement des grains accompagné d'éventuelles fracturations. Ce réarrangement intervient dans les premiers stades de la compression, sous l'effet de faibles contraintes (inférieures à quelques dizaines de MPa). Cette phase de densification est plus ou moins importante suivant la morphologie des grains de poudre. Le réarrangement est plus facile pour des grains de morphologie sphérique.

La compression à froid est une étape préliminaire au frittage. Son principe est l'agglomération des particules et essentiellement l'élimination la porosité [39], Cette opération a pour but d'obtenir une dureté homogène et uniforme avec une plus grande résistance mécanique.



Figure 6 : Machine de compactage de poudre en pastille [40].

I.5.5. Frittage

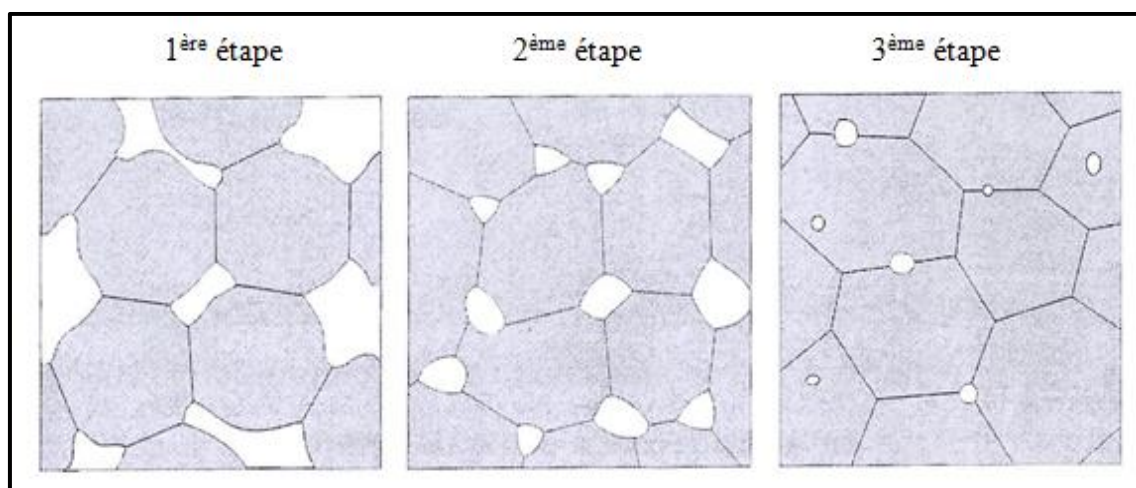
Le frittage consiste à chauffer un matériau au-dessous de sa température de fusion ou de décomposition. Le but est de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et souvent une diminution du volume de l'échantillon. Cependant les paramètres de frittage et la valeur du rapport (Ca/P) de la poudre initiale vont modifier la microstructure du matériau (composition chimique, taille des grains) et donc les propriétés d'usage [40].

Les poudres utilisées pour le frittage doivent respecter certaines spécifications, comme le diamètre des grains, leur forme, leur surface spécifique, leur composition. Aussi, certaines précautions doivent être prises au cours de leur fabrication. Plus le cycle de frittage est long et se fait à haute température plus les grains grossissent (Tab.5).

Tableau 5 : Effet de la température de frittage sur la densité et la taille du grain [41].

	Température de frittage (°C)	Densité (g/cm ³)	Taille des grains (µm)
HAP-1	1100	2,94 (93.0)	0,4 ± 0.2
HAP-2	1150	3,05 (96.4)	0,5 ± 0.3
HAP-3	1200	3,07 (97.2)	1,9 ± 1.4

L'HAP peut-être densifiée sans difficulté par frittage naturel [41]. Le frittage à l'état solide est un traitement thermique de poudre compact. Au cours de processus de frittage on peut distinguer 3 étapes (Fig. 7) :

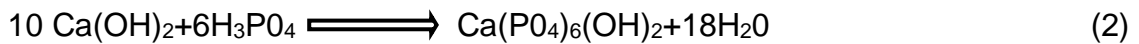
**Figure 7** : Représentation schématique des trois étapes de frittage [42].

- La première étape correspond à la formation et à la croissance des ponts entre particules, elle se produit par réarrangement des grains qui se collent entre eux.
- La seconde étape consiste à l'élimination de la porosité ouverte.
- Enfin, la dernière étape, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières étapes de frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints des grains.

I.6. Caractérisation de la poudre

I.6.1. Pureté de la poudre d'HAP

La pureté de phase de la poudre d'HAP synthétisée est obtenue à partir de la réaction (2) après des échanges par atomisation. Des travaux de recherches ont montré qu'il n'y a aucun changement de la pureté dans la poudre séchée au vaporisateur d'hydroxyapatite. Cependant, après calcination, la poudre a montré une augmentation de cristallinité [39, 40-44].



I.6.2. Examen morphologique de la poudre

Le procédé de séchage par atomisation permet l'obtention des poudres dont la microstructure présente des composants moins sphériques et poreux. Si la taille des particules est très fine (45µm), le dépôt d'hydroxyapatite sur l'implant sera homogène mais pratiquement amorphe, alors que des poudres de plus de 100µm produisent des dépôts incluant de d'hydroxyapatite, non fondue [44]. Les grandes particules peuvent seulement fondre partiellement sous l'action de la torche à plasma, tandis que les particules plus petites peuvent présenter une couche de matériel vaporisée entourant les gouttelettes liquides.

I.6.3. Fluidité de la poudre séchée au vaporisateur

Les caractéristiques d'écoulement de la poudre dépendent de la dimension des particules et de la granulométrie. Des particules plus fines sont une plus grande difficulté pour couler uniformément en raison d'un espacement plus étroit et des effets statiques [45]. Le débit des poudres est réduit après le traitement de calcination.

La figure 8 représente l'effet de la calcination sur la fluidité de la poudre en hydroxyapatite.

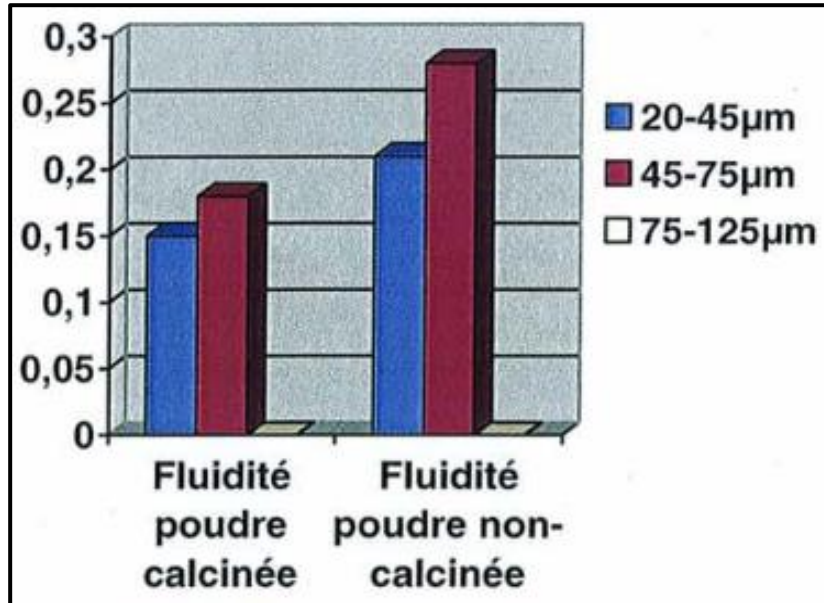


Figure 8 : Fluidité de la poudre calcinée et non- calcinée en (g/s) [46,47].

I.7. Propriétés de l'HAP

I.7.1. Propriétés mécaniques de l'HAP

a) Résistance en flexion

La résistance en flexion de l'hydroxyapatite augmente avec la taille des grains en raison de l'amélioration de la densification du matériau [48]. Après le maximum de résistance, il se produit une chute sensible avec l'augmentation de la taille des grains. La résistance en flexion est fortement améliorée et se détériore si le rapport (Ca/P) augmente au-dessus de 1,667.

b) Ténacité

La ténacité caractérise l'aptitude l'hydroxyapatite à résister aux chocs.

c) Microdureté

La micro dureté Vickers de l'hydroxyapatite augmente avec la taille des grains et chute après avoir atteint un maximum quand la taille du grain devient trop importante (>0,45 µm).

Les tableaux 6 et 7 regroupent les principales propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite.

Tableau 6 : Propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite à différentes T (°C) [49].

	Température (°C)			
	1150	1200	1250	1150
Résistance en compression (MPa)	308±46	415±46	465±58	509±57
Résistance en flexion (MPa)	61±8	104±11	106±10	113±12
Résistance en torsion (MPa)	50±7	62±5	75± 4	76±5
Résistance en torsion dynamique (MPa)	57±6	92±6	76±5	68±5
Module d'élasticité en compression (GPa)	42,2±3,8	74,6±4,1	79,0±4,8	81,4±4,6
Module d'élasticité en flexion (GPa)	44,3±3,5	80,0±6,4	85,1±6,1	87,8±6,0

Tableau 7 : Les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite [50,51].

Propriété	Les valeurs typiques
Densité (g cm ⁻³)	3,15
Le module de Young (GPa)	85 -90
Dureté knoop (MPa)	3450
Résistance à la traction	120
Coefficient de Poisson	0,3
Dilatation thermique	11
Point de fusion (°C)	1660
Chaleur spécifique (cal g ⁻¹ K ⁻¹)	0,15
Conductivité thermique (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	0,01
Résistance à la rupture (MPa m ^{1/2})	<1

Les résultats des travaux de Aokih et al sur l'hydroxyapatite pour des applications médicales ont montré que la résistance à la pression d'hydroxyapatite de la dentine et l'email est plus forte que celle de l'os cortical et la résistance à la traction de la dentine est plus forte que celle de l'email et l'os (Tab. 8) [48].

Tableau 8 : Propriétés mécaniques des tissus durs [48].

Matériaux	Résistance en compression (MPa)	Résistance en traction (MPa)	Module d'élasticité (Gpa)
Os cortical	88.3	22.9	3.88
Dentine	295	51.7	18.2
Email	384	10.3	82.4

I.7.2. Propriétés physico-chimiques de l'HAP

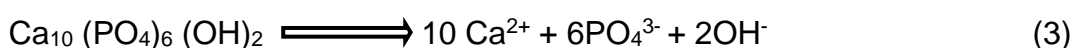
Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Leurs caractéristiques physico-chimiques déterminantes sont en particulier leur surface spécifique et leur composition chimique [52].

La poudre d'hydroxyapatite utilisée pour recouvrir les implants selon les différentes techniques doit satisfaire à certains facteurs [53]:

- Composition chimique de la poudre.
- Paramètres de calcination.
- Choix de la méthode de synthèse de la poudre.
- Paramètres de frittage.

a) Solubilité

La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité...). La solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



b) Stabilité thermique

La stabilité à haute température de l'hydroxyapatite dépend du rapport atomique (Ca/P) initial ou plus généralement de sa composition. Cette propriété dépend également de la pression partielle de vapeur d'eau qui influence les réactions de décomposition à haute température [54]. L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable. Elle peut se décomposer en phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et phosphate tétra calcique $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ à température très élevée, fonction de la pression de vapeur d'eau [55].

c) Porosité

La porosité est un paramètre très important qui définit la de l'hydroxyapatite. Elle favorise ainsi l'adhésion et la prolifération de cellules humaines [56]. Lorsque la porosité augmente la résistance à la rupture en compression diminue. L'augmentation de la porosité peut s'expliquer par la création de vide qui présente de gros pores qui facilitent le passage des produits de dégradation.

Chapitre II

Métaux Employés Comme Implants Métalliques

Introduction

Les métaux, tels que l'acier inoxydable, les alliages de chrome-cobalt, ou encore le titane et ses alliages, sont utilisés dans l'industrie médicale en particulier des implants dentaires et des implants articulaires. La rigidité élevée des alliages de chrome-cobalt et des aciers inoxydables ne permet pas la propagation d'une grande partie des contraintes exercées par l'os. C'est pour cette raison que le titane et ses alliages sont couramment utilisés comme implants. A la fin des années 40, ils sont devenus commercialement disponibles pour les implants, ce qui a permis d'améliorer la qualité des prothèses.

Ces métaux permettent l'amélioration de la résistance mécanique des implants, et il fut ainsi possible de poser les premières prothèses de hanche (P.Wiles :1938). Le titane et ses alliages sont préférés aux autres métaux car ils possèdent une plus grande compatibilité et résistance à la corrosion en milieu corporel due à la présence naturelle en surface d'une fine couche passivante d'oxyde de titane.

II.1. Alliages à base de cobalt

Les alliages à base de cobalt sont très durs et peu déformables. On distingue les alliages à couler (NF S90 402), caractérisés par une forte proportion du cobalt, de chrome et de carbone, de ceux à forger et mis en forme à froid (NF S 90 403, 406, 407). Les deux alliages les plus utilisés aujourd'hui sont présentés par les normes suivantes (ISO 5832-4) et (ISO 5832-12) [57]. Ils sont amagnétiques, biocompatibles et destinés à la fabrication de prothèses de genou, de cupule de hanche, d'épaule. Ils sont implantés sur le long terme (Fig. 9).

Les propriétés mécaniques dépendent directement de la microstructure : plus les grains sont fins et homogènes, plus les propriétés mécaniques sont bonnes. Globalement ces alliages présentent de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la corrosion et un bon comportement vis-à-vis de la détérioration. C'est un alliage idéal pour des prothèses destinées au long terme.

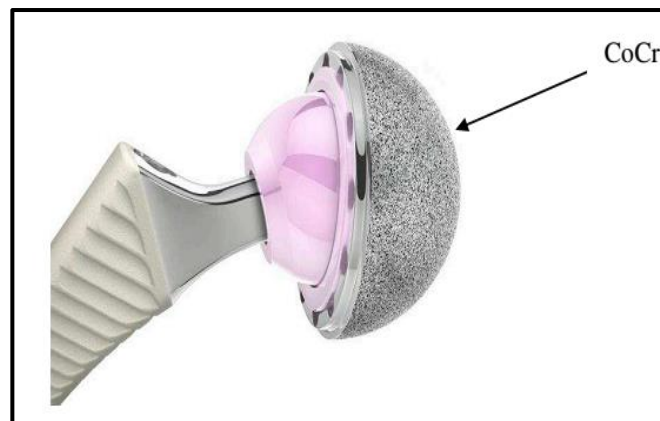


Figure 9 : Prothèse de hanche avec cupule en chrome cobalt.

II.2. Alliages inoxydables

Les aciers inoxydables sont les plus couramment utilisés dans le cas de prothèses définitives internes. Les propriétés mécaniques et corrosives de cet implant sont identifiées par la norme (ISO 5832-1) et ASTM. Ces implants ne présentent aucun inconvénient durant l’analyse par résonance magnétique du fait de leur amagnétisme [58].

Le meilleur acier orthopédique c’est l’acier inoxydable le 316L sous la norme française (NF S 90 401). L’acier inoxydable 316L est le matériau le plus utilisé dans plusieurs fabrications [59]. Cet alliage, de nature austénitique se forme avec une structure cubique faces centrées avec le fer comme élément principal (Tab. 9). Le deuxième élément en importance est le chrome qui lui confère sa résistance à la corrosion par le biais d’une couche surfacique d’oxyde de chrome majoritairement sous forme de Cr₂O₃ [60].

Tableau 9 : Composition massique de l’acier inoxydable 316L									
Eléments	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	Fe
Composition (%massique)	<0,03	2,0	1,00	16-18	10-14	0,045	0,03	2-3	Bal

Ce matériau possède des propriétés mécaniques suffisantes pour offrir un soutien mécanique adéquat à l’artère et peut se déformer plastiquement jusqu’à un taux de 60%. Cependant, les travaux réalisés par Murphy et al [61] montrent que l’allongement à la rupture de l’acier inoxydable 316L est fonction de l’épaisseur des échantillons. Pour des fils d’environ 100 µm de diamètre, l’allongement maximal est d’environ 30%. Cette diminution est expliquée par la croissance et la coalescence de pores à l’intérieur du matériau.

Les principales propriétés mécaniques de l’acier inoxydable 316L détaillées dans le par le MetalsHandbook Desk Edition de l’ASM [62] et la compagnie Goodfellow [63] sont représentées dans le **tableau 10**. L’utilisation de cet alliage est également motivée par sa résistance à la corrosion [64].

Tableau 10: Propriétés mécaniques de l’acier inoxydable 316L	
Propriétés mécaniques	Valeurs
Module élastique	190 - 210 GPa
Résistance à la traction	460 - 860 MPa
Allongement à la rupture	< 60%
Dureté	160 – 190 (Brinell)
Densité	7,96 g.cm ⁻³

II.3 Les alliages à base de titane

L'alliage de Ti-6Al-4V anciennement appelé TA6V est le plus couramment utilisé, il représente plus que 50 % du marché.

Le titane sous forme d'alliages présente à température ambiante une structure cristalline de type hexagonale compacte, appelée phase α jusque 882°C. Au-delà de 882°C, la phase β cristallise dans un réseau cubique centré qui est stable de 882 à 1720°C (température de fusion).

Des éléments comme l'aluminium élèvent la température de la transition entre les deux phases et favorisent par conséquent l'existence de l'alliage α (élément α -gène). Cet alliage présente une structure mixte $\alpha+\beta$ (Fig.10) stabilisée par l'aluminium (6%) élément α -gène, et le vanadium (4%), élément β -gène. L'aluminium durcit la phase α en améliorant la résistance mécanique et la tenue au fluage, mais son pourcentage doit être limité à 7% pour éviter des précipitations locales de la phase α' fragilisée telle que le Ti_3Al [65].

Le vanadium améliore la ductilité mais diminue la tenue à l'oxydation. Compte tenu de la composition du TA6V, sa température de transition se situe vers 1000 °C.

La microstructure du Ti-6Al-4V dépend des traitements thermiques appliqués. Pour les applications industrielles, les principaux traitements thermiques apportés sur ce matériau sont le détensionnement, le recuit, la mise en solution et le vieillissement [66].

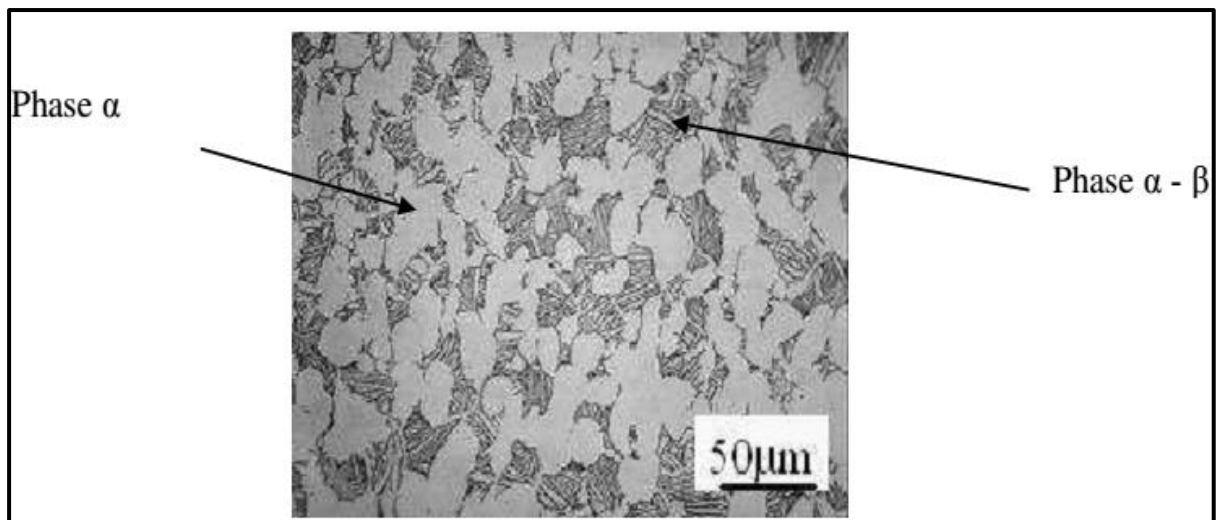


Figure 10 : Microstructure du Ti-6Al-4V après trempe et revenu [65].

Le Ti_6Al_4V fait partie des alliages alpha-beta. Il est deux fois plus élastique que le titane pur est considéré comme la meilleure solution pour la réalisation de prothèses articulaires (Fig. 11) [67].

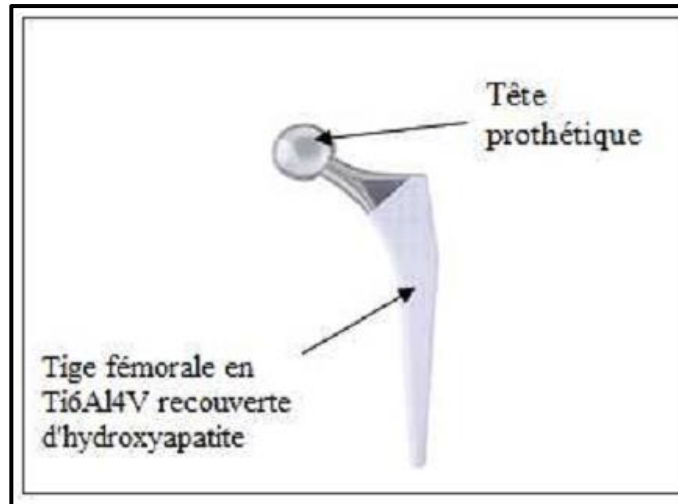


Figure 11: Tige en TA6V revêtu d'HAP.

Chapitre III

Techniques De Revêtement Des Implants Par HAP

Dans ce chapitre, nous décrivons les techniques d'élaboration des revêtements prothétiques phosphocalciques et nous présentons en particulier, de façon détaillée seulement les méthodes les plus utilisées. Nous présentons aussi les techniques de caractérisation physico-chimique, structurale et mécanique.

Plusieurs méthodes ont été rapportées dans la littérature pour revêtir des implants métalliques avec HAP et comprennent la pulvérisation plasma, la pulvérisation, le dépôt par faisceau d'électrons, le dépôt au laser, le dépôt électrophorétique, le revêtement sol-gel ou le revêtement biomimétique [68].

III.1. Techniques de déposition de l'hydroxyapatite

III.1.1. Projection plasma

La torche plasma forme une flamme dans laquelle la poudre d'hydroxyapatite (HAP) est injectée. Les particules sont accélérées, fusionnées puis projetées sur la surface (Fig. 12). La température du plasma est très élevée (jusqu'à 80000°K), mais décroît très rapidement en fonction de la distance (environ 2000° à 3000°K à 6 cm des électrodes). Sous l'effet des hautes températures, certaines transitions de phases peuvent avoir lieu au niveau des grains d'HAP. On peut trouver ainsi d'autres phosphates de calcium présents dans le dépôt tels que des phosphates tricalcique (du type β -TCP) ou tétracalcique (TTCP) [69].

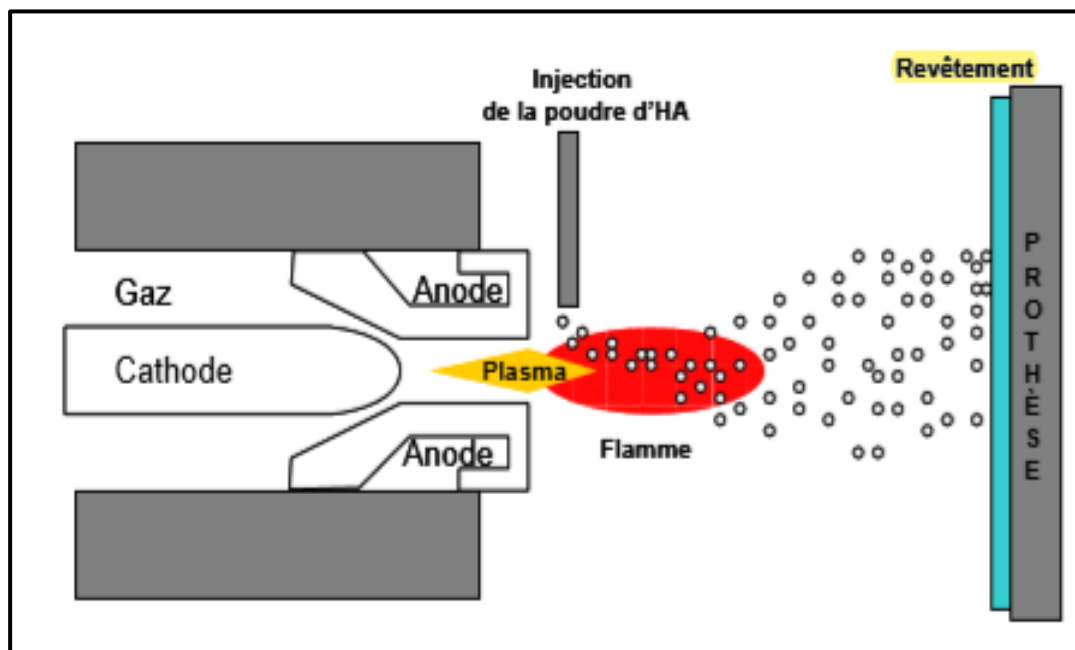


Figure 12 : Techniques de torche à plasma [70].

Le premier biomatériau déposé par cette technique était en 1977 par Hench et al. Ces chercheurs ont déposé un bio verre sur un substrat métallique [71]. Par la suite, le recouvrement de prothèses métalliques par l'hydroxyapatite, en utilisant la pulvérisation plasma, est devenu une pratique industrielle courante et fiable [72].

La technique de la torche à plasma est la plus utilisée au niveau industriel pour les revêtements de phosphates de calcium sur des implants métalliques pour des applications biomédicales [70]. Les revêtements obtenus par cette technique sont épais (environ 100 μm), alors que les revêtements minces ils possèdent la propriété d'améliorer la réponse osseuse [73].

Du point de vue de l'adhérence, De Groot et al. ont montré que la grande vitesse de projection et la fusion partielle des particules qui assurent une très bonne adhésion entre le premier dépôt et le substrat [74]. Actuellement, de nombreux travaux de recherche s'orientent vers le développement de nouvelles techniques d'élaboration de revêtements minces qui se présentent comme une alternative à la torche à plasma.

III.1.2. Pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois en 1852 par Grove puis en 1858 par Plucker. Lorsqu'une décharge électrique est appliquée entre deux électrodes en présence d'un gaz inerte sous pression réduite, il se forme sur la surface de l'anode une fine couche du matériau constituant la cathode. C'est en 1972 que le véritable développement de pulvérisation commençait à germer grâce à l'invention de la cathode magnétron [75]. La pulvérisation cathodique magnétron est basée sur le principe d'un dispositif magnétron qui intègre la synthèse de revêtements qui se déroule suivant trois grandes étapes [76]:

- Création d'une vapeur métallique à partir d'une source solide.
- Transport de la vapeur vers le substrat à revêtira sein d'une atmosphère raréfiée.
- Condensation de cette vapeur à la surface du substrat, aboutissant à la formation d'une couche par germination et croissance.

Cette application d'une différence de potentiel suffisante entre la cathode (cible) et l'anode (parois du réacteur) au sein d'une atmosphère raréfiée (généralement l'argon) permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons (e^-), d'ions positif (Ar^+), de photons et de neutres (Ar) dans un état fondamental ou excité (Fig. 13).

Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma (Ar^+) se trouvent attirées par la cathode qui entrent en collision avec l'éjection d'atomes sous forme d'espèces neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue progressivement avec le temps.

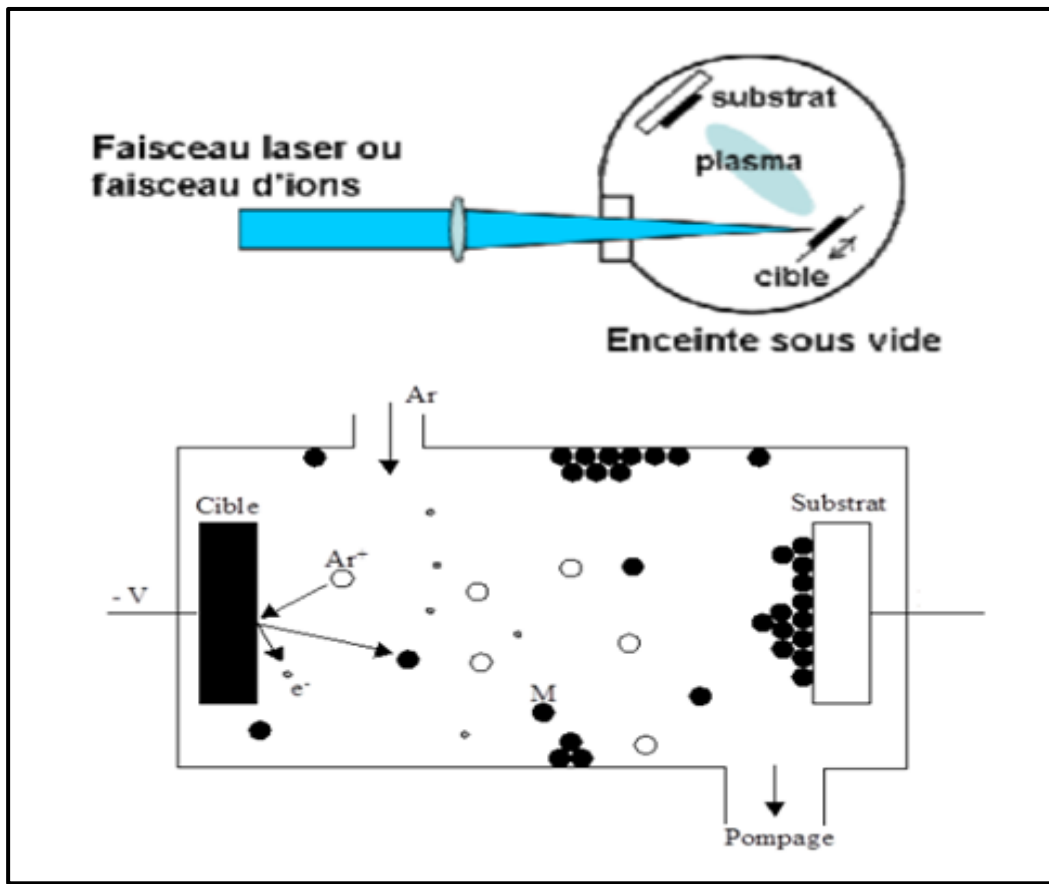


Figure 13: Schémas et technique du procédé de pulvérisation cathodique [77].

Cette technique présente l'avantage d'un dépôt homogène en densité et en épaisseur.

Ainsi ce procédé de pulvérisation cathodique diode entraîne deux problèmes principaux [76]:

- Faible taux d'ionisation de la décharge conduit à de faibles vitesses de dépôt.
- Forte thermalisation des atomes pulvérisés conduit à la synthèse de revêtements poreux.

III.1.3. Dépôt par spray électrostatique

Cette technique influe une haute tension, elle consiste à générer un aérosol à partir de solvants organiques contenant des précurseurs inorganiques. Un aérosol est défini comme une dispersion de particules solides ou liquides dans un gaz, il est obtenu en pompant ce liquide à travers une buse. Généralement, une gouttelette sphérique se forme à l'extrémité de la buse, mais si une haute tension est appliquée entre la buse et un substrat, cette goutte prend une forme conique et il se forme un brouillard de gouttelettes électriquement chargées. Les gouttelettes générées sont attirées par le

substrat qui est relié à la terre et se déchargent à son contact. Le substrat étant chauffé, le solvant s'évapore et une fine couche solide apparaît à la surface du substrat (Fig. 14) [78].

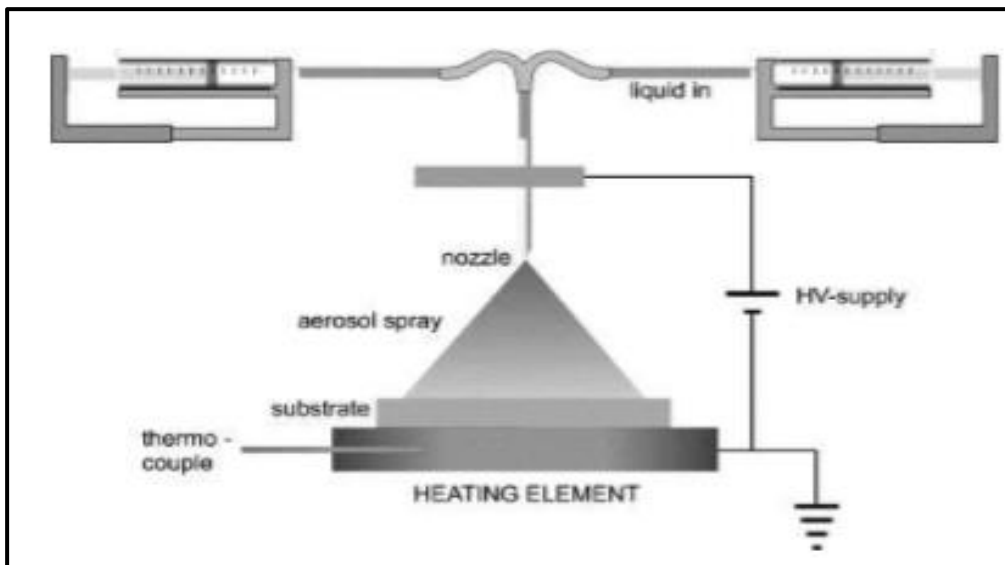


Figure 14: Schéma de principe de la déposition par spray électrostatique [78].

III.1.4. Techniques dérivées du procédé sol-gel (Spin et dip-coating)

Le principe de cette technique de revêtement est obtenu en déposant le sol sur le substrat qui conduit ensuite à un gel finalement séché pour évaporer les solvants. Le procédé sol-gel permet d'obtenir à partir d'une suspension colloïdale dans un solvant (sol), un réseau stable de particules (gel).

Il existe deux techniques pour obtenir un revêtement : le dépôt par enduction centrifuge (spin-coating) et le dépôt par trempage-retrait (dip-coating) [79].

- a) **Enduction centrifuge (spin-coating)** qui nécessite la mise en rotation du substrat selon un axe qui lui est perpendiculaire (Fig. 15).

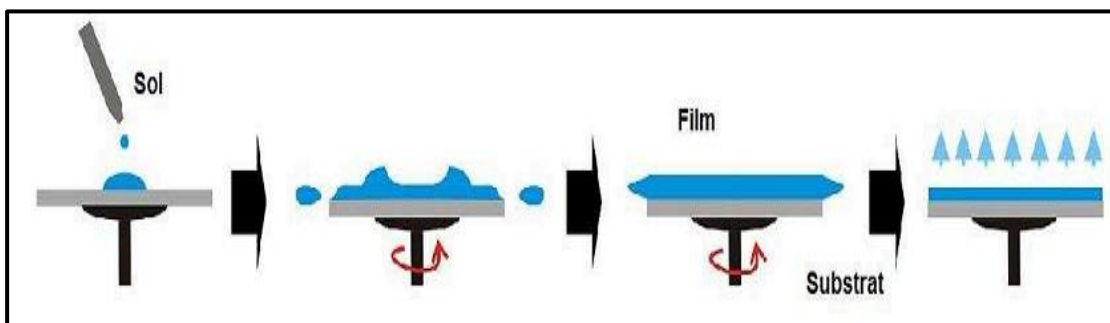


Figure 15 : Technique d'enduction centrifuge (Spin-coating).

- b) **Trempeage-retrait (dip-coating)** qui consiste à plonger l'implant dans la phase encore Liquide de la préparation (sol) et à le retirer à une vitesse contrôlée dite « vitesse de trempeage de l'implant » (Fig. 16).

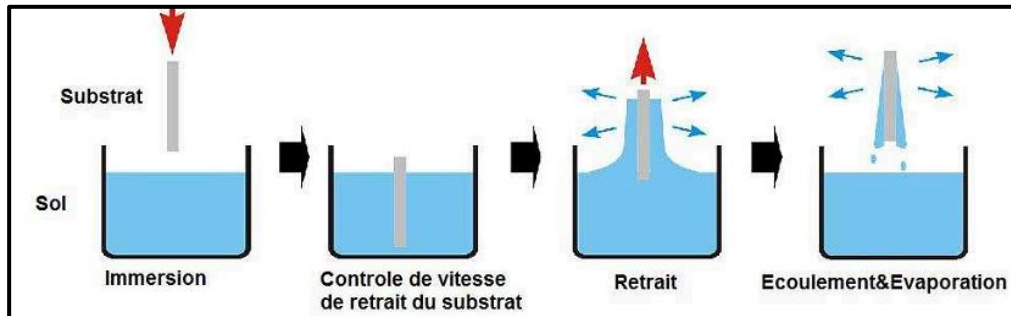


Figure 16: Technique du trempeage-retrait (Dip-coating).

III.1.5. Électrophorèse (EPD)

L'électrophorèse est une technique de revêtement à basse température développée. Cette technique est située par deux électrodes métalliques qui se sont immergées dans une suspension stable de particules phosphocalciques. Ces électrodes acquies une charge électrique surfacique au contact du liquide. Un générateur de tension permet d'appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes. Le champ électrique qui en résulte entraîne la migration des particules phosphocalciques qui s'agglomèrent pour former un revêtement à la cathode [80,81].

L'application d'une différence de potentiel entre la cathode et l'anode va faire migrer les particules qui vont s'agglomérer sur le substrat, formant ainsi le revêtement (Fig.17).

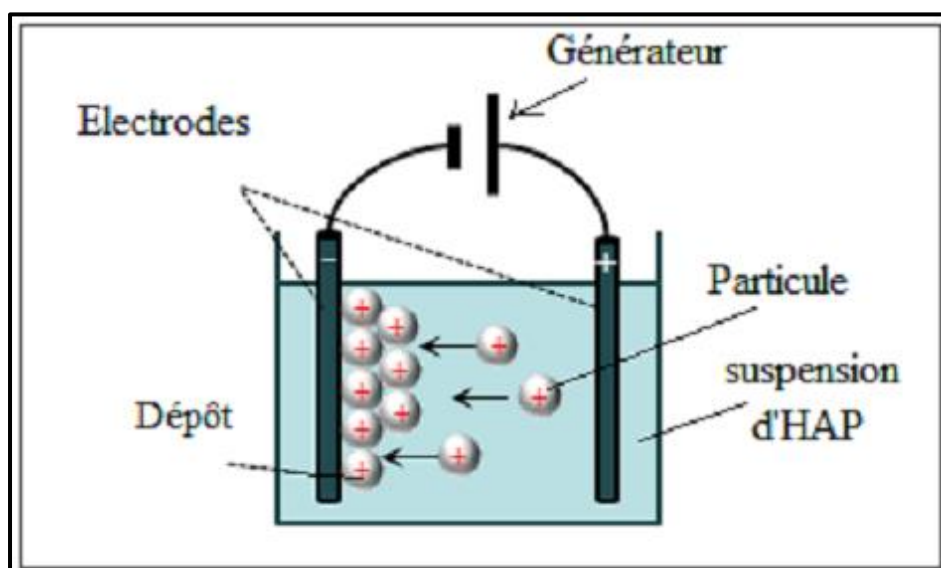


Figure 17 : Schéma de principe de la technique d'électrophorèse.

Cette méthode présente l'avantage d'être relativement simple à mettre en œuvre, avec des dépôts homogènes. Elle nécessite d'avoir une poudre de HAP comme matériau de départ et d'optimiser les paramètres expérimentaux.

III.1.6. Electrodeposition (ELD)

L'électrodeposition a été mise en place et développée au laboratoire LISM depuis 2000. Elle consiste à immerger des électrodes dans un électrolyte contenant des ions calcium et des ions phosphate. L'électrolyse de l'eau, solvant de la solution, est alors réalisée par l'application d'un courant continu qui provoque sa réduction en dihydrogène qui se dégage à la cathode (Fig. 18). Une augmentation locale du PH est alors obtenue entraînant la précipitation d'un phosphate de calcium à la surface de la cathode [82].

Cette méthode présente de nombreux avantages : l'épaisseur et la composition chimique des revêtements peuvent être contrôlées, et des pièces à géométries complexes peuvent être revêtues uniformément. De plus, cette méthode est peu coûteuse comparativement aux méthodes citées précédemment car elle ne nécessite pas l'apport du matériau à déposer.

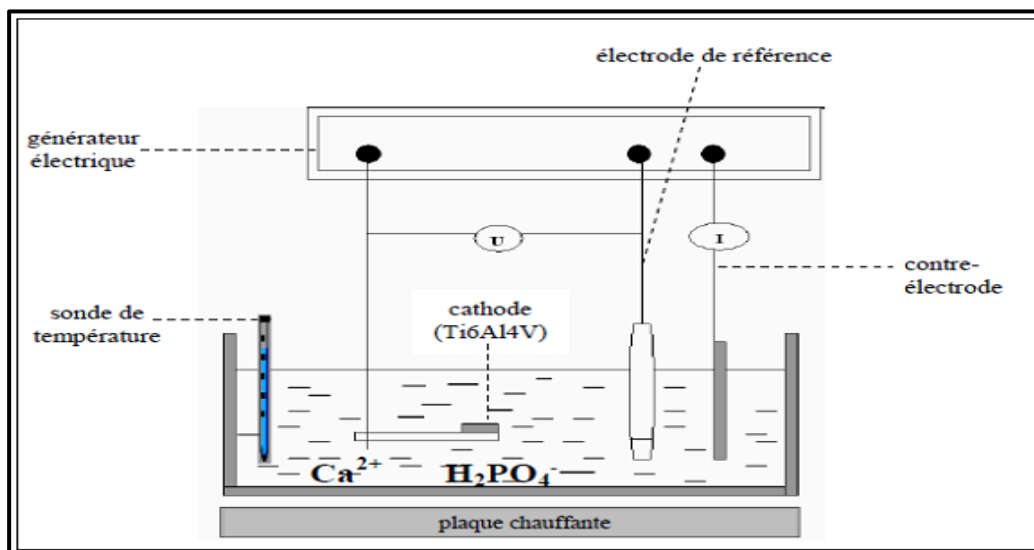


Figure 18 : Schéma de principe de l'électrodeposition de revêtements prothétiques.

III.2. Propriétés des revêtements

Un revêtement a pour but d'améliorer les propriétés de surface d'un objet. Les revêtements peuvent servir pour préserver ou accroître l'apparence, l'adhésion, la résistance à la corrosion, la mouillabilité ou ajuster les propriétés de surface de l'objet considéré face aux contraintes mécaniques [83].

a) Adhérence

L'adhérence c'est la force ou le travail qu'il faut fournir au système adhérent pour séparer les deux constituants (Fig. 19). Elle peut être évaluée par des tests de rupture des assemblages collés (traction, cisaillement, pelage, clivage).

Le choix d'un essai d'adhérence dépend des matériaux mis en jeu, de l'épaisseur du revêtement et bien souvent, de l'utilisation future de l'assemblage qui détermine la nature des contraintes auxquelles l'interface sera soumise.

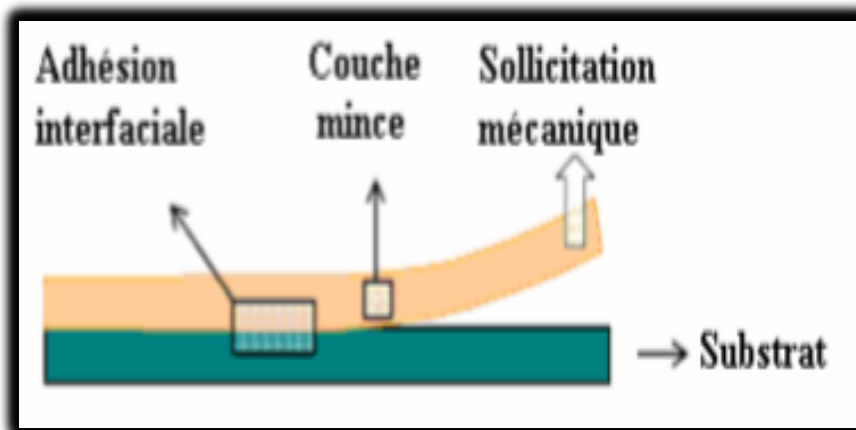


Figure 19 : Schéma du concept d'adhérence [83].

Chapitre IV

Utilisation De L'hydroxyapatite Et Ces Méthodes D'analyses

IV.1. Utilisations de l'hydroxyapatite

Les (HAP) ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves ou victimes d'accidents. L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de suppléer les fonctions des organes lésés.

IV.1.1. Domaine biomédical

Les (HAP) sont fréquemment utilisées dans le domaine de la médecine et de la pharmacie (Fig. 20). Elles présentent d'excellentes propriétés de biocompatibilité et de bioactivité. Les HAP servent par exemple de matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommagés [84]. Les HAP sont utilisées comme « enduit » sur des prothèses en titane à l'interface entre l'implant et l'os [85].



Figure 20 : Radiologie de la hanche d'un patient souffrant d'un fort déficit osseux [85].

IV.1.2. Domaine industriel

L'hydroxyapatite est également utilisée en pharmacie (excipient) et en chromatographie [86], est aussi elle est utilisée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools [87]. Elle constitue la source principale des engrais phosphatés et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés.

IV.1.3. Domaine environnemental

L'hydroxyapatite est utilisée pour la purification des eaux et des sols. Ces résultats sont efficaces pour l'adsorption des molécules organiques et des métaux lourds [88].

IV.2. Méthodes d'analyses de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Dans ce travail, nous aborderons en plus de la microscopie électronique à balayage et microanalyse X (MEB-EDXS), les deux méthodes les plus utilisées dans la littérature, la diffraction des rayons-X (DRX) et les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR).

IV.2.1. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est l'une de technique de caractérisation de l'hydroxyapatite. Cette technique repose sur le principe des interactions électrons-matière. Elle permet l'acquisition des images de morphologie de surface des échantillons après chaque traitement. Le microscope électronique à balayage (MEB) est équipé d'un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDS-x) basé sur l'effet des émissions des photons X.

C'est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la nature des éléments chimiques présents.

Plusieurs travaux de recherches ont mis en évidence la morphologie des poudres en hydroxyapatite à partir de plusieurs sources soit naturelles ou synthétiques.

La [figure 21](#) montre plusieurs micrographies de HAP extraites de sources de coquille selon goloshchapov et a. Neelakandeswari [89].

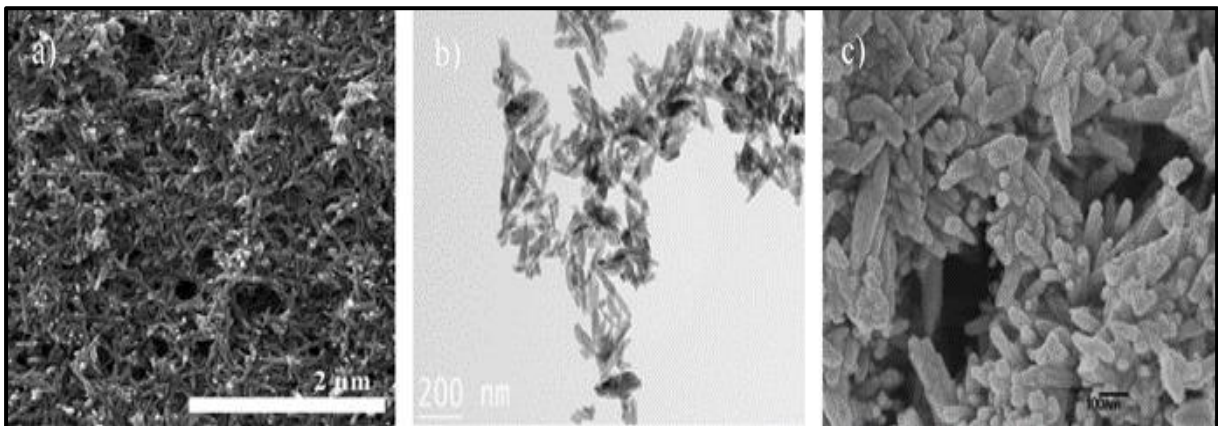


Figure 21 : Micrographies MEB de la HAP extraites de différentes sources
À l'aide des méthodes

- a)** Micrographie MEB de HAP extraite des coquilles d'œufs extraite en utilisant la méthode de calcination et de précipitation chimique humide. (Adapté de [90], avec la permission d'Elsevier).
- b)** Micrographie MET de HAP extraite des coquilles de mer extraite par une combinaison de calcination et de précipitation chimique humide. (Adapté de [91], avec la permission d'Elsevier).
- c)** Micrographie MEB de HAP extraite de coquilles de moules extraite en utilisant une combinaison de calcination et de traitement par irradiation par micro-ondes. (Adapté de [92], avec la permission d'Elsevier).

Les travaux de D.L. Goloshchapov, V.M. Kashkarov sur la coquille d'œuf après calcination ont montré la morphologie représentée dans [la figure 22 \[92\]](#).

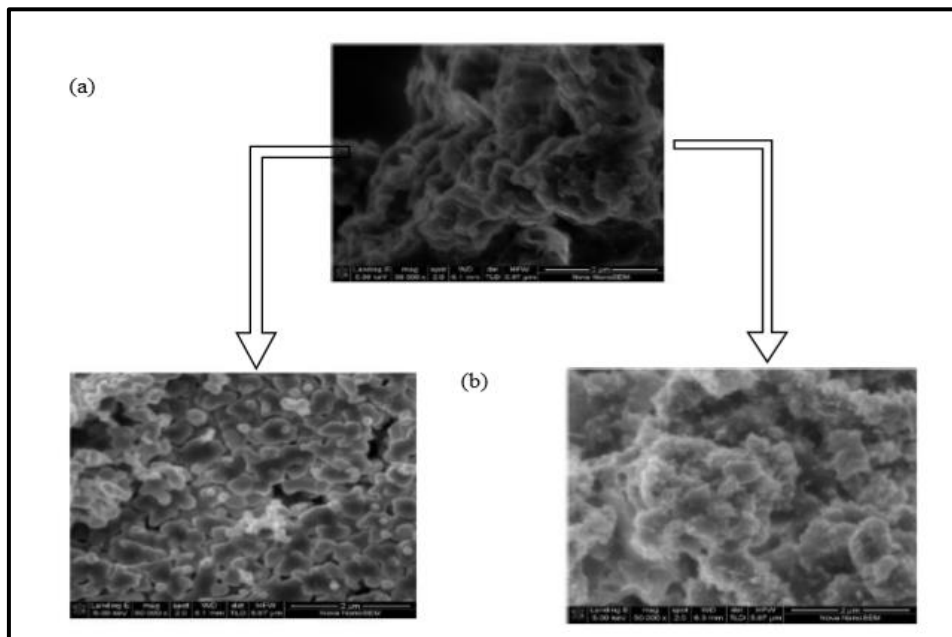


Figure 22 :(a) Micrographie de coquille d'œuf calciné, (b) Micrographie d'hydroxyapatite synthétisée par précipitation.

IV.2.2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant de déterminer la nature et la structure d'un matériau cristallin. Le principe consiste à bombarder un échantillon cristallin avec des rayons X puis à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée dans l'espace.

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour identifier la minéralogie de la poudre l'utiliser pour confirmer la phase de pureté et de stabilité de la poudre. Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse est reporté sur [la figure 23](#). Cette figure illustre les résultats des travaux de Cristina Iianapopa et al sur la caractérisation structurale des propriétés de l'hydroxyapatite.

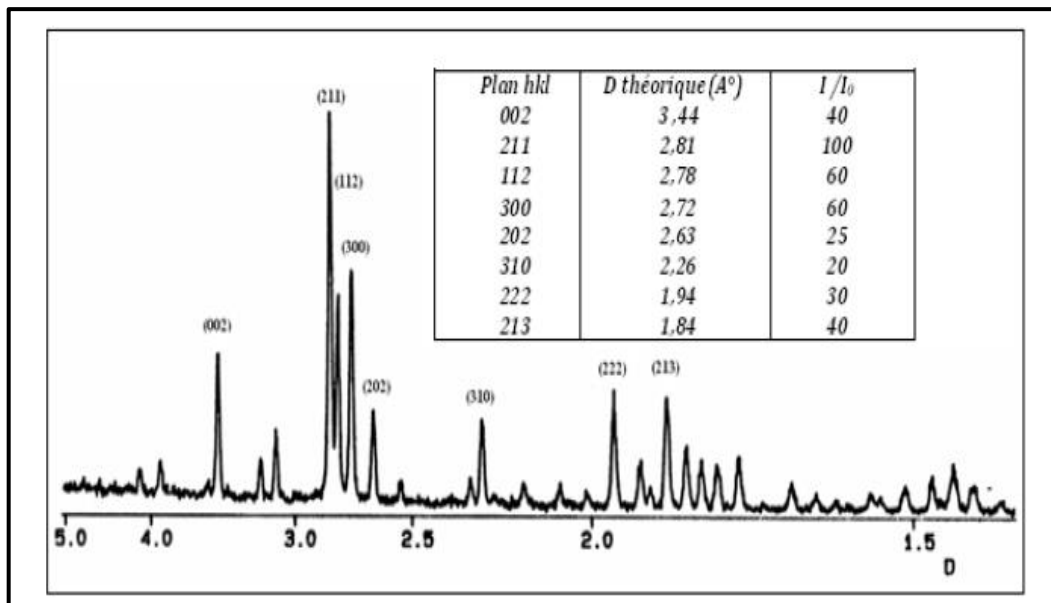


Figure 23 : Diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite [93].

IV.2.3. Spectroscopie Infra Rouge

La spectroscopie infrarouge (IR) permet d'obtenir des informations sur la nature des Liaisons chimiques qui constitue un échantillon. Le spectre IR d'une poudre d'hydroxyapatite se présente sous forme de bandes (Fig. 24) [93].

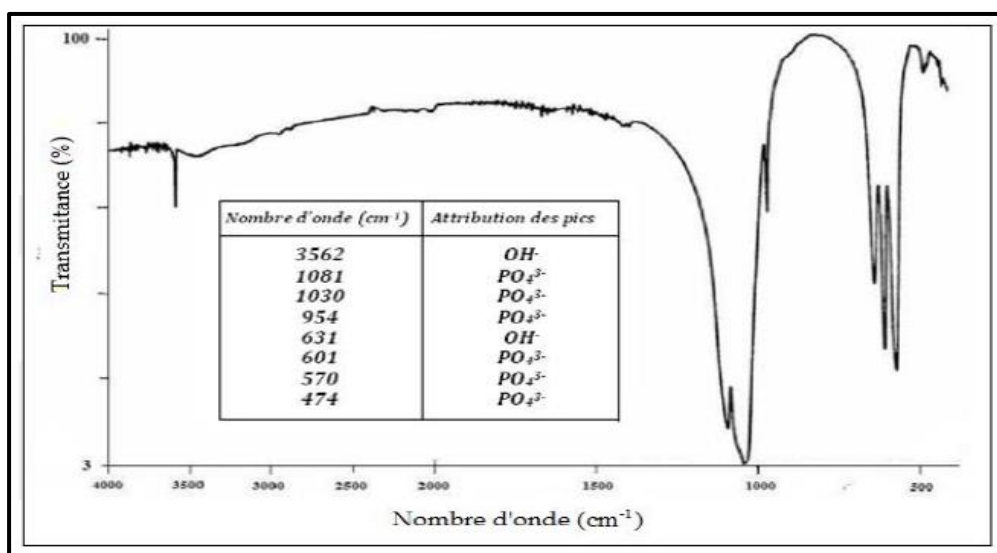


Figure 24 : Spectre IR de l'hydroxyapatite [94].

Selon les travaux de Sadki Mohand Ameziane [93] sur l'adsorption de la tétracycline par une hydroxyapatite valorisée à partir des os de poulet, les spectres d'adsorption

infrarouge de l'hydroxyapatite naturelle crue (HAPn1) et celle calcinée à 900 °C pendant 3 heures (HAPn2), révèlent des bandes d'absorption relatives aux groupements PO_4^{3-} et OH^- caractéristiques de l'hydroxyapatite (Fig. 25).

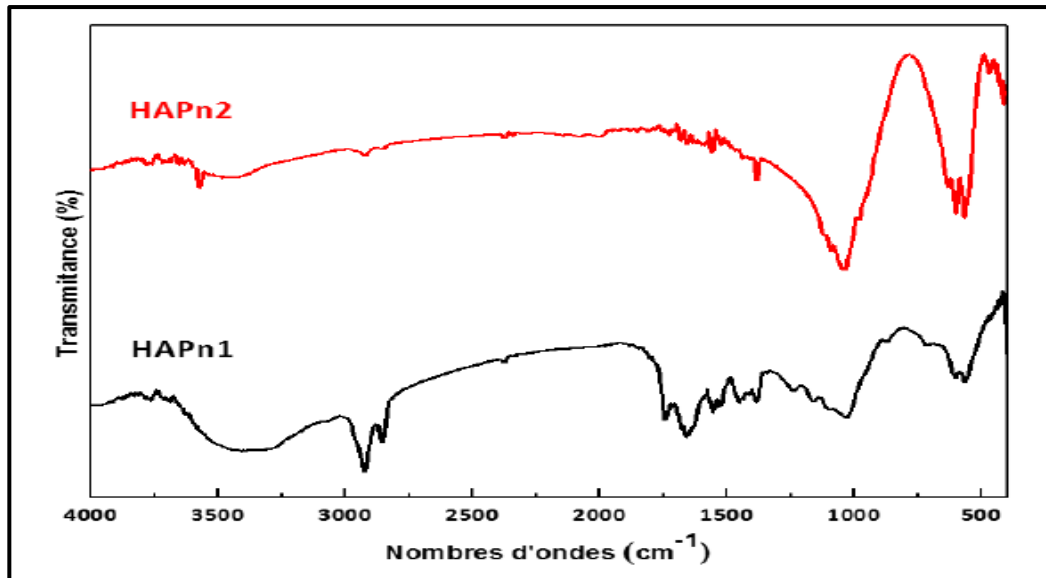


Figure 25 : Spectres FTIR des poudres d'hydroxyapatite naturelle crue (HAPn1) et calcinée à 900 °C pendant 3 h (HAPn2) [94].

Conclusion générale

D'après la revue bibliographique, il ressort que :

➤ L'hydroxyapatite (HAP) est un membre le plus appréciable de la famille de phosphate de calcium, avec ses caractéristiques, notamment la biocompatibilité, la bioactivité, ce qui ouvrent un large domaine d'application tel que la biomédecine et la dentisterie. C'est un biomatériau bioactif largement utilisé pour la réparation et la reconstruction des défauts osseux. Elle permet de combler la perte de substance osseuse grâce à leur composition proche de celle du minéral osseux, leur biocompatibilité, leur stabilité chimique et leur faible densité.

➤ L'hydroxyapatite (HAP) est très souvent utilisée comme revêtements. La poudre d'hydroxyapatite utilisée pour recouvrir les implants selon les différentes techniques de déposition (projection plasma, pulvérisation cathodique etc...) doivent avoir certaines caractéristiques à savoir : la composition chimique, les paramètres de traitements. Ainsi qu'une bonne pureté, une morphologie bien spécifique, des bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques.

➤ L'application de l'HAP en tant que revêtement de surface sur des implants métalliques mécaniquement résistants tels que l'acier inoxydable 316 L permet une meilleure résistance contre la corrosion. Les alliages de cobalt ainsi que le titane et ses alliages permettent d'améliorer la fixation osseuse sur l'implant et d'augmenter ainsi la durée de vie des implants métalliques.

***Références
bibliographiques***

- [1] Nader BEN JABER, Elaboration de revêtement prothétique : Caractérisation physico-chimique, structurale et mécanique, Thèse de Doctorat de l'université de Reims Champagne-Ardenne, (2016).
- [2] M.F.Hasan, J.Wang, C.C. Berndt, Effect of power and standoff distance on plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Mat. Manuf. Proc.* 28 (2013), 1279-1285.
- [3] S.J.Ding, T.H.Huang, C.T.Kao, Immersion behavior of plasma-sprayed modified hydroxyapatite coating safter heat treatment, *Surf. Coat. Tech* 165 (2003) 248-257.
- [4] C.S.Yip, K.A.Khor, N.L.Loh, P.Cheang, Thermal spraying of Ti-6Al-4V/ hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post spray treatment, *J. Mater. Proc. Technol.* 65 (1997), 73- 79.
- [5] M. Akram, R. Ahmed, I. Shakir, W.A.W. Ibrahim, R. Hussain, Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources, *J. Mater. Sci.* 49 (2014), 1461–1475.
- [6] A.L. Boskey, Natural and Synthetic Hydroxyapatites. *Biomaterials Science: an Introduction to Materials: third ed., Third Edit, Elsevier*, (2013).
- [7] N. Filali, « utilisation des composés naturels (phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, (2015).
- [8] M. Sadat-Shojai, M.T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta Biomater.* 9 (2013) 7591–7621.
- [9] P. O'Hare, B.J. Meenan, G.A. Burke, G. Byrne, D. Dowling, J.A. Hunt, Biological responses to hydroxyapatite surfaces deposited via a co-incident microblasting technique, *Biomaterials* 31 (2010), 515–522.
- [10] A.A. Hendi, Hydroxyapatite based nanocomposite ceramics, *J. Alloy. Comp.* 712 (2017) 147–151.
- [11] R. Tisserand, Thèse de Doctorat, (2004).
- [12] K. Aggoun, H. Benmouffok, « Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux », Mémoire Master, Université A. Mira de Bejaia, (2014).
- [13] L. El Hammari, « Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques: processus d'adsorption », Thèse de doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, (2007).
- [14] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, (2007).
- [15] F. Errassifi, « Mécanisme d'adsorption du risedronate par des phosphates de calcium biologique : application aux biomatériaux », Thèse de doctorat, Université de Cadi Ayyad, (2011).
- [16] M. Y. Kay and R. A. Young, Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature*, 204 (1964), 1050-1052.

- [17] A. Boyer, « Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicatées », Biotechnologies, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2014).
- [18] Sadat-Shojai et al, Other Calcium Orthophosphates in Biomedical Engineering, (2013).
- [19] A. Ibrahim, Y. Zhou, X. Li, L. Chen, Y. Hong, Y. Su, H. Wang, J. Li, « Synthesis of rodlike hydroxyapatite with high surface area and pore volume from eggshells for effective adsorption of aqueous Pb(II) », J. Mater. Res. Bulletin, 62 (2015) 132–141.
- [20] A. Shavandi, A.El-Din A. Bekhit , A. Ali b, Z. Sun, « Synthesis of nano-hydroxyapatite (nHA) from waste mussel shells using a rapid microwave method », J. Mater. Chem. Physics (2014), 1-10.
- [21] S. V. Dorozhkin, « Nano dimensional and Nano crystalline Apatites and Other Calcium Orthophosphates in Biomedical Engineering, Biology and Medicine », J. Mater II, (2009) 1975-2045.
- [22] A. Shavandi, A.El-Din A. Bekhit , A. Ali b, Z. Sun, « Synthesis of nano-hydroxyapatite (nHAP) from waste mussel shells using a rapid microwave method », J. Mater. Chem. Physics. 149–150, 15 (2015), 607-616.
- [23] A. Bigi, M. Gandolfi, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri, S. A. Thomas, Materials Sciences Forum, 79 (1991), 815.
- [24] YALA. Sabeha, « Modification de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de polymère (polypyrrole) », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2010).
- [25] EL ASRI. Sanae, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse de Doctorat, Université Mohammed v – Agdal, (2009).
- [26] M.T. Khorasani, M. Sadat-Shojai, nanosized hydroxyapatite with diverse structures, Acta Biomater. 9 (2013), 7591–7621.
- [27] G. Bezzi, A. Celotti and E. Landi, « A Novel Sol-Gel Technique for Hydroxyapatite Preparation », J. Mater. Chem. Phy, 78 (2003), 816-824.
- [28] Y. Xu, and F. W. Schwartz, « Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solution », J. contaminant hydrology, 15 (1994), 187-206.
- [29] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant and J. P. Laval, « Determination of calcium/phosphorus Atomic ratio of calcium phosphate apatite's using X-ray diffraction diffractometry », J. Am. Ceram. Soc, 84 (2001) 359–366.
- [30] Abdelhadiaydi, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M=Ba,Ca), Thèse doctorat, Bordeaux1, (2005).
- [31] <https://www.directindustry.fr/prod/fritsch-gmbh-milling-and-sizing/product>.
- [32] Bendellali, Hayet, Soria Hamdaoui, and Lynda Takorabet, Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe et son application à la rétention du mélange ternaire Pb-Cd-Ni en milieu aqueux, Université de Bejaia, (2015).
- [33] C.Suryanarayana, Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 1 (2001), 46.

- [34] Djedda, Hadjer. « Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur une hydroxyapatite préparée à partir d'os bovin », (2019).
- [35] Ankik, Soraya, H. Khireddine, and Sylia Barkou. Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane, Université de Bejaia, (2013).
- [36] M.Akram, R. Ahmed, I. Shakir, W.A.W. Ibrahim, R. Hussain, Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources, J. Mater. Sci, 49 (2014) 1461–1475.
- [37] <https://french.alibaba.com/product-detail/jbc-cosmetic-powder-compacting-machine-cosmetic-powder-pressing-machine-eyeshadow-powder-compact-machine-60405046507.html>.
- [38] <http://french.liyi-tech.com/sale-11749621-ly-612-white-and-blue-secc-steel-hot-air-oven-melt-muffle-furnace-220v-380v.html>.
- [39] Balk, Philippe, « Connaissances actuelles sur le revêtement hydroxyapatite des implants en titane », (2005).
- [40] H.V. Atkinson, S. Davies, Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, 31 (2000), 2981-3000.
- [41] H. Aoki. Science and medical applications of HA Tokyo: Jaas, (1991).
- [42] D. Bernache, Le frittage des phosphates de calcium In : Matériaux en phosphate de calcium, Aspects fondamentaux, (1998), 121-137.
- [43] D. Bouvard, Métallurgie des poudres : Hermès Science Publications, (2002).
- [44] NOUARI, Kahina, and Z. Oulbani, Elimination du l'acide phtalique par adsorption sur une hydroxyapatite préparée à partir d'os bovin, Université de Bouira, (2018).
- [45] D. Bernache-Assollant, Chimie-physique du frittage Ed. Hermes Sciences Publications, Collection Forceram, groupe A (1993), 348.
- [46] D. Mainard, Ancrage biochimique par hydroxyapatite et optimisation de l'acte implantaire en odontostomatologie. In: Actualités en biomatériaux ,2 (1993), 267-270.
- [47] Addressing processing problems associated with plasma spraying os hydroxyapatite coatings. Biomaterials, (1996), 17,537-544.
- [48] S.W.KKweh, K.AKhor, PCheang, Production and caractérisation of hydroxyapatite (HAP) powders.J. Mater.Process Technol, (1999), 373-377
- [49] A.Okih. Science and medical application sof HAP Tokyo: Jaas, (1991).
- [50] W.A.M.Y Suchanek, Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. J. Mater Res, 13(1), pp. 94-117, (1998).
- [51] H. Sebei, « Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices Phosphocalciques », Université de Toulouse, (2013).
- [52] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, (2007).
- [53] Balk, Philippe, « Connaissances actuelles sur le revêtement hydroxyapatite des implants en titane », (2005).

- [54] Sun JS, Tsuang YH, Chang W HS, Li J, Liu HC, Lin FH. Effect of hydroxyapatite particle size on myoblasts and fibroblasts. *Biomaterials* 18(1997), 686-690.
- [55] Koch, C.F. et al., Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films. *Materials Science and Engineering: C*, 27(3), (2007), 484-494,
- [56] A.C. Maurin, R.Fromental, D.Cantaloube, R. Caterini.. Etude de la colonisation par des ostéoblastes humains de métaux poreux à base de nitinol ou de tantale dans un modèle de culture cellulaire tridimensionnelle. *Implant odontie* 14 (2005), 44-50.
- [57] J. A Disegi and L.Eschbach. Staines steel in bonesurgery. *Injury, International Journal of the Care of the injured*, 31(2000); 2-6.
- [58] E. Barra Rosa and P. Lehr. Caractérisation général du titane et de ses alliages. *Rapport de recherche 118 ENSTA* (1979).
- [59] G. Sydow-Plum, M. Tabrizian, Review of stent coating strategies: clinical insights, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008), 1127.
- [60] J. H. Qiu, Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys, *Surf. Interface Anal*, 33 (2002), 830.
- [61] B. P. Murphy, P. Savage, P. E. McHugh, D. F. Quinn, The stress-strainbehavior of coronary stent struts is size dependent, *Ann. Biomed. Eng.* 31 (2003), 686.
- [62] ASM International, *MetalsHandbook Desk Edition*, (2006).
- [63] Informations sur matériaux, 2006, <http://www.goodfellow.com/>.
- [64] F. Migliavacca, L. Petrini, V. Montanari, I. Quagliana, F. Auricchio, G. Dubini, A predictivestudy of the mechanicalbehaviour of coronarystents by computer modelling, *Med. Eng. Phys.* 13(2005), 27.
- [65] Combres Y., Propriétés du titane et de ses alliages, *Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques*, M 557, vol. M2III (1999).
- [66] Combres Y. et Champin B., *Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques*, M 1, vol. M4.
- [67] COMBRES Y. - Mise en forme des alliages de titane - *Technique de l'ingénieur*, (2010), M3160, 114.
- [68] M. Banu, *Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment*, Thèse de Doctorat, INP de Toulouse, France, (2005).
- [69] Whitehead, R.Y. Lacefield, W.R. Lucas, L.C. J. *Biomed. Mater. Res.* 27(1993); 1501.
- [70] Sun, L., C. C. Berndt, K. A. Gross and A. Kucuk , "Material fundamentals and clinical performance of plasma sprayed hydroxyapatite coatings: A review." *Journal of Biomedical Materials Research*, 58(5) (2001). 570-592.
- [71] Hench, L., C. Pantano Jr, P. Buscemi and D. Greenspan, "Analysis of bioglass fixation of hip prostheses." *Journal of Biomedical Materials Research* 11(2) (1977), 267-282.
- [72] Geesink, R,"Experimental and clinical experience with hydroxyapatite-coated hip implants." *Orthopedics* 12(9) (1989); 1239.
- [73] B. Leon, J.A Jansen. - *Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants* - New York (USA), Springer Science, (2009).

- [74] De Groot, K., C. Klein, J. Wolke and J. de Blicck-Hogervorst "CRC Handbook of Bioactive Ceramics." edited by T. Yamamure, LL Hench, and J. Wilson, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 2(1990), 3-16.
- [75] C. Manasterski, « La pulvérisation cathodique industrielle », PPUR presses polytechniques, (2005).
- [76] A. Billard and F. Perry." Pulvérisation cathodique magnétron. «Tech. Ingénieur Trait. Surf. Métaux Par Voie Sèche En Milieu Fondu, vol. base documentaire : TIB360DUO., article : m1654, (2005).
- [77] F. Lapostolle. « Caractérisation de revêtements TiOx ($0 \leq x \leq 2$) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. « Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, France, (2001).
- [78] S.C.G Leeuwenburgh, J.G.C Wolke, J. Schoonman, J.A Jansen, Influence of deposition parameters on morphological properties of biomedical calcium phosphate coating sprepared using electrostatic spray deposition, Thin Solid Films, 472 (2005), 105-113.
- [79] E. tkalcec, M. Sauer, R. Nonninger, H. Schmidt, Sol-gel-derived hydroxyapatite powders and coatings - Journal of Materials Science, (2001).
- [80] I. Corni, M.P Ryan, A.R Boccaccini, Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nano technology, Journal of the European Ceramic Society, (28)2008, 1353-1367.
- [81] A.R Boccaccini, S. Keim, M.A R, LI Y, ZHITOMIRSKY I. – Electrophoretic deposition of biomaterials - Journal of the Royal Society Interface, 7(2010), 581-613.
- [82] A.K Lynn, W. Bonfield, A Novel Method for the Simultaneous, Titrant-Free Control of pH and Calcium Phosphate Mass Yield - Accounts of Chemical Research, 38(2005), 202-207.
- [83] S. Roy, Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nano indentation, Application à la microélectronique et au biomédical, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, (2008).
- [84] P. Choudhury and D.C. Agrawal, Surf. Coating Tech., 206 (2011) 360.
- [85] P. Guigui, P. Plais. B. Flautre, (1994), 2798-2803.
- [86] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de limoges, France, (2005).
- [87] Z. Hatim, J. Maghnojj, M. El-Kahlaoui, F. Abida, Préparation de biocéramiques d'hydroxyapatite à partir de poudre obtenue par précipitation en milieu aqueux, Université El-Jadida, Maroc, (2006).
- [88] Y. Li, S. Wang, Y. Zhang, R. Han, W. Wei, Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation, Journal of Molecular Liquids, 247(2017), 171–181.
- [89] D.L. Goloshchapov, V.M. Kashkarov, N.A. Rummyantseva, P.V. Seredin, A.S. Lenshin, B.L. Agapov, E.P. Domashevskaya, Synthesis of nanocrystalline HAP by precipitation using hen's eggshell, Ceram. Int. 39 (2013), 4539–4549.

- [90] A.M. Sofronia, R. Baies, E.M. Anghel, C.A. Marinescu, S. Tanasescu, Thermal and structural characterization of synthetic and natural nano crystalline hydroxyapatite, *Materials Science and Engineering: C*43(2014), 153-163.
- [91] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, and D. Grossin, *Bioactive Ceramics: Physical Chemistry*, *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier Ltd., (2011).
- [92] O. Elsevier, A.L. Boskey Micrographie MEB de HAP extraite de coquilles de moules extraite en utilisant une combinaison de calcination et de traitement par irradiation par micro-ondes, *Third Edit*, 570-592, (2013).
- [93] Sadki Mohand Ameziane, Etude du procédé d'adsorption de la tétracycline par une hydroxyapatite valorisée à partir des os de poulet, mémoire de master II, (2018).
- [94] M. Mourabet, Modélisation et optimisation de l'adsorption des ions fluorure sur des phosphates de calcium, Thèse de Doctorat, Université de Kénitra, Maroc, (2014).