



THESE

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

Caractérisation à la corrosion, à l'usure et à la biocompatibilité de biomatériaux en couches minces, élaborés par pulvérisation cathodique magnétron

Option

Ingénierie des matériaux et des surfaces

Par

BAHI Raid

DIRECTEUR DE THESE

Mr. BELIARDOUH Nasser-Eddine

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

CO-DIRECTRICE DE THESE

Mme. NOUVEAU Corinne

Maître de conférences-HDR

Arts et Métiers Sciences et
Technologies -Cluny

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :

Mr. TOUHAMI Mohamed Zine

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

EXAMINATEURS :

Mr. ZIDANI Mosbah

Professeur

Université de Batna 2

Mme. ABDERRAHMANE Sihem

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

Mme. KAHLOUL Latifa

Maitre de conférences A

ENSMM Annaba

MEMBRE INVITE :

Mr. RAMOUL Chems Eddine

Maitre de recherche A

URASM/ CRTI - Annaba

Résumé

Dans ce mémoire de thèse, des revêtements en multicouches, alternant des couches céramiques (TiN) sur couches métalliques (Ti), ont été déposés sur des substrats métalliques par le procédé de déposition physique en phase vapeur. Deux types de surfaces extérieures TiO₂ et TiN seront testés à l'usure, à la corrosion et à la biocompatibilité en terme de bio réactivité in vitro dans un milieu biologique (solution de Hank), et anti bio adhésion bactérienne utilisant des souches de Staphylococcus Aureus et de Escherichia coli. La diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un analyseur SDE (Spectroscopie par dispersion d'énergie) et la microscopie à force atomique, ont été les principaux outils d'investigation et de caractérisations microstructurales et physico-chimiques. Les résultats du comportement à la corrosion montrent une supériorité absolue de TiN sur TiO₂ quel que soit le taux d'oxygène. De même que les surfaces en TiO₂ présentent de faibles résistances à l'usure par frottement contre un os de bovin, comparées au spécimen ayant TiN comme surface extérieure. Dans les conditions utilisées dans le cadre de cette étude, il a été constaté que l'usure par abrasion à trois corps est le principal mécanisme d'usure mis en jeu dans tous les cas. Cependant, les tests de biocompatibilité indiquent une légère supériorité de TiO₂ sur TiN. Les résultats montrent également que tous les spécimens présentent les potentialités requises pour une éventuelle utilisation en biomédical.

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

Abstract

In this thesis, multilayer coatings with an architectural design alternating ceramic layer on metallic layer have been synthesized using physical vapor deposition (PVD) process. Two different external surfaces are considered (i.e. TiO₂ and TiN phase microstructure) and tested against wear, corrosion and biocompatibility in terms of bio reactivity in biological medium (Hank's solution) and of anti-bio adhesion against S. Aureus and E. Coli bacteria. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) are the characterization tools used to investigate the microstructural and physico-chemical properties of the synthesized coatings. Corrosion behavior results showed a better performance of TiN as the external surface than TiO₂ regardless the oxygen content. Besides, TiO₂ surface as superficial layer displays a lower wear resistance against bovine bone when compared to the TiN one. In the condition tests used in this study, the mean wear mechanism evolved during tribotests is third body abrasion in all cases. Regarding biocompatibility behavior, TiO₂ surface shows slight superiority than TiN. Obtained results also indicated that all the deposited coatings exhibited the required potentialities to be applied for biomedical applications.

Keywords: Biomaterials- PVD- Wear- Corrosion- Biocompatibility.

ملخص

في هذه الأطروحة , تم ترسيب طلاءات بطبقات متعددة , طبقات خزفية (TiN) متناوبة على طبقات معدنية (Ti) , على ركائز معدنية من خلال عملية الترسيب الفيزيائي للبخر. سيتم اختبار نوعين من الأسطح الخارجية TiO_2 و TiN ضد التآكل و الصدئ , كما سيتم اختبار التوافق الحيوي من حيث التفاعل الحيوي في المختبر في وسط بيولوجي (محلول Hank) و مضاد الالتصاق الحيوي للبكتيريا باستخدام سلالات *Staphylococcus Aureus* و *Escherichia coli*. الأشعة السينية (XRD) , المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) إلى جانب محلل أطياف تشتت الطاقة (EDS) ومجهر القوة الذرية (AFM) , كانت الأدوات الرئيسية للتحليلات المجهرية والكيميائية الفيزيائية. تُظهر نتائج المقاومة ضد الصّدأ تفوقًا مطلقًا لـ TiN على TiO_2 بغض النظر عن مستوى الأكسجين. و بالمثل, تُظهر أسطح TiO_2 مقاومة احتكاك منخفضة ضد عظام الأبقار, مقارنة بالعينة التي تحتوي على TiN كسطح خارجي. في ظل الظروف المستخدمة في هذه الدراسة, وجد أن التآكل بالجسم الثالث كان آلية التآكل الأساسية الحاضرة في جميع الحالات. ومع ذلك, تشير اختبارات التوافق الحيوي إلى تفوق طفيف لـ TiO_2 على TiN. تشير النتائج أيضًا إلى أن جميع العينات تُظهر الإمكانيات المطلوبة للاستخدام الطبي الحيوي المحتمل.

الكلمات المفتاحية: المواد الحيوية - الترسيب الفيزيائي للبخر - التآكل - الصدئ - التوافق الحيوي.

Remerciements

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

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

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

Mes remerciements et ma profonde gratitude s'adressent aux membres du jury ; Monsieur le Professeur **Mosbah ZIDANI** de l'université de Batna 2, Madame le Professeur **Siham ABDERRAHMANE** de l'université Badji Mokhtar-Annaba, et Madame le Docteur **Latifa KAHLOUL** de l'ENSMM d'Annaba.

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

J'adresse également ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **Nafarizal BIN NAYAN**, Chercheur principal au MiNT-SRC (Centre de Recherche Shamsuddin de Microélectronique et Nanotechnologie ; Université Tun Hussein Onn Malaysia UTHM) de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche, pour l'aide qu'il m'a apportée lors de l'élaboration et la

Remerciements

caractérisation des couches minces. Je retiens de nombreux moments agréables durant notre collaboration.

J'adresse aussi ma reconnaissance envers toute l'équipe du MiNT-SRC : spécialement à Messieurs Ahmad Nasrull MOHAMED et Mohd Azwadi BIN OMAR, à Madame Faezahana MOHKHTER pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors de la caractérisation physicochimique des couches minces. Je remercie pour autant Monsieur Zulkifli MOHD ROSLI, Madame Nur Amaliyana BINTI RACHIP, Doctorants de l'UTHM pour leur collaboration et leur aide.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur **Abdelghani DJAHOUDI**, directeur du laboratoire de microbiologie, de l'université de Badji Mokhtar – Annaba, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour un stage de courte durée, pour son aide dans la partie anti adhésion bactérienne. Je remercie autant Madame la Doctorante Saida MELIANI pour son aide dans la réalisation des manipulations.

Il m'est très agréable de remercier tous ceux, qui d'une manière ou d'une autre, ont apporté leur contribution, en particulier Monsieur Dr. Chems Eddine RAMOUL au niveau de l'Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM-CRTI d'Annaba. J'adresse mes remerciements aussi à tous les membres du laboratoire d'ingénieries des surfaces (LIS) de l'université Badji Mokhtar-Annaba. Ainsi qu'à tous les membres du laboratoire LMM de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie d'Annaba (ENSMM).

Raid ✍

Dédicaces

À mes parents, et à la mémoire de ma grand-mère

À mes frères, à mes sœurs

À mon oncle, à ma famille

À tous mes amis

Et à tous ceux qui m'ont soutenu

Raid

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
ملخص	iii
Remerciements	iv
Dédicace	vi
Table des matières	vii
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xii
Introduction générale	1
Chapitre I	4
Introduction	4
I.1. Généralité sur les biomatériaux	5
I.1.1. Définition d'un biomatériau	5
I.1.2. Les performances des biomatériaux	5
I.1.3. Les capacités et les Exigences requises pour un biomatériau.....	6
I.1.4. Les différents types de biomatériaux	8
I.1.5. Historique des biomatériaux	11
I.2. Les caractéristiques liées à la Biocompatibilité	13
I.2.1. Notion de biocompatibilité	13
I.2.2. La mouillabilité	14
I.2.3. Anti bio adhésion	15
I.2.4. Bio activité (ostéointégration)	17
I.2.5. Alliages et biocompatibilité	19
I.3. Les biomatériaux en couches minces	23
I.3.1. La modification de la surface de l'implant	23
I.4. Les différentes classes de revêtements biocompatibles	24

I.4.1. Les revêtements monocouches	24
I.4.2. Les revêtements multicouches	29
I.4.3. Les revêtements nanocomposites	31
I.5. Etat de l'art des alliages de titane en couches minces	34
Conclusion	39
Références du chapitre I	40
Chapitre II	51
Introduction	51
II.1. Elaboration des couches minces	52
II.1.1. Le principe de la Pulvérisation Cathodique Magnétron	52
II.1.2. Elaboration des multicouches	54
II.1.3. Elaboration des monocouches	61
II.2. Les techniques de caractérisation des couches minces	61
II.2.1. Les caractérisations physico-chimiques	61
II.2.2. Les analyses électrochimiques	65
II.2.3. La caractérisation tribologique	68
II.2.4. Les tests de biocompatibilité	70
Conclusion	73
Références du chapitre II	74
Chapitre III	75
Introduction	75
PREMIERE PARTIE : ANALYSE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES MULTICOUCHES EN TiN ET TiO₂	76
III.1. Analyse des propriétés physico-chimiques des multicouches TiN et TiO₂	76
III.1.1. Interprétation des spectres de diffraction X	76
III.1.2. Analyse des microstructures	80
III.1.3. La morphologie de surfaces	82
III.2. Analyse des performances électrochimiques et tribologiques	86
III.2.1. Analyse des performances électrochimiques	86
III.2.2. Analyse des performances tribologiques	94

Table des matières

Conclusion	101
DEUXIEME PARTIE : ETUDE COMPARATIVE DE LA BIOCOMPATIBILITE DES SURFACES TiN et TiO₂ EN MONOCOUCHEs	102
III.3. Propriété physicochimique des monocouches TiN et TiO₂	102
III.3.1. Analyse par diffraction de rayons X	102
III.3.2. Microstructure superficielle	104
III.4. Biocompatibilité	108
III.4.1. Mouillabilité	108
III.4.2. Test in vitro de la bioactivité	110
III.4.3. Analyse des performances d'anti-adhésion bactérienne	114
Conclusion	117
Références du chapitre III	118
Conclusion générale	121

Liste des figures

Figure I.1. Biomatériaux dans le corps humain	11
Figure I.2. Schéma représentant la relation entre la rugosité de surface et l'adhésion bactérienne	14
Figure I.3. Les grandes étapes de formation d'un biofilm bactérien	16
Figure I.4. Mécanisme d'adhésion et de communication des cellules ostéogéniques sur un biomatériau	18
Figure I.5. Mesure du coefficient de frottement de TiN dans l'air et dans N ₂ pour une vitesse de frottement de 20 cm/s, sous une charge de 2,5 N	27
Figure I.6. Evolution du nombre de pores d'une surface revêtue par TiN en fonction de la rugosité du substrat et de l'épaisseur du revêtement	28
Figure I.7. Représentation schématique d'un revêtement multicouche	29
Figure I.8. Evolution du coefficient de frottement au cours de l'abrasion de différents revêtements	30
Figure II.1. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron	52
Figure II.2. Système de dépôts industriel KENOSISTEC modèle KS40V au LaBoMaP de Cluny	54
Figure II.3. Schéma des multicouches étudiées	57
Figure II.4. Système de dépôts industriel Syntex Co en Malaisie.....	58
Figure II.5. Schéma des monocouches étudiées.....	60
Figure II.6. Principe géométrique de la diffraction X	61
Figure II.7. Configuration Bragg-Brentano	62
Figure II.8. Réponse de l'interaction électrons/matière	62
Figure II.9. Illustration de principe du Microscope à Force Atomique	63
Figure II.10. La rugosité Ra d'une surface	64
Figure II.11. La rugosité Rq d'une surface	64
Figure II.12. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode.....	65
Figure II.13. Schéma représentatif de l'essai de frottement avec un tribomètre rotatif type pin-on-disc.....	69
Figure II.14. Principe de la mesure d'un angle de contact sur une surface.....	70
Figure III.1. Spectres de diffraction X obtenu sur les échantillons (a) C1 (b) C2 et (c) C3....	77
Figure III.2. Représentation de tous les spectres de diffraction des rayons X (S : substrat)	78
Figure III.3. Images MEB de coupes transversales des dépôts : (a) C1, (b) C2 et (c) C3. Images MEB de morphologies des surfaces : (d) C1, (e) C2 et (f) C3.....	81
Figure III.4. Les images AFM de C1, C2 et C3 en multicouches déposées sur des substrats en Si (100).....	83
Figure III.5. Evaluation de la mouillabilité des surfaces.....	84

Figure III.6. Courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons testés dans la solution de Hank à 37°C.....	86
Figure III.7. Diagrammes de Nyquist obtenus pour le substrat Ti-6Al-4V et les revêtements C1, C2 et C3.....	89
Figure III.8. Les diagrammes de Bode (Impédance vs. fréquences) obtenus pour le substrat et les revêtements C1, C2, et C3.....	90
Figure III.9. Les diagrammes de Bode (angle de phase vs. fréquences) obtenus pour le substrat et les revêtements C1, C2, et C3	90
Figure III.10. Les modèles de circuit électrique équivalent utilisés pour : (a) le substrat Ti-6Al-4V et (b) les revêtements C1, C2 et C3 (WE = électrode de travail et RE = électrode de référence).	91
Figure III.11. Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement contre un pion en os à l'état lubrifié	94
Figure III.12. Evaluation du taux d'usure spécifique et valeurs COF moyen pour le substrat et les revêtements.....	96
Figure III.13. Images MEB des pistes d'usure après les tests tribologiques	99
Figure III.14. Images MEB des traces d'usure sur les pions en os	100
Figure III.15. Diffractions des rayons X de dépôts D1, D2 et D3. Les symboles ●, ▲, ▲ et ■ indiquent les positions standards	102
Figure III.16. Images MEB des morphologies de surface des dépôts D1(a), D2 (b) et D3 (c)	104
Figure III.17. Les images AFM de surfaces : (a) D1, (b) D2 et (c) D3.....	106
Figure III.18. Valeurs des angles de contact Θ entre une goutte d'eau et les revêtements D1, D2 et D3	108
Figure III.19. Mouillabilité des surfaces des monocouches : (a) D1, (b) D2 et (c) D3	109
Figure III.20. Images MEB des surfaces obtenues sur les échantillons : a) D1, (b) D2 et D3, après le test de bioactivité in vitro	111
Figure III.21. Microanalyse par EDS des surfaces de chaque échantillon : a) D1, (b) D2 et (c) D3 après le test de bioactivité in vitro	112
Figure III.22. Densités bactérienne de Escherichia Coli et Staphylococcus Aureus sur les surfaces de : D1, D2 et D3	115
Figure III.23. Colonies de Staphylococcus Aureus sur les surfaces : (a) D1, (b) D2 et (c) D3 ; et de Escherichia Coli sur les surfaces : (a') D1, (b') D2 et (c') D3 respectivement.....	115

Liste des tableaux

Tableau I.1. Quelques biomatériaux métalliques et leur usage	8
Tableau I.2. Les avantages et les inconvénients des différentes classes des matériaux	10
Tableau I.3. Evolution de différentes classes de biomatériaux au cours du temps	12
Tableau I.4. Revue des revêtements à base de titane, déposés par pulvérisation cathodique magnétron, pour applications biomédicales	34
Tableau II.1. Principaux paramètres d'élaboration de revêtements multicouches	56
Tableaux II.2. Fonctionnement des pompes sous-vide.....	59
Tableaux II.3. Principaux paramètres d'élaboration de revêtements monocouches	60
Tableau II.4. Paramètres d'usure utilisés pour les essais avec un pion en os de bovin	68
Tableau III.1. Positions théoriques 2Θ de différentes phases selon les cartes ICDD	76
Tableau III.2. Les résultats des mesures d'épaisseurs et des compositions totales des dépôts	82
Tableau III.3. Les résultats des mesures de rugosité des dépôts	82
Tableau III.4. Les paramètres de polarisation potentiodynamique de différents revêtements dans la solution de Hank à 37 ° C. Les données sont les valeurs moyennes de trois tests.....	87
Tableau III.5. Paramètres des impédances électrochimiques des revêtements et du Ti-6Al-4V nu, obtenus par le logiciel Zview selon le modèle de circuit équivalent appliqué	91
Tableau III.6. Valeurs moyennes du taux spécifique d'usure	96
Tableau III.7. Rugosité R_q et R_a des monocouches D1, D2 et D3.....	107
Tableau III.8. Protocole des tests d'adhésion bactérienne	114

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Durant le XX^e siècle, quatre générations de biomatériaux se sont succédé. Elles se distinguent par le degré de complexité et la capacité d'interagir avec l'environnement biologique.

- La première génération (Années 50) comprend les matériaux en aciers inoxydables et l'utilisation des polymères tels que le polyéthylène.
- La deuxième, vers les années 60 verra l'émergence du titane et de ses alliages, tel que le Ti-Al-V comme le biomatériau reliant une résistance mécanique élevée (ductilité, résistance à la fatigue...) à une résistance contre la corrosion dans divers milieux agressifs grâce à la formation d'un film d'oxyde protecteur.
- La troisième génération apparaît au début des années 90, et verra l'apparition de l'hydroxyapatite (Hap) ; substance ayant des propriétés proches si ce n'est les mêmes que celles du tissu osseux. A partir de là c'est une « explosion » d'une gamme nouvelle de produits contenant Hap qui se retrouve sur le marché
- La quatrième génération sera une véritable révolution. Il s'agit de matériaux qui interagissent en profondeur sur les systèmes biologiques. Dans cette catégorie entrent des biomatériaux dits « intelligents » qui adaptent leurs propriétés en fonction de stimulus extérieurs.

En ce qui concerne les alliages à base de Ti utilisés comme biomatériaux, il a été démontré récemment que les infections bactériennes sur de tels matériaux, sont réduites à leur stricte minimum, lorsqu'on y ajoute des métaux nobles tels que l'argent Ag ou Au... sous forme de dépôts minces ou de nanoparticules. D'autres approches utilisent des combinaisons carbonées comme le Graphène par exemple, des polymères tel que le PEG (polyéthylène glycol) des protéines, des peptides et des antibiotiques.

Pour éviter les risques de rejet de prothèses dus à l'infection bactérienne tout comme la détérioration par attaque corrosive ou émission de particules d'usure, nous proposons une nouvelle approche en matière de choix d'une architecture de revêtements protecteurs des prothèses métalliques qui pourrait réduire la biodégradation des prothèses et éviterait une utilisation importante d'antibiotiques car les revêtements nano structurés en multicouches en céramiques de métaux (oxydes, nitrures, carbonitrures...etc.) sont reconnus pour leurs efficacités contre la corrosion et l'usure mécaniques.

Introduction générale

Le but de ce projet est d'un côté, de relever le défi, à savoir, un coût accessible pour des performances élevées en bio-tribologie et une résistance optimale à la corrosion dans les fluides corporels. D'un autre côté, on tentera d'analyser les capacités des surfaces obtenues à s'opposer à l'infection bactérienne et à leur aptitude à la réactivité biologique c'est-à-dire à leur pouvoir d'intégrer les tissus biologiques et à former des substances inorganiques tel que l'hydroxyapatite (HaP) ou le calcium phosphate (CaP).

Dans ce travail, le système Ti/TiN a été évalué et testé à l'usure, la corrosion et la biocompatibilité. Des tests tribologiques contre un pion naturel obtenu à partir d'un os de bovin, des tests électrochimiques dans un milieu simulant les fluides corporels et des tests de bio-adhésions ont été entrepris et les résultats analysés et interprétés.

Le mémoire de la thèse comporte trois (03) grands chapitres.

Dans le chapitre I, nous présentons, les différentes définitions et utilisation des biomatériaux de manière générale et les biomatériaux métalliques en particulier. Une analyse bibliographique de différents travaux réalisés à travers le monde, se rapportant aux performances observées sur les biomatériaux sera également présentée. Des tableaux récapitulatifs de la recherche bibliographique sur les biomatériaux en couches minces utilisés comme revêtements protecteurs, ont été introduits dans le but de résumer des résultats obtenus par d'autres chercheurs dans ce domaine. Il a été constaté une diversité importante aussi bien dans les propriétés mécaniques essentiellement le module de Young et la dureté. Les paramètres de corrosion ; courant de corrosion et potentiel de corrosion restent dans la même fourchette de valeurs. Les mécanismes d'usure restent sans controverse et s'accordent tous autour des mêmes résultats.

Dans le chapitre II, nous présentons le moyen d'élaboration utilisé pour l'obtention des dépôts. Il s'agit de la pulvérisation magnétron qui est un procédé dit PVD (de l'anglais Physical Vapor deposition) ou déposition physique en phase vapeur. Cette technique est classée respectueuse de l'environnement et permet d'avoir des revêtements de bonne qualité.

Dans ce chapitre nous présentons également les techniques d'analyse microstructurales utilisées. La microscopie électronique à balayage a été notre principal outil d'investigation. De même nous donneront les paramètres et les conditions dans lesquels les tests de performances ont été réalisés.

Introduction générale

Le Chapitre III représente « le noyau dur » de notre travail. Ce chapitre a été subdivisé en deux ; une première partie consacrée aux résultats tribologiques et électrochimiques réalisés sur des multicouches et une deuxième partie réalisée sur des monocouches et portant sur le volet biocompatibilité.

Les résultats obtenus montrent que la stratégie adoptée permet d'accroître les performances recherchées avec un certain compromis que nous expliquons en détails dans nos conclusions.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

De nos jours, une grande variété de matériaux et de dispositifs sont utilisés dans les thérapies et les traitements de maladies, des blessures, de la chirurgie réparatrice ou esthétique...etc. Ces dispositifs sont des articles tels que des sutures, des aiguilles, des cathéters, des plaques, des vis, et des sondes. C'est également le cas pour les implants et les prothèses utilisées dans diverses applications telles que la dermatologie, la dentisterie, l'orthopédie, la réanimation...etc.

Au fil des années, diverses définitions du terme « biomatériaux » ont été proposées. Par exemple, un biomatériau peut être simplement défini en tant que matériau synthétique utilisé pour remplacer une partie d'un système vivant ou pour fonctionner en contact intime (étroite relation) avec des tissus vivants. En revanche, un « matériau biologique » est un matériau produit par un système biologique tel que la peau. La cellulose produite par les végétaux, la laine par des animaux sont également le cas. Par conséquent les matériaux artificiels qui sont simplement en contact avec la peau, tels que les prothèses ou les membres artificiels portables (main, bras...) ne sont pas inclus dans la définition des biomatériaux. Il serait plus simple et plus logique de parler plutôt de « matériaux biocompatibles » au lieu de « biomatériaux », afin d'éviter toute confusion et désigner spécialement les matériaux qui entrent dans la fabrication de dispositifs comprenant le remplacement d'une partie du corps (ayant perdu sa fonction en raison d'une maladie ou d'un traumatisme...), pour aider à la guérison, améliorer les performances et corriger les anomalies. Ainsi donc, le rôle d'un biomatériau sera conditionné par son entourage direct, à savoir, les tissus cellulaires et les fluides corporels sans oublier la « faune » microbienne.

Dans ce mémoire de thèse, cette partie ne sera pas limitée aux seuls biomatériaux destinés à l'environnement osseux c'est-à-dire pour les implants et prothèses orthopédiques comme ce sera le cas pour la partie expérimentale. Des paragraphes seront consacrés aux autres types d'implants afin d'éclaircir une idée ou expliquer un phénomène. Une attention particulière sera donnée aux biomatériaux en couches minces, plus précisément aux multicouches élaborées par voie PVD, afin de mieux présenter la dernière partie de la thèse c'est-à-dire l'interprétation des résultats expérimentaux.

I. Revue bibliographique

I.1. Généralités sur les biomatériaux

I.1.1. Définition d'un biomatériau

Un biomatériau est un matériau qui travaille sous des contraintes biologiques, voué au remplacement d'une fonction ou d'un organe. Une définition a été formulée en 1982 lors de la "National Institutes of Health Consensus Development Conference Statement on the Clinical Applications of Biomaterials" (Bethesda, MD, USA) [1], il s'agit de tout matériau non viable c'est-à-dire n'ayant pas encore les capacités du vivant, « naturel » ou synthétique, utilisé dans un dispositif médical et visant à remplacer ou traiter un tissu, un organe ou une fonction.

La notion de biomatériau a évolué au cours du temps, ainsi que les concepts médicaux liés aux besoins thérapeutiques. En 1987, Williams [1] le définissait comme « un matériau qui n'est pas biologiquement vivant (autrement on parlera plutôt d'une greffe), non viable et qui sera utilisé dans des dispositifs médicaux et conçu pour interagir avec le système biologique « environnant ».

Les biomatériaux représentent l'une des grandes avancées thérapeutiques, donc de la médecine, de ces dernières décennies. Les conférences de consensus de Chester (Royaume-Uni, 1986 et 1991) [2] ont proposé la définition suivante : « matériau non vivant, utilisé dans un dispositif médical et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques, qu'il participe à la constitution d'un appareillage à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe, ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou assistance) fonctionnelle ».

Un biomatériau est donc utilisé pour fabriquer des dispositifs pour remplacer une partie d'une fonction du corps, d'une manière sûre, fiable, économique et physiologiquement acceptable. La nécessité de biomatériaux découle d'une incapacité à traiter de nombreuses maladies, des blessures et des conditions de thérapies ou procédures particulières [3].

I.1.2. Les performances d'un biomatériau

Un biomatériau peut présenter des interactions spécifiques avec des cellules vivantes qui conduisent à des réponses stéréotypées. Ses performances sont contrôlées par deux caractéristiques globales : la bio fonctionnalité et la biocompatibilité. La bio fonctionnalité se réfère aux propriétés mécaniques du matériau. Elle est la capacité d'un matériau à remplir la fonction pour laquelle il a été conçu. La biocompatibilité détermine l'aptitude du matériau à interagir avec le corps vivant. Elle est la capacité d'un matériau à être utilisé pour donner une

I. Revue bibliographique

réponse appropriée à l'hôte, pour une application spécifique. L'application de tout biomatériau dépend de divers facteurs tels que *ostéoinduction*^{1*}, *ostéoconduction*^{2*}, *l'ostéogénèse*^{3*}, le taux de croissance des cellules, et le taux de dégradation du biomatériau en cas d'« échafaudages » temporaires.

Les biomatériaux peuvent être classés comme des produits biologiques s'ils contiennent du carbone ou inorganiques s'ils n'en contiennent pas. Parallèlement, ils peuvent être classés en bio-inerte, biodégradable et bioactif [4].

Les biomatériaux comprennent des dispositifs d'implants ou d'une prothèse, les dispositifs pour l'administration de médicaments, des biocapteurs, de la bio séparation cellules/tissus/culture d'organe, de l'élevage, l'aquaculture et la *biopuce*^{4*}.

Dans tous ces cas, le thème commun est l'interaction entre le biosystème et la matière synthétique ou naturelle modifiée [5].

I.1.3. Les capacités et les exigences requises pour un biomatériau

Un biomatériau est essentiellement destiné pour remplir une fonction spécifique et donc doit répondre à des exigences spécifiques. Un implant destiné à servir pour une fonction liée à un problème d'orthopédie n'aura pas les mêmes exigences qu'un implant destiné pour une fonction cardiaque, par exemple.

En excluant le critère de biocompatibilité qui sera traité de manière plus détaillée dans les prochains paragraphes, on peut résumer de manière générale, l'ensemble des exigences requises pour un biomatériau comme suit :

Résistance mécanique

Lorsqu'un implant (ou une prothèse) est appelé à supporter des charges statiques ou alternées, à résister à des chocs répétés ou à des contraintes de déformation, dans ce cas les propriétés mécaniques telles que la limite d'élasticité (σ_e), la ductilité (caractérisée par l'allongement (A%) ou la striction ($\Sigma\%$)), la ténacité (caractérisée par la résilience (K)), la résistance mécanique (σ_m), la résistance à la fatigue (σ_f), sont souvent exigées.

^{1*} *ostéoinduction* : la capacité des facteurs de croissance de l'organisme à attirer, à produire et à différencier en ostéoblastes les cellules souches mésenchymateuses ou les cellules osseuses immatures pour former des tissus osseux sains.

^{2*} *ostéoconduction* : la capacité des matériaux à servir d'échafaudage vers lequel les cellules osseuses peuvent migrer et sur lequel elles peuvent s'attacher, croître et se diviser.

^{3*} *ostéogénèse* : fait référence aux cellules vivantes, comme les ostéoblastes, qui forment les nouveaux os.

^{4*} *Dictionnaire Français Larousse* : Par analogie à la puce informatique, une bio puce est une petite plaque de verre, de silicium ou d'un autre matériau inerte, sur laquelle ont été greffés des brins d'ADN de cellules ou de micro-organismes, permettant d'en révéler spécifiquement la présence dans le milieu en contact avec la plaque.

I. Revue bibliographique

Pour les implants et prothèses orthopédiques, deux caractéristiques sont essentielles à savoir le module d'élasticité (E) et la résistance à la déformation plastique (σ_p ou R_p). Ils doivent correspondre aux propriétés mécaniques des os. Un module E assez bas et une forte résistance R_m pourront garantir une durée de service acceptable sans recours à des opérations de révision.

Résistance à l'usure

Il s'agit principalement de résistance à l'usure par frottement. Dans ce cas il sera exigé un coefficient de frottement le plus bas possible de façon à réduire au minimum la friction et d'obtenir au final un très faible taux d'usure.

L'émission de débris d'usure est l'une des principales causes de rejet des implants. De plus les débris sont responsables de divers traumatismes et d'inflammations des tissus entourant l'implant ou la prothèse. Le problème se complique lorsque le corps vivant est incapable de les évacuer.

Résistance à la corrosion

Tout biomatériau libère des ions par dissolution dans le corps humain. Ce processus est connu sous le terme de relargage. Il est directement lié à la corrosion. Le biomatériau est profondément altéré s'il ne présente pas une haute résistance à la corrosion. Les ions métalliques dans les fluides corporels sont toxiques. En effet, si ces ions sont métalliques, ils peuvent former des complexes métallo-organiques capables d'induire des dysfonctionnements cellulaires.

Une résistance à la corrosion signifie principalement d'éviter le largage d'ions métalliques souvent très nocifs pour le corps vivant pouvant aboutir au descellement de l'implant ou de la prothèse. Des ions connus pour être toxiques pour certains organes sont à proscrire dans la composition chimique. C'est le cas du Cadmium et du Plomb qui sont de puissants néphrotiques.

La non-toxicité:

Ce critère est impératif, le matériau doit être non toxique pour éviter d'altérer les fonctions cellulaires (cytotoxicité) et les fonctions génétiques (génétoxicité). Il est lié aux processus d'altération (usure, corrosion) du matériau.

I. Revue bibliographique

I.1.4. Les différents types de biomatériaux

En règle générale, les biomatériaux peuvent être classés en passifs lorsqu'ils restent neutres dans leur comportement vis-à-vis de l'environnement biologique et en biomatériaux actifs dans le cas contraire : c'est à dire lorsqu'ils sont capables d'interagir avec leur environnement. Il existe une grande diversité de biomatériaux et plusieurs classifications sont proposées dans la littérature. La plus simple serait une classification qui tient compte de leurs origines chimiques. Dans ce cas, il existe quatre grandes catégories classiques [6] : ce sont les métaux, les polymères, les céramiques et les composites.

Les quatre grandes classes classiques de biomatériaux sont :

Les métaux et les alliages de métaux

Les biomatériaux métalliques sont les plus courants pour la fabrication de dispositifs médicaux, y compris les plaques osseuses. Ils ne sont ni bioactifs ni biodégradables [7] à l'exception du Mg à cause, malheureusement, de ses propriétés mécaniques faibles qui limitent son emploi.

En plus des métaux purs tels que Au, Ag et Cu connus depuis la préhistoire, les biomatériaux métalliques demeurent les plus importants. Ce sont les aciers inoxydables austénitiques en général, les alliages de Co-Cr-Mo et les alliages de titane [4, 8]. Ces métaux sont résistants à la corrosion dans les fluides physiologiques et peuvent rester indéfiniment dans l'organisme [6]. Le tableau I.1 présente l'usage de quelques biomatériaux métalliques.

Tableau I.1. Quelques biomatériaux métalliques et leur usage

Biomatériaux métalliques	Utilisations
Aciers inoxydables	Remplacement mixte, fixation de fracture osseuse, valves cardiaques, électrodes
Alliages de cobalt-chrome	Joint de remplacement, fixation de fracture osseuse
Alliages de titane	Joint de Remplacement, revêtements de surface sur le total des remplacements articulaires, échafaudages cellulaires
Or	Obturations et couronnes, électrodes dentaires
Argent	Fils de pacemakers, matériel de suture, amalgames dentaires

I. Revue bibliographique

Les polymères

Une large gamme de polymères est utilisée comme biomatériau dans tous les domaines de la médecine, l'orthodontie, la chirurgie réparatrice...etc. Les biomatériaux en polymères se rencontrent dans la fabrication des prothèses du larynx, faciales, certaine partie du cœur artificiel, dans les prothèses de hanche et du genou. Ils trouvent également une utilisation dans le remplacement du tendon, du cartilage...etc.

Leurs particularités résident dans leurs propriétés physiques et chimiques. Ce sont des polymères de type polyéthylène (UHMWPE), poly méthacrylate de méthyle (PMMA), polycaprolactone (PCL)...

Les céramiques

Elles sont souvent utilisées en dentisterie mais trouvent également des applications dans d'autres prothèses orthopédiques du fait de leur inertie chimique. Elles sont également utilisées dans la fabrication de ciments osseux. Les plus utilisées étant les céramiques Al_2O_3 (corindon), TiO_2 (rutile, anatase), ZrO_2 (zircone)...etc. Cependant l'emploi de cette classe reste limité du fait de ses faibles propriétés mécaniques telles que la ductilité et la résistance aux charges alternées.

Les composites

Cette classe de biomatériaux regroupent essentiellement les composites à matrice C et renfort C (carbone-carbone), à matrice polymère et renfort carbone, du fait de leur bas module d'élasticité et donc proche des tissus biologiques, de leur basse masse volumique et de leur grande résistance mécanique (sens des fibres). Ils trouvent leur utilisation dans la dentisterie (prothèses maxillaires), la fabrication des membres (mains, doigts...)

En résumé, les biomatériaux englobent tous les matériaux de composition biologique, ou destinés pour une (ou des) application(s) biologique(s). [Le tableau I.2](#) présente quelques avantages et inconvénients des différentes classes.

I. Revue bibliographique

Tableau I.2. Les avantages et les inconvénients des différentes classes des matériaux [7].

Matériaux	Avantages	Inconvénients	Exemples
Polymères (silicone, caoutchouc...etc.)	résistants, faciles à fabriquer	Mou (bas module d'élasticité), peut se dégrader	les sutures de l'oreille et du nez
Métaux (Ti et ses alliages, alliages CoCr, Acier inoxydable)	forts, durs, ductiles	peuvent se corroder, denses, difficiles à fabriquer	les remplacements d'articulations, des plaques osseuses et des vis, les implants des racines dentaires
Céramique (oxyde d'aluminium...etc.)	très biocompatible, inerte, résistante à la compression	fragile, pas élastique, difficiles à fabriquer	Remplacement de la tête fémorale de la hanche, revêtement d'implants dentaires et Orthopédiques
Composites (carbone-carbone, ciment osseux renforcé de fil ou de fibre)	Solide, sur mesure	difficiles à préparer	Implants articulaires, les valves cardiaques

La figure I.1 montre les points concernés par l'implantation d'un biomatériau dans un corps humain.

I. Revue bibliographique

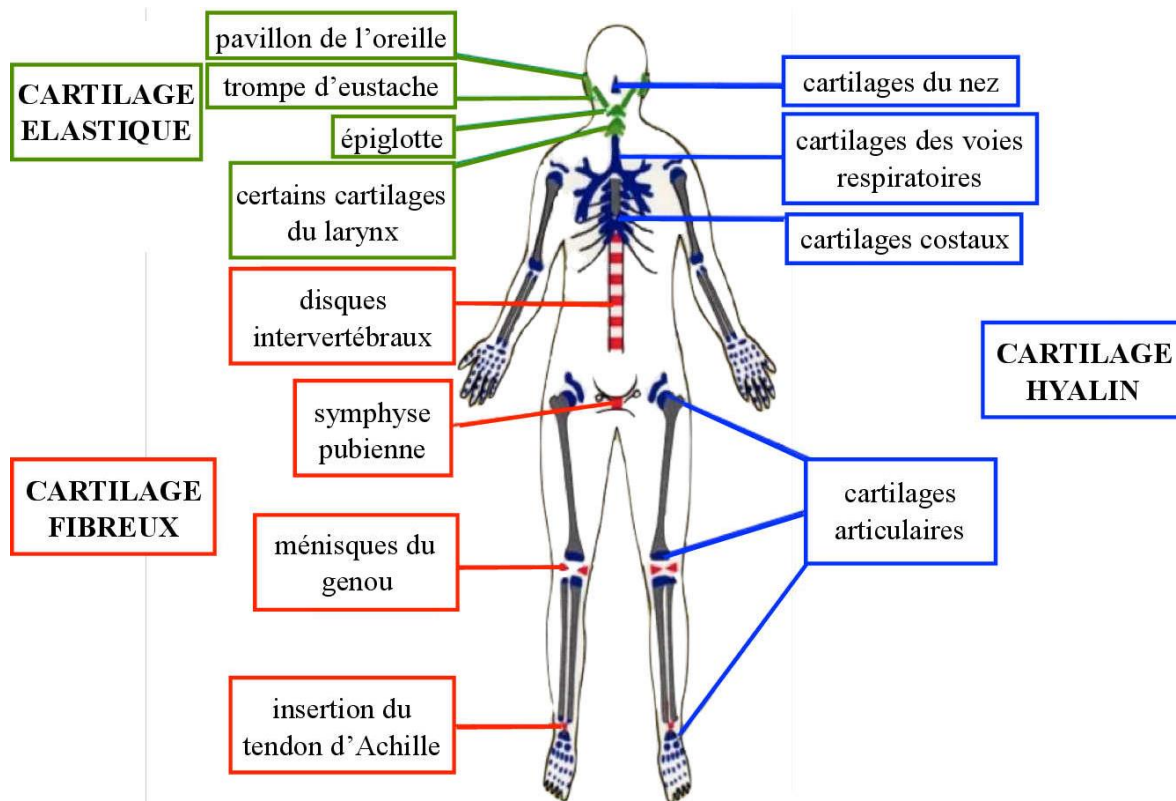


Figure I.1. Biomatériaux dans le corps humain [9]

I.1.5. Historique des bio matériaux

Depuis la préhistoire, l'homme a utilisé des métaux nobles, or et argent principalement mais également du cuivre, du fer, pour se parer ou pour réparer des avaries telles que les dents. Récemment, vers le début du siècle passé, l'utilisation de tous les types de matériaux en médecine a pris de l'ampleur spécialement dans l'orthopédie, et ce n'est que vers la moitié du siècle ~1950 que débute réellement l'expansion des biomatériaux et leur utilisation dans pratiquement tous les organes et tissus vivants. Un bref rappel, résumant les principales périodes et dates marquant l'histoire des biomatériaux, est présenté ci-dessous.

La préhistoire

- Les Egyptiens ont essayé de remplacer tout ou une partie des organes défailants par des substituts : fer, cuivre, plomb, bois, plâtre, amalgames,... Des écrits décrivent comment ils utilisaient des bandages pour traiter des fractures osseuses.

I. Revue bibliographique

L'histoire récente

La médecine moderne a pris son essor à partir de travaux réalisés à partir du 18^{ème} siècle

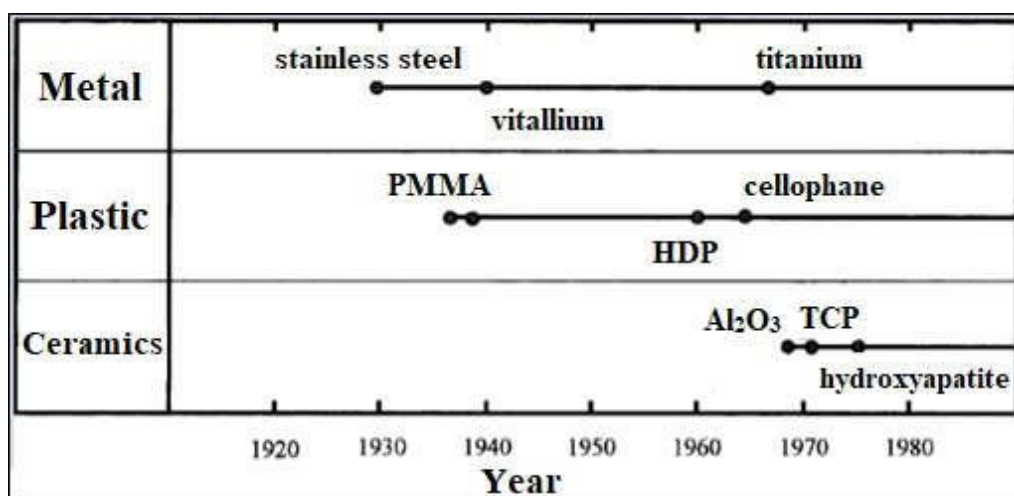
- Fin du 18^{ème} et début du 19^{ème} siècle : divers dispositifs métalliques pour fixer des plaques pour les fractures osseuses, telles que des vis et des broches en Fe, Au, Ag, Pt...etc. sont mis sur le marché
- 1886 : C. HANSMANN introduit la fixation des fracture de l'os, en utilisant une plaque faite par une combinaison d'acier plaqué/Ni.
- Après la 1^{ère} guerre mondiale, la médecine réparatrice faisait un grand pas en avant, des implants en divers matériaux voyaient le jour et de nouvelles techniques étaient introduites. Ainsi en 1924 : A. A. ZIEROLD introduit les fameux alliages satellites® (CoCrMo) utilisés encore aujourd'hui

De nos jours

En 2019, l'équipe de FM Petrini [10] réussit une interface reliant une prothèse totale d'un membre inférieur tout entier, au système nerveux. La prothèse comporte, la jambe, pied et les articulations (cheville, genoux...etc.). L'individu peut alors ressentir les mouvements des articulations du genou ainsi que la sensation du sol sur lequel il marche.

Le [tableau I.3](#) résume globalement dans le temps, l'évolution des biomatériaux jusqu'en 1980 date à partir de laquelle commence l'émergence de nouveaux matériaux dit de génération 2.

Tableau I.3. Evolution de différentes classes de biomatériaux au cours du temps [11]



I.2. Les caractéristiques liées à la biocompatibilité

I.2.1. Notion de biocompatibilité

Le facteur le plus important qui distingue un biomatériau de tout autre matériau est sa capacité à exister au contact des tissus du corps humain sans causer de dommages inacceptables à ce corps. Cette performance intéresse les scientifiques et les utilisateurs de dispositifs médicaux depuis de nombreuses années.

Il est devenu évident que les matériaux et les tissus peuvent interagir de nombreuses façons, de sorte que cette coexistence ne peut être compromise. La recherche de biomatériaux capables de fournir les meilleures performances de dispositifs, repose sur l'acquisition de connaissances et de compréhension sur ces interactions. Celles-ci sont généralement examinées dans le contexte général du sujet de la biocompatibilité.

La biocompatibilité est un mot qui est largement utilisé dans la science des biomatériaux, mais il existe encore beaucoup d'incertitude quant à sa signification réelle et aux mécanismes qui sont englobés dans les phénomènes qui constituent collectivement la biocompatibilité.

La biocompatibilité peut être considérée comme la capacité d'un matériau étranger à être accepté et/ou toléré par le corps. Un matériau biocompatible sera accepté par le système immunitaire de l'hôte tandis qu'un matériau non-biocompatible engendrera une réaction inflammatoire importante et sera mal toléré par le corps receveur. C'est donc un des premiers paramètres à rechercher pour le développement d'un biomatériau.

Depuis les biomatériaux sont utilisés dans des situations de plus en plus diverses et complexes, avec des applications impliquant désormais l'ingénierie tissulaire, les capteurs invasifs, les systèmes d'administration de médicaments et de transfection génique, les nanotechnologies à visée médicale et la biotechnologie en général, ainsi que les dispositifs médicaux implantables établis de longue date, cette incertitude sur les mécanismes et les conditions de la biocompatibilité devient un obstacle sérieux au développement de ces nouvelles techniques. Cet examen de la biocompatibilité tente de remédier à certaines de ces incertitudes et propose une théorie unifiée des mécanismes de biocompatibilité [6].

I.2.2. La mouillabilité

Certains auteurs estiment que des surfaces hydrophiles, hautement hydratées et non chargées pourraient constituer un bon choix. Il a été démontré *in vitro* que ces surfaces empêchent de nombreuses espèces bactériennes d'adhérer à des biomatériaux en limitant le contact entre la bactérie et les sites potentiels de placement en surface [12]. La fixation des cellules hôtes, cependant, peut également être affectée négativement par certains traitements de surface.

Bien que de telles stratégies ne puissent pas être utilisées dans la pose d'implants nécessitant une pénétration osseuse (comme les surfaces de fixation dans les implants d'arthroplastie sans ciment), elles peuvent être appropriées pour les surfaces de non fixation (plaques, vis ou clous intramédullaires). De plus, il convient de mentionner que le concept de base favorisant les forces hydrophiles par rapport aux forces hydrophobes pourrait être critiqué à la fois par l'incompréhension bio-physicochimique de ces termes et par la complexité des interactions biologiques autour d'un implant [13-16]. En conséquence, beaucoup plus d'attention a été récemment portée aux technologies de traitement de surface hydrophobes et super hydrophobes et à leurs effets antibactériens répulsifs [17,18].

La relation entre la rugosité, la chimie de surface du biomatériau et la fixation bactérienne est complexe [19]. La fixation bactérienne est facilitée par l'augmentation de la rugosité de la surface à l'échelle microscopique car de plus grandes surfaces (particulièrement irrégulières) fournissent des sites de liaison et une protection (Figure 1.2).

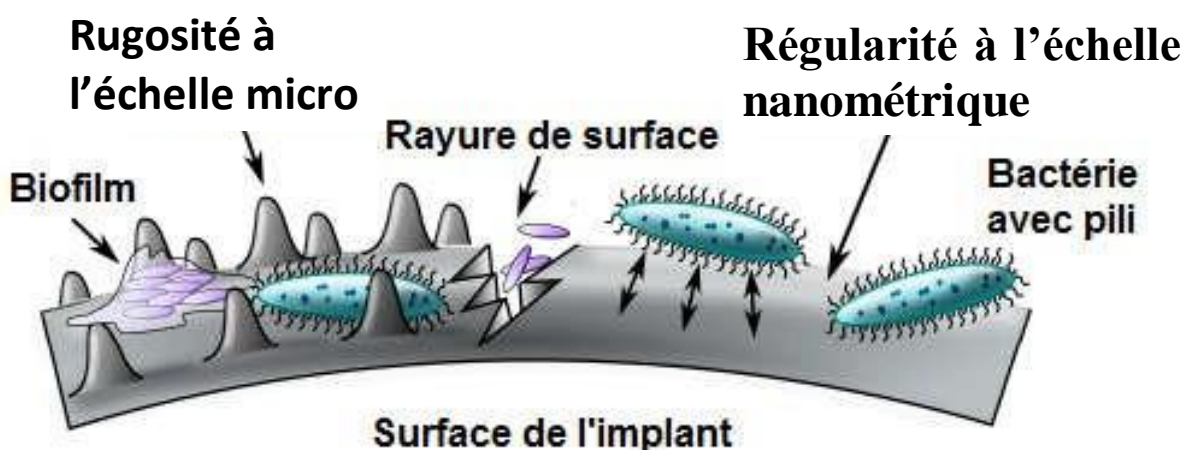


Figure 1.2. Schéma représentant la relation entre la rugosité de surface et l'adhésion bactérienne [19]. Bactérie avec pili signifie « avec appendice ; pili= pluriel de pilus »

I. Revue bibliographique

Une surface plus lisse devrait empêcher la colonisation bactérienne. Un scénario similaire est observé avec des microfissures de surface associées à la corrosion et sujettes aux infections. D'autre part, des matériaux exceptionnellement lisses peuvent augmenter la fixation bactérienne via des forces physiques telles que les interactions de Van Der Waals (rangées doubles) et en fournissant un certain nombre de points de contact moléculaires [20, 21].

Le rôle joué par les caractéristiques topographiques des surfaces micro et nanométriques du substrat dans le contrôle de l'attachement bactérien n'a pas été décrit de manière exhaustive [22] et ce domaine de la nanotechnologie n'est que récemment devenu un domaine de recherche intense [23, 24].

Le rôle important joué par la nano topographie et l'architecture de surface dans l'attachement bactérien et la formation de biofilm a récemment été reconnu [23 - 26]. Il a été démontré que les bactéries ne pourraient pas se fixer efficacement sur des surfaces lisses à l'échelle nanoscopique, car il est actuellement bien établi que les bactéries peuvent coloniser avec succès des surfaces dont la rugosité moyenne (Ra) est de l'ordre de quelques nanomètres seulement ou sous-nanomètres [24].

I.2.3. Anti bio adhésion

L'utilisation d'appareils et d'implants biomédicaux a amélioré la santé de nombreux patients. Malheureusement, des cas d'infections bactériennes ont été constamment constatés, suite aux opérations chirurgicales, et ceci demeure un problème majeur.

Il est opportun de signaler que l'infection bactérienne est due à la formation de biofilms par des pathogènes opportunistes tels que *Staphylococcus aureus* (*S. Aureus*) [27 - 29], et *Escherichia Coli* (*E. Coli*) [30], sur les dispositifs médicaux non chirurgicaux tels que les implants orthopédiques.

Percival *et al.* [31, 32] ont défini un biofilm comme : “cellules microbiennes immobilisées dans une matrice de polymères extracellulaires agissant comme un écosystème indépendant viable, réglementé homéostatique”.

Le développement initial d'un biofilm est décrit par un modèle de liaison cinétique en deux étapes (Figure I.3). La première étape implique l'interaction réversible initiale qui a lieu entre les cellules bactériennes et la surface du matériau, suivie de la deuxième étape où des interactions spécifiques et non spécifiques ont lieu au niveau moléculaire [33, 34]. Les interactions qui se produisent dans la deuxième étape impliquent des protéines qui sont exprimées sur la surface bactérienne et sur des molécules sur les surfaces matérielles. La

I. Revue bibliographique

deuxième étape se déroule lentement et est irréversible une fois qu'un biofilm mature s'est formé.

En dehors de ces deux étapes principales de la maturation du biofilm, O' Toole *et al.* [35] ont proposé que la voie de réponse à « la famine » puisse également être considérée comme faisant partie du développement de biofilm. Cette voie se développe lorsque la source de nutriments s'épuise et que des cellules microbiennes individuelles se détachent de la surface et retournent à leur état planctonique, et commencent à infecter de nouvelles zones de la surface.

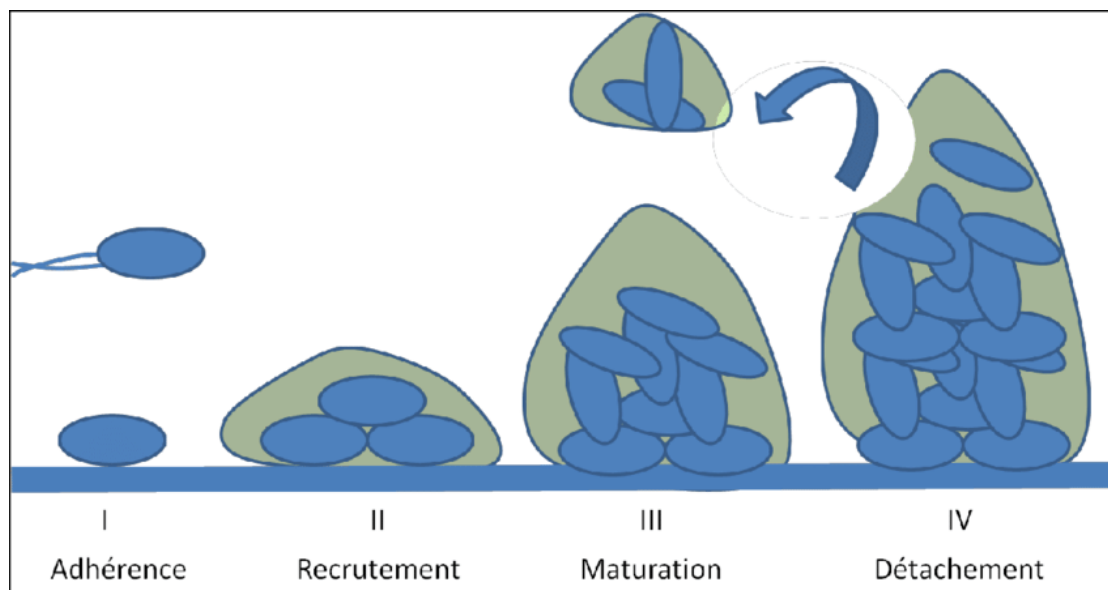


Figure I.3. Les grandes étapes de formation d'un biofilm bactérien [33]

La plupart des recherches récentes ont montré que les bactéries ont une capacité très élevée de générer une résistance contre, presque tous les agents antimicrobiens lorsqu'ils sont présents dans les biofilms. Par conséquent, la meilleure solution possible, pour surmonter la nature protectrice de biofilms, est de développer des surfaces qui peuvent résister ou réduire la fixation initiale des micro-organismes ; ce qui empêche la formation ultérieure d'un biofilm.

Pour ces raisons, le contrôle de la fixation bactérienne sur les surfaces des matériaux est une bataille de longue date pour la science. Plusieurs approches ont été développées pour limiter la colonisation des microbes sur les surfaces, mais la plupart d'entre elles se sont concentrées sur l'utilisation de méthodes chimiques pour le contrôle bactérien, ce qui a conduit au problème nouveau et croissant de la résistance bactérienne à ces agents. Empêcher l'adhésion bactérienne de se produire en modifiant la topographie de surface des substrats a été identifiée comme une approche qui peut fournir des stratégies alternatives, intéressantes pour contrôler la formation de biofilm.

I. Revue bibliographique

Dans un effort pour combattre l'infection bactérienne associée à l'implant, une concentration d'efforts, a été mise sur le développement des surfaces antibactériennes [36 - 47]. Typiquement, les surfaces auto nettoyantes ont généralement des propriétés particulières en ce qui concerne leur mouillabilité, à savoir la super hydrophobicité, ce qui facilite l'élimination des contaminants. A ce titre, plusieurs surfaces naturelles qui ont cette propriété, ont été découvertes [48 – 50, 101], et beaucoup d'autres ont été fabriqués artificiellement [52 - 54]. Des surfaces qui empêchent l'adhérence et la fixation des micro- organismes, sont appelés « les surfaces anti bio-salissures», ou souvent simplement « les surfaces anti salissures » qui peuvent réussir dans certaines applications à court et à long terme. La modification de surface qui combine en synergie plusieurs lignes complémentaires de la défense peut fournir la solution la plus efficace et durable.

Il est important de noter que le niveau des propriétés antiadhésives doit respecter l'objectif d'un type particulier de surface d'implant orthopédique (c'est-à-dire si les surfaces sont destinées à une arthroplastie totale de l'articulation, à une fixation interne ou à des fixateurs externes). Spécifiquement, une couche antiadhésive forte ne peut pas être utilisée pour recouvrir les surfaces de fixation de l'arthroplastie totale, car elle pourrait également empêcher l'ostéointégration de l'hôte et conduire à une défaillance mécanique précoce. La solution réside dans une technologie de revêtement qui conserve les interactions requises entre la cellule hôte et inhibe sélectivement l'adhésion bactérienne [55].

I.2.4. Bio activité (ostéointégration)

La bio activité peut être définie comme la propriété d'engendrer des réponses biologiques spécifiques à l'interface implant/tissu receveur, résultant de la formation de liaisons entre les tissus et le matériau [56]. La bio activité s'oppose à la bio-inertie mais différents degrés de bioactivité peuvent être rencontrés suivant les matériaux en fonction de la vitesse, des mécanismes et de la force de liaison avec les tissus et de l'épaisseur de la couche interfaciale implant/tissu. Dans le cas des substituts osseux, la bio activité est généralement désignée en termes d'ostéointégration qui est régulièrement définie comme la capacité d'un matériau à adhérer à la surface de l'os hôte sans couche de tissu fibreux [57]. L'ostéointégration est donc intimement liée à la qualité des liaisons que le tissu osseux crée avec le matériau.

In vivo, cette intégration se déroule en plusieurs étapes et implique notamment l'adhésion des cellules osseuses, en particulier les ostéoblastes, à la surface du matériau implanté [58]. Ainsi, il y a, en premier lieu, adsorption de molécules biologiques issues des fluides

I. Revue bibliographique

environnants et des sécrétions cellulaires à la surface du substitut. Ces molécules sont principalement des protéines que l'on retrouve dans la matrice extracellulaire comme, entre autres, la fibronectine, la vitronectine, l'ostéopontine ou bien le collagène.

Ensuite, les cellules interagissent et forment des liaisons avec ces protéines via des récepteurs ; les intégrines telles que la $\alpha_v\beta_3$ et la $\alpha_v\beta_5$, (la fibronectine, la vitronectine et les laminines sont des intégrines. Les intégrines font partie de la famille nombreuse des protéines homologues) et situés sur leur membrane cellulaire (Figure I.4). Enfin, une fois adhérentes, les cellules établissent des connections entre elles pour communiquer (échanges ioniques ou de signaux) via des tunnels les reliant (« gap junction ») et des cadhérines. Elles synthétisent ensuite leurs propres protéines collagéniques et non-collagéniques de la matrice extracellulaire afin de créer un environnement favorable pour proliférer, se différencier et pour former une interface entre le matériau étranger et les tissus de l'hôte. La force de liaison à cette interface caractérise l'ostéointégration. Si les liaisons implant/tissu ne sont pas bonnes (faible ou nonostéointégration), le matériau subira une encapsulation fibreuse, c'est-à-dire qu'une couche de tissus collagéniques se formera de manière excessive par les fibroblastes en surface du matériau [59 - 61].

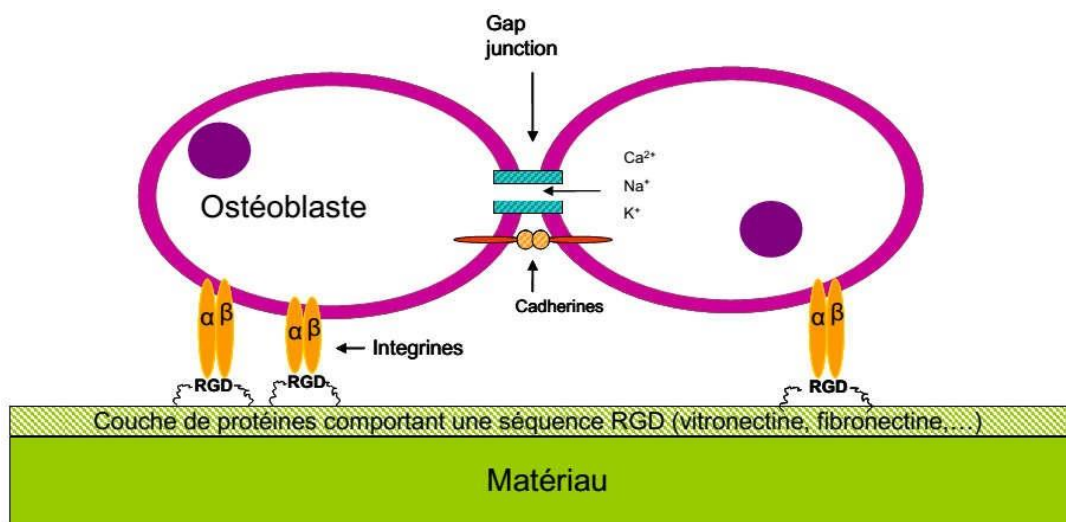


Figure I.4. Mécanisme d'adhésion et de communication des cellules ostéogéniques sur un biomatériau [62].

RGD signifie le tri peptide (Arginine –Glycine- acide Aspartique).

Les cadhérines sont des protéines d'adhésion cellulaire dépendantes du calcium.

I. Revue bibliographique

L'encapsulation fibreuse se produit généralement lorsqu'il existe une interface très faiblement stable mécaniquement, elle est donc à éviter au maximum. Ainsi, il est important de prendre en compte certaines caractéristiques physico-chimiques de la surface du biomatériau puisqu'elles peuvent potentiellement influencer l'adhésion cellulaire et l'ostéointégration. Parmi ces caractéristiques physico-chimiques, on peut citer la chimie de surface (composition, charge, caractère hydrophile/hydrophobe, énergie de surface), sa structure (topographie, cristallinité) ou les contraintes mécaniques qui s'y appliquent.

I.2.5. Alliages métalliques et biocompatibilité

L'utilisation des biomatériaux métalliques est très répandue en chirurgie orthopédique. De nombreux implants osseux sont métalliques en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques (solidité, haut module élastique, ductilité, résistance à la fatigue, à la torsion,...), ce qui les rend notamment aptes à servir de support pour certaines parties du corps (pieds, colonne vertébrale...). De même qu'ils composent de nombreuses prothèses telles que, la prothèse totale de hanche, du genou et des systèmes de fixation et d'ostéosynthèses (vis, plaques, agrafes,...) ou encore des dispositifs d'arthrodèse^{1*}.

Les alliages métalliques les plus rencontrés pour ce type d'applications sont les métaux purs (Ta, Ti), l'acier inoxydable, les alliages de titane et les alliages (Co-Cr) en raison de leur biocompatibilité.

La biocompatibilité des alliages dentaires est principalement liée à leur comportement à la corrosion, en effet la salive induit plusieurs formes de corrosion (galvanique, par piqûres...) Lorsque la résistance à la corrosion de l'alliage est faible, la quantité élevée d'éléments sera libérée dans l'organisme et le risque de réactions indésirables dans les tissus de la bouche peut être augmenté. Ces réactions indésirables comprennent les goûts désagréables, irritation, allergie ou autre réaction.

Selon certaines études, la résistance à la fatigue et la biocompatibilité des implants métalliques sont directement influencées par la résistance à la corrosion de l'alliage [63].

L'introduction de différents éléments d'alliage pour modifier une ou plusieurs propriétés a été considérée comme une solution alternative appropriée pour le développement de nouveaux alliages métalliques. En même temps, certaines difficultés liées à la toxicité et les propriétés allergéniques des alliages peuvent être évitées [63].

^{1*} *arthrodèse* : une intervention chirurgicale destinée à bloquer une articulation lésée par l'obtention d'une fusion osseuse (en général de l'extrémité des os) dans le but de corriger une déformation ou d'obtenir l'indolence

I. Revue bibliographique

L'acier inoxydable AISI 316L est le plus largement utilisé dans les applications cliniques. Il contient 0,03% en poids de C, 17 à 20% en poids de Cr, 12 à 14% en poids de Ni, 2-3% en poids de Mo et de petites quantités d'azote, de manganèse, de phosphore, de silicium et le soufre [64].

Le Cr est un élément essentiel du point de vue de la résistance à la corrosion et donne à l'alliage une résistance à la corrosion intrinsèque. Ceci est lié à la capacité de ce métal à développer une couche d'oxyde de chrome passive (Cr_2O_3) [63]. Historiquement, la cause la plus importante d'allergie au chrome a été détectée lors de l'exposition professionnelle au ciment. Le chrome VI (Cr^{6+}) est l'allergène le plus fréquent et l'un des principaux allergènes chez l'homme. Il est responsable de la dermatite de contact causée par les chaussures [65].

L'acier inoxydable est également utilisé dans les dispositifs temporaires traumatologiques tels que des plaques de rupture, vis et clous de la hanche entre autres, en raison de leur coût relativement faible, disponibilité et facilité de traitement. Leur utilisation en chirurgie orthopédique (prothèse d'articulation) est limitée à cause de sa résistance à l'usure faible (taux d'usure faible et donc quantité de débris (particules) d'usure élevée ; ce qui conduit à un relâchement rapide), c'est pourquoi les couples métal-métal dans les articulations comme la hanche (tête fémoral et cotyle) ont été rejetées et remplacées par métal-céramique ou métal - polymère. Ceci est l'une des principales raisons pour lesquelles d'autres alliages métalliques tels que les alliages à base de Ti et à base de Cr-Co ont été introduits dans les prothèses de la hanche [64].

Pour les prothèses partielles fixes en alliage de Cr-Co, la composition contient habituellement environ 53% à 65% du Co et environ 27% à 32% du Cr. Les alliages de fonderie de type chrome sont plus légers que leurs équivalents en alliage d'or et ils sont particulièrement utilisés pour la construction de grands et encombrants dispositifs amovibles maxillaires [63].

La sensibilisation au cobalt (allergie) se produit principalement en raison de sa présence dans les objets qui contiennent également le chrome et le nickel. Elle est souvent associée aux allergies à d'autres métaux. Dans de nombreux cas, la sensibilisation est due à l'utilisation de bijoux de fantaisie. Détergents et produits cosmétiques peuvent également contenir du cobalt [65].

I. Revue bibliographique

La résistance à la corrosion de l'alliage dentaire Co-Cr-Mo est fonction des niveaux de Cr et Mo. Un bas niveau de ces éléments, diminue considérablement la résistance à la corrosion de l'alliage. Lorsque le contenu de Cr et de Mo augmente, la dureté des alliages pose, il en résulte une réduction de la maniabilité [63].

Venable, Strock et Beach ont proposé « vitallium » comme un matériau biocompatible en 1930 [66, 67]. Le vitallium est un alliage de 65% de cobalt, 30% de chrome, 5% de molybdène et d'autres substances. L'alliage est utilisé en dentisterie et en articulations artificielles, en raison de sa résistance à la corrosion. Le « Vitallium » a été considéré inerte, compatible avec les tissus vivants, et résistants à la corrosion dans les solutions du corps humain [67]. Néanmoins, le taux de succès et la durée de vie de ce matériau étaient très variables et imprévisibles [66].

L'alliage « Vitallium-2000 Plus » est l'un des plus importants biomatériaux métalliques ayant une excellente biocompatibilité car il est exempté d'éléments nickel, vanadium et béryllium qui pourraient causer des problèmes potentiels pour les patients allergiques [68].

Grâce à la formation d'un film mince passive d'oxydes Cr_2O_3 et quelques oxydes de Co et de Mo, l'alliage CoCrMo a une excellente résistance à la corrosion et donc une biocompatibilité acceptable. Les films d'oxydes se forment aussi sur d'autres biomatériaux métalliques ; ils sont capables de résister à des taux de corrosion très élevés [69].

Les métaux d'implant orthopédique peuvent se dégrader par divers phénomènes dans les tissus environnants, notamment la corrosion, l'usure et les processus mécaniquement accélérés tels que la corrosion sous tension, la fatigue par corrosion et la tribo-corrosion. Les ions métalliques et les débris d'usure, concentrés à l'interface implant/tissus, peuvent migrer à travers le tissu. Bien que l'alliage CoCrMo a une excellente résistance à la corrosion, une libération d'ions métalliques dans les fluides corporels (sérum, urine...etc.) est à craindre [69]

Des travaux [69] ont été faits afin de caractériser les films d'oxydes formés en surface sur l'alliage CoCrMo au cours de l'immersion dans différents milieux biologiques, solution de Hank, milieu de culture cellulaire et d'incubation avec des cellules cultivées. Le Co a été dissous au cours de l'immersion dans les solutions, et après sa dissolution, le film d'oxyde se composait d'oxyde de chrome et contenait une petite quantité d'oxyde de molybdène.

I. Revue bibliographique

Bien qu'ils soient approuvés et commercialisés, les métaux souffrent de certaines limitations. Ils sont permanents, c'est-à-dire qu'ils ne permettent pas la repousse osseuse par résorption progressive, ce qui nécessite une implantation définitive ou une seconde opération chirurgicale pour les retirer. De plus, leurs propriétés mécaniques surpassent parfois celles de l'os et impliquent une mauvaise ostéointégration (stress shielding). Ils peuvent également engendrer des complications immunitaires ou inflammatoires en raison des phénomènes de biocorrosion qu'ils subissent.

En effet, bien qu'ils soient biocompatibles et supposés inoxydables, une corrosion inévitable s'installe sur le long terme et peut être amplifiée par les fluides biologiques (enzymes, protéines,...). La libération d'ions métalliques potentiellement toxiques ou de débris de corrosion qui en résulte peut entraver la biocompatibilité de ces alliages, engendrer des réponses inflammatoires importantes, voire inhiber certains facteurs impliqués dans l'ostéof ormation ou stimuler la perte et la résorption osseuse [70]. Enfin, un des inconvénients limitant l'utilisation des métaux en tant que biomatériaux réside dans leur bio inertie intrinsèque : aucun des métaux cités précédemment ne présente de propriétés bioactives sous forme native, ce qui limite les interactions biologiques, la fixation cellulaire et donc leur pérennité dans le site d'implantation.

De nombreux efforts de recherches ont été menés afin d'aboutir à l'amélioration de la bioactivité et de l'ostéointégration de ces matériaux. Cela a pu être possible grâce à la mise en place de nouvelles méthodes d'élaboration ainsi que des techniques de modification de surface.

Une approche de prévention et/ou de réduction des rejets des ions métalliques potentiellement dangereux des matériaux d'implants orthopédiques consiste à recouvrir les surfaces de ces matériaux.

I. Revue bibliographique

I.3. Les biomatériaux en couches minces

I.3.1. Modifications de surface de l'implant

Modifier la surface des matériaux pour améliorer leur biocompatibilité est devenu un axe de développement scientifique et technologique. Pour preuve, au cours des 20 dernières années, la morphologie de surface des matériaux implantés en forme et en volume a subi des changements fondamentaux, qui sont utilisés pour corriger le même obstacle ou la même fonction [70].

Plusieurs forums scientifiques récents ont recommandé aux chercheurs de se concentrer sur le développement de surfaces antibactériennes efficaces empêchant l'adhésion, la colonisation et la prolifération bactériennes dans les tissus environnants [71].

Les ingénieurs pensent pouvoir traiter les surfaces de biomatériaux de cette manière, ce qui évitera l'étape critique de la formation de biofilm bactérien. En conséquence, une telle stratégie pourrait potentiellement cibler les infections liées à la contamination péri opératoire des surfaces prothétiques [72].

I.4. Les différentes classes de revêtements biocompatibles en couches minces

Dans ce paragraphe nous ne considérons que les revêtements à base de titane. Cette classe occupe une position privilégiée de par la diversité et le nombre des alliages qui la composent. De même que les alliages à base de Ti trouvent leurs applications dans de nombreux domaines de la science des matériaux, tels que les outils (de travail à froid, à chaud, rapide...), l'énergie renouvelable, la catalyse...etc.

Les revêtements à base de titane

I.4.1. Les revêtements monocouches

a) Morphologie des monocouches

La plupart des dépôts élaborés par voie PVD, exemple du TiN, sont connus pour développer une structure colonnaire et pour être très texturés. Autrement dit, pendant leur élaboration, les atomes qui les constituent s'empilent de manière à constituer un réseau cristallin orienté dans une direction donnée de l'espace. La texture $\langle 111 \rangle$ des dépôts de TiN est la plus souvent rencontrée [73, 74], mais l'orientation dans les directions préférentielles $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ est également rapportée [75, 76]. En outre, la texture est fortement influencée par les conditions de dépôts (procédé d'élaboration, température, pression des gaz, tension de polarisation) [76, 77].

La cause de la formation d'une orientation privilégiée (type de texture) rencontrée est restée inexplicite jusqu'aux travaux de Pelleg *et al.* [78] qui ont interprété l'orientation cristallographique des revêtements PVD sur la base d'une compétition entre énergie de surface et contraintes résiduelles. En effet, il est bien connu que dans les processus de germination-croissance d'un cristal, quel qu'il soit, l'énergie de surface joue un rôle primordial. Le matériau en formation s'oriente systématiquement pour chercher à minimiser son énergie de surface, donc dans la direction de ses plans cristallins les plus denses. Par ailleurs TiN est un matériau qui cristallise dans le système cubique à faces centrées type NaCl. Les plans les plus denses sont donc les plans $\{100\}$ et les deux dépôts devraient donc s'orienter principalement dans la direction $\langle 100 \rangle$. Comment alors expliquer la texture $\langle 111 \rangle$ que développent si souvent les dépôts PVD ?

Pelleg *et al.* ont expliqué ce phénomène par une contribution, sur l'orientation, des contraintes internes au sein du dépôt. En effet, comme explicité ultérieurement dans un

I. Revue bibliographique

paragraphe spécifiquement dédié aux contraintes internes, les dépôts PVD sont soumis, dans la plupart des cas, à de fortes contraintes en compression de plusieurs GPa. Toujours d'après Pelleg *et al.* [78] les plans soumis à une contrainte minimale sont les plans {111}. Dès lors ces auteurs concluent que si les contraintes internes sont trop importantes, ce sont elles qui contrôlent l'organisation cristalline du dépôt en croissance et celui-ci s'orientera dans la direction <111>. Dans le cas contraire, c'est l'énergie de surface qui la gouverne et le dépôt adopte alors une texture <100>. Sur la base de ce concept, les textures <111>, souvent rencontrées dans la littérature, traduisent la présence de contraintes résiduelles fortes au sein des dépôts [78].

b) *Propriétés mécaniques et tribologiques de monocouches*

Les revêtements de nitrures de métaux de transition (Ti, Cr, V, Nb...) élaborés par PVD sont renommés pour augmenter la durée de vie des outils de coupe et ont donc naturellement connu un rapide essor industriel. Leurs propriétés tribologiques ont fait l'objet de nombreuses études. Les références citées dans ce paragraphe sont par conséquent loin d'être exhaustives.

• *Dureté*

La première raison, du développement des dépôts à base de nitrures, est le durcissement superficiel engendré par cette couche mince. Les auteurs s'accordent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 25 GPa pour TiN [73 ; 79 - 81]. Directement reliée à la morphologie du dépôt, la dureté varie avec les conditions d'élaboration.

• *Résistance à l'usure*

Suivant le type d'usure étudié, différents protocoles sont évoqués pour caractériser la résistance des revêtements. Le test "*pion sur plan*" consiste à faire tourner, sous une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue. Le "*fretting*" et le "*frottement alternatif*" sont deux tests moins agressifs qui permettent d'étudier la réponse d'un échantillon à un frottement linéaire alternatif. Le "*fretting*" présente cependant la particularité de n'étudier qu'une surface très faible de la pièce (typiquement quelques centaines de μm^2). Cette dernière technique est donc aussi qualifiée de système "*d'usure par petits débattements*". Enfin, il est commun de rencontrer l'essai de "*scratch test*" qui consiste à rayer la pièce à l'aide d'une pointe en diamant sous une charge croissante et à déterminer les charges nécessaires pour lesquelles apparaissent les premières fissures puis l'écaillage du revêtement. Dans tous les cas, l'usure est quantifiée par la quantité de matière usée rapporté à la charge appliquée et à la distance parcourue ($\text{mm}^3/\text{N.m}$) : *c'est le taux d'usure*. Ces tests caractérisent donc la durée de vie des matériaux. Ils permettent également, par l'étude de

I. Revue bibliographique

l'empreinte laissée dans l'échantillon, de déterminer le mécanisme d'usure.

Les résultats obtenus par le premier test montrent que TiN permet d'améliorer la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur trois à quatre par rapport au substrat seul [73]. Cependant, la présence de contraintes compressives au voisinage de l'interface substrat/revêtement conduit souvent à une mauvaise adhérence du dépôt [73 ; 82 - 84], qui peut être significativement amélioré en intercalant une couche de titane métallique entre le substrat et TiN [82]. En outre, cette sous-couche métallique permet d'améliorer la tenue à la corrosion [85, 86].

Plus récemment, Fouvry et Kapsa [87] ainsi que Wu *et al.* [88], dans le cas du fretting, ont suivi l'évolution du volume de matériau usé avec l'énergie dissipée dans le contact par frottement pour quantifier la résistance à l'usure des dépôts. Ils ont ainsi pu constater que cette méthode est plus discriminante que le simple calcul du taux d'usure et conduit à une moindre dispersion.

• Coefficient de frottement

Les revêtements de TiN sont également bien connus pour leur oxydation rapide dès que la température dépasse 500°C [79, 89, 90]. Pour une hygrométrie particulière, l'oxyde de titane TiO₂ formé agit comme un lubrifiant qui réduit le coefficient de frottement [82, 88, 89, 91]. C'est le phénomène *d'autolubrification*.

Ainsi, à partir d'une distance d'usure critique au cours des tests tribologiques en présence d'oxygène, une chute violente du coefficient de frottement est observée comme en témoigne la [figure I.5](#).

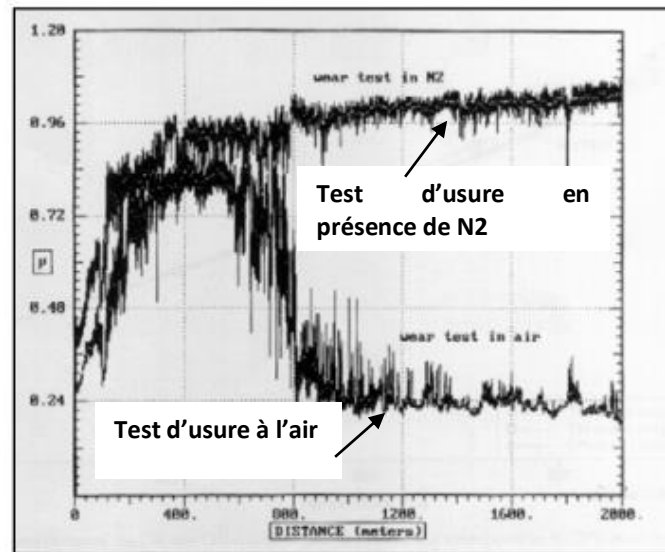


Figure I.5. Mesure du coefficient de frottement de TiN dans l'air et dans N_2 pour une vitesse de frottement de 20 cm/s, sous une charge de 2,5 N [90].

La même expérience réalisée en milieu non oxydant (N_2) montre, par contre, un coefficient constant. L'autolubrification trouve son explication dans le fait qu'en présence d'oxygène, sous l'effet de l'augmentation de la température au cours du frottement, TiN s'oxyde en TiO_2 moins résistant à l'abrasion, qui est progressivement usé. Les débris formés restent dans la rayure [82] et agissent comme un lubrifiant qui limite le contact entre la bille et le plan et réduit donc le coefficient de frottement. Cependant, expérimentalement, cette chute n'est observée que pour des taux d'humidité suffisamment élevés (50% d'après Wu *et al.* [88]), permettant la formation d'oxyde de titane hydraté, alors que pour une humidité moindre l'oxydation superficielle agit plutôt comme un abrasif [88,92]. En outre, l'autolubrification n'apparaît que dans des conditions d'usure suffisamment douces, permettant de régénérer continuellement l'oxyde formé. Elle est ainsi surtout évoquée dans le cas de l'usure par fretting.

c) Tenue à la corrosion

Un des inconvénients des dépôts PVD vis à vis de la corrosion est leur structure, le plus souvent de type colonnaire ; ce qui entraîne la présence de nombreux pores débouchant en surface. Afin d'en minimiser le nombre, il est indispensable que le substrat soit peu rugueux car la densité de pores augmente avec la rugosité initiale R_a du substrat [93].

Ces pores s'accompagnent, en général, d'un comportement électrochimique déplorable.

I. Revue bibliographique

La Figure I.6 montre l'évolution du nombre de pores d'une surface revêtue par TiN en fonction de la rugosité du substrat et de l'épaisseur du revêtement [93]. Il est clair que le développement de pores est proportionnel au paramètre de rugosité quelle que soit l'épaisseur de la couche TiN.

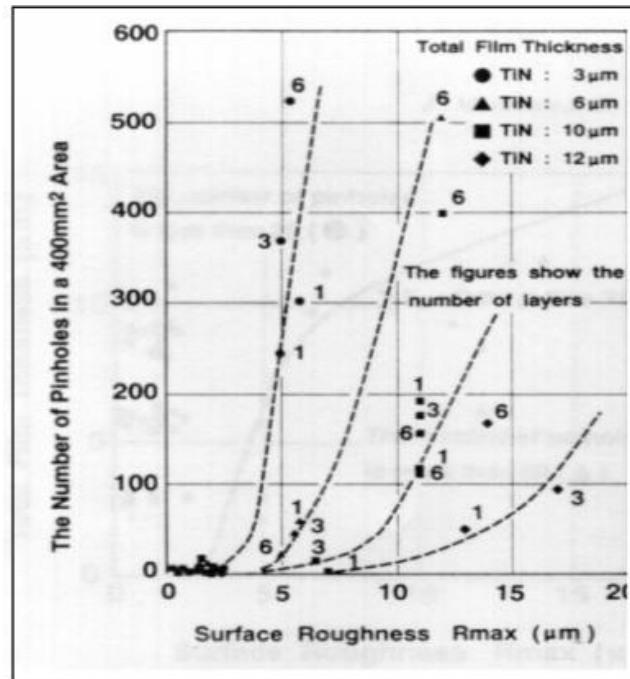


Figure I.6. Evolution du nombre de pores d'une surface revêtue par TiN en fonction de la rugosité du substrat et de l'épaisseur du revêtement [93]

Creus [94] a montré que le potentiel à l'abandon intrinsèque de TiN déposé sur verre est de 60 mV/ECS dans NaCl à 3% après une heure d'immersion. C'est un potentiel assez élevé comparativement à celui des métaux classiques, notamment de l'acier. Lorsque TiN est déposé sur l'acier, le substrat moins noble se comporte donc comme une anode et souffre du couplage galvanique généré. Une rupture du revêtement ou un pore débouchant conduit donc à une corrosion localisée du substrat au niveau des défauts du dépôt en laissant le revêtement intact. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la surface du métal mis à nu est faible. Une limite couramment admise en corrosion pour caractériser l'efficacité de la protection de l'acier par un revêtement est un courant de corrosion de $1 \mu A/cm^2$.

Jehn [85] a montré dans HCl à 0,8M et pour une nuance d'acier SS41 revêtu par TiN, que cette limite est atteinte à partir d'une épaisseur de 14 μm . Ceci montre le rôle joué par l'épaisseur et donc indirectement par la porosité. En outre, il est possible d'améliorer la tenue à la corrosion uniforme comme localisée en ajoutant une couche de titane pur entre le substrat et TiN [85, 86] ou une couche de nickel déposé par voie chimique [86, 95, 96].

I.4.2. Les revêtements multicouches

Depuis une dizaine d'années, différents systèmes stratifiés élaborés par PVD (TiN/CrN, TiN/NbN, TiN/AlN, TiN/TaN, TiN/VN) sont apparus dans la littérature. Ces revêtements sont composés de couches successives de deux matériaux, par exemple de TiN et CrN. La période λ est définie comme étant l'épaisseur d'une séquence TiN/CrN (figure I.7). Plus récemment, une nouvelle génération de tels revêtements, nommés « *super réseaux* » a vu le jour. Ces dépôts sont caractérisés par des périodes qui peuvent être inférieures à une dizaine de nanomètres et présentent des propriétés améliorées.

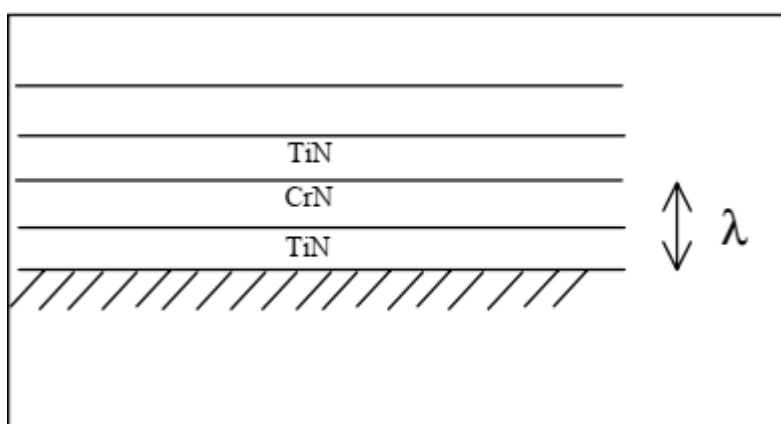


Figure I.7. Représentation schématique d'un revêtement multicouche.

d) Morphologie des super réseaux

Les super réseaux TiN/CrN ont le plus souvent une structure colonnaire orientée dans la direction $\langle 111 \rangle$ [73, 82, 97]. Nordin *et al.* [98] ont pu constater une influence de l'épaisseur des couches constituant le super réseau TiN/CrN sur la texture du dépôt. Ainsi, pour des strates suffisamment fines, une texture (200) est systématiquement observée.

e) Propriétés mécaniques et tribologiques des multicouches

• Dureté

Dans la majorité des articles, quel que soit le système considéré, les revêtements multicouches se distinguent par une dureté bien supérieure à celle de chacun des matériaux qui les constituent. A titre d'exemple, pour un super réseau TiN/NbN de période 10 nm, Musil fait état d'une dureté de 50 GPa, très supérieure à celle de TiN (25 GPa) ou NbN (14GPa).

I. Revue bibliographique

• Résistance à l'usure et coefficient de frottement.

Comme pour la dureté, la tenue à l'usure d'un super réseau est toujours supérieure à celle des dépôts monocouches correspondants. Si, dans un test d'usure, on appelle *vitesse d'usure* le volume de matière usé rapporté à la charge appliquée et à la distance parcourue, celle-ci est estimée par la loi d'Archard :

$$V = \frac{k}{H} \quad (1)$$

k étant une constante appelée coefficient d'usure et H la dureté du matériau testé. Donc plus la dureté d'un matériau est importante et plus sa vitesse d'usure sera faible. Ainsi, comme la dureté maximale d'un super réseau est en général obtenue pour une période de l'ordre de 10nm, elle conduira donc aussi, a priori, à une tenue à l'usure optimisée.

Des tests tribologiques effectués sur TiN/CrN montrent que la vitesse d'usure par abrasion du super réseau est améliorée d'un facteur supérieur à 40 par rapport à celle de TiN seul [73, 82, 90]. Ainsi, de $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ [82] pour TiN seul, la vitesse d'usure chute à $0,16 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ [82] pour un superréseau TiN/CrN d'épaisseur équivalente.

D'autre part, le coefficient de frottement de TiN/CrN est bien plus faible que celui des monocouches. La figure I.8 traduit ce phénomène et souligne encore une fois le rôle joué par la période.

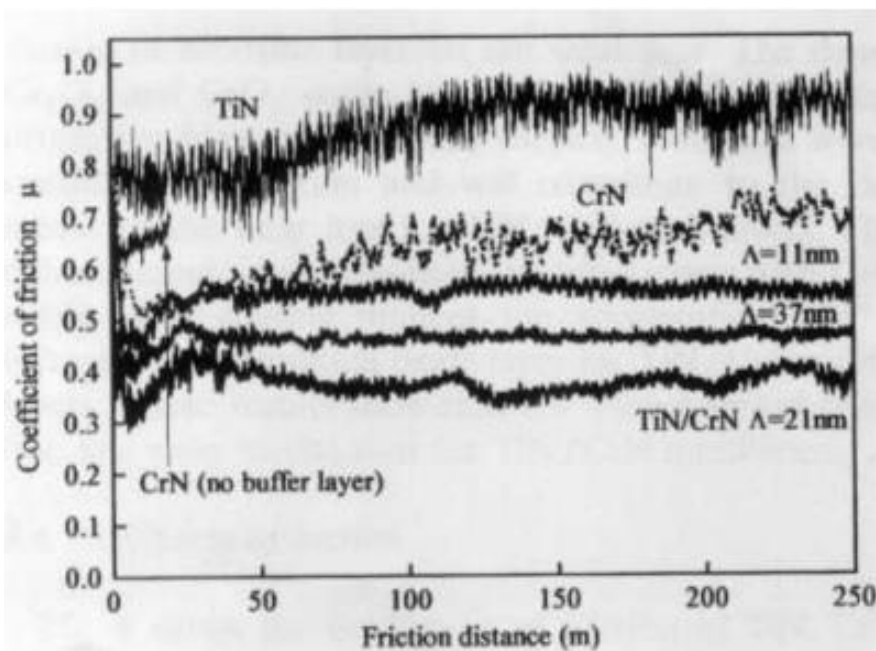


Figure I.8. Evolution du coefficient de frottement au cours de l'abrasion de différents revêtements [82]

I. Revue bibliographique

Plusieurs explications ont été données pour expliquer la résistance à l'usure élevée (améliorée) des super réseaux. Zhou *et al.* [82] s'appuient sur la formation d'un tribo-film constitué de CrO_3 et Cr_2O_3 limitant l'usure. Luo *et al.* [99] expliquent la résistance accrue de dépôts TiN/TiAlN par une meilleure résistance à la fissuration. La structure stratifiée limiterait la propagation de fissures par décohésion des couches successives aux interfaces et augmenterait ainsi la résistance du dépôt.

Des explications fondées sur une réduction de l'usure adhésive [100] ou sur une influence de la couche externe de ce type de dépôts [101] sont rencontrées dans la littérature. Wiklund *et al.* [102] ont montré que les revêtements multicouches résistent mieux aux sollicitations en flexion que les revêtements monocouches correspondants. Cet effet est d'autant plus marqué que la période est faible.

Ce comportement serait à mettre au crédit de la différence entre les modules d'élasticité des différentes couches. Ainsi, si les manifestations d'un "effet multicouche" sur l'usure sont nombreuses, les explications de cette amélioration sont néanmoins assez rares.

f) Tenue à la corrosion de multicouches

Comme nous l'avons vu, un dépôt de nitrure de titane élaboré par voie PVD possède d'excellentes propriétés tribologiques. Cependant, à cause de sa porosité élevée, ce revêtement atteste d'une tenue à la corrosion trop faible pour pouvoir être utilisé en milieu agressif. L'emploi d'un revêtement multicouche améliore les propriétés anticorrosion car sa structure limite la formation de pores débouchant sur le substrat et donc isole mieux le métal de l'environnement extérieur [103, 104]. En outre, Nordin *et al.* [105] ont observé que pour un superréseau TiN/CrN immergé dans l'acide sulfurique à 0,1 M, la vitesse de corrosion est limitée par la dissolution de CrN et qu'elle diminue lorsque le nombre de couches augmente. Pour une épaisseur de revêtement donnée, la tenue à la corrosion serait ainsi optimisée en augmentant le nombre d'interfaces.

I.4.3. Les revêtements nanocomposites

Dans un matériau polycristallin la limite de rupture augmente quand la taille des grains diminue (loi de Hall-Petch). Cependant, si le diamètre des grains franchit une valeur critique trop faible, cette notion n'est plus vérifiée. En effet, si la taille des grains devient très petite (tend vers un amorphisme), le volume des joints de grains n'est plus négligeable et contient alors un nombre d'atomes du même ordre de grandeur que les grains eux-mêmes. Les phénomènes physiques qui se déroulent dans l'espace intergranulaire deviennent

I. Revue bibliographique

prédominants et régissent (contrôlent) le comportement tribologique macroscopique de la pièce [106].

Ainsi, si la taille des grains est inférieure à une valeur critique, la limite de rupture diminue par un phénomène de glissement des grains les uns par rapport aux autres. C'est ce concept qui a conduit à l'élaboration de nanocomposites par dispersion d'une phase cristalline nanométrique dans une matrice amorphe. Ces dépôts sont obtenus avec des composés présentant une faible miscibilité à l'état solide [107], comme, par exemple, en utilisant deux composés de nature hétérogène, l'un à caractère métallique et l'autre covalent. C'est le cas par exemple du système TiN-BN [100, 105] et celui de TiN/Si₃N₄ ou TiN/SiN_x [107 - 110]. Cependant il faut noter que ces derniers sont le plus souvent élaborés par CVD plutôt que par PVD.

a) Microstructure

La détermination de la cristallinité des revêtements est un facteur clé des dépôts nanocomposites dans le système Ti-B-N obtenus généralement par pulvérisation cathodique magnétron. Ainsi, il apparaît que si le dépôt est élaboré à partir d'une cible de TiB₂, le revêtement est plutôt amorphe ou faiblement cristallisé [103, 112 - 114], tandis qu'avec deux cibles distinctes de Ti et de BN ou de B (co-sputtering), le revêtement présente un caractère plus cristallin (plus de cristallinité) [105, 115, 116].

b) Propriétés mécaniques et tribologiques

• Dureté

Les différents Nanocomposites trouvés dans la littérature sont en général des revêtements super durs ($H > 40$ GPa). Ainsi, il est fait état pour le dépôt nc-TiN/BN (nc= nanocristaux) dans une matrice amorphe de BN) le plus souvent d'une dureté de 50 ± 15 GPa [100, 102, 103, 115]. Cependant, lorsque le revêtement est élaboré à partir de TiB₂, la dureté peut être inférieure à 30 GPa [112,117]. Une équipe allemande a récemment publié des valeurs de dureté de l'ordre de celle du diamant (100 GPa) [108, 110, 118]. Ces revêtements sont composés de TiN/Si₃N₄ ou TiN/SiN_x élaborés par CVD dont le durcissement ne se maintient cependant pas dans le temps.

• Tenue à l'usure et coefficient de frottement

Les revêtements élaborés à partir du système Ti-B-N ont une charge critique L_{c2} , déterminée par *scratch test* et représentant la charge maximale que supporte le revêtement

I. Revue bibliographique

avant écaillage, variant entre 30 et 50 N [103, 112, 114] suivant les conditions expérimentales de dépôt.

Wiedemann *et al.* [117] ont cependant mesuré une charge critique beaucoup plus faible, systématiquement inférieure à 20 N. Si le débit d'azote lors de l'élaboration augmente, la charge critique Lc_2 augmente également mais la charge Lc_1 , représentative de l'apparition des premières fissures dans le revêtement, reste inchangée [103].

La tenue à l'usure de ce type de revêtement par rapport au substrat nu (seul) peut être améliorée d'un facteur de 200 [114] et l'amélioration de la résistance dépend de la dureté de la matrice. D'après les travaux de Axen et Jacobson [119] une dispersion de 30% (en volume) de particules dures dans une matrice molle (tendre : dureté faible) entraîne une augmentation de la résistance à l'usure de 130% (par rapport à la matrice nue (seule)) pour une matrice de dureté égale à 38 HV, et de 260 % pour une matrice ayant une dureté de 113 HV.

c) Stabilité thermique

Les revêtements nanocomposites ont pour vocation d'augmenter la durée de vie des outils de coupe notamment pour des applications d'usinage. Les températures au niveau des arêtes de l'outil peuvent atteindre plusieurs centaines de degrés et la stabilité thermique du revêtement est donc une caractéristique fondamentale à déterminer. Quel que soit le matériau considéré, il existe une température critique T_c au delà de laquelle il devient instable et où les grains commencent à grossir. C'est le phénomène de *recristallisation*. Cette croissance des cristallites conduit à la perte du caractère nanocomposite qui s'accompagne d'une baisse des propriétés initiales du revêtement (dureté, résistance à l'usure...). A ce phénomène de recristallisation s'ajoute de surcroît celui des dommages causés par l'oxydation à haute température.

D'après Héau *et al.* [120], la recristallisation de TiN débute vers 476 °C, tandis que pour nc-TiBN, elle est voisine de 926 °C. Cette dernière valeur de température, tout comme l'effet bénéfique du bore, sont confirmés par Mayrhofer et Mitterer [116]. De bonnes propriétés réfractaires sont aussi obtenues pour le bore associé à CrN dans le système Cr-B-N [121]. D'une manière générale, il apparaît que T_c est fortement dépendante de la dimension initiale des cristallites : ainsi, plus elle est petite et plus T_c sera importante [106]. La bonne stabilité thermique des nanocomposites serait due à la multiplication du nombre d'interfaces [116].

I. Revue bibliographique

I.5. Etat de l'art des couches minces à base de titane

De nombreux alliages à base de titane ont été utilisés et testés à la biocompatibilité, à la corrosion et à l'usure. Le tableau I.4 présente quelques résultats obtenus sur des revêtements monocouches et multicouches élaborés par la technique PVD pour des applications biomédicales.

Les abréviations du tableau sont :

e = épaisseur

E = Module d'élasticité E_{corr} = potentiel de corrosion

θ = Angle de contact en degrés (mouillabilité) H = dureté

COF = coefficient de frottement C_p = Commercialement pur

SBF = « Simulated Body Fluide » fluides corporels simulés

BSA = Bovine Serum Albumin

Tableau I.4. Revue des revêtements à base de titane, déposés par pulvérisation cathodique magnétron, pour applications biomédicales

Référence	Matériau		Résultats	Conclusions
	Revêtement	substrat		
Hollstein <i>et al.</i> 1999 [122]	Nb/TiAlN Nb/TiCN 03 Multicouches pour instruments chirurgicaux.	AISI 304	<ul style="list-style-type: none"> $e = 1,6$ à $2,8 \mu\text{m}$ $E_{\text{TiAlN}} : 196$ à 219 GPa ; $E_{\text{TiCN}} : 133$ à 144 GPa 	biocompatibles au sens de leur application aux instruments chirurgicaux, compte tenu de leur bref contact avec le corps humain.
Chien <i>et al.</i> 2008 [123]	TiN & TiAlN pour d'implants	Alliage de Ni	Pulvérisation RF, les surfaces des films TiN et TiAlN étaient lisses, par	Les cellules de fibroblastes cultivées sur des surfaces de revêtement de film de nitrure

I. Revue bibliographique

	dentaires		<p>rapport à la surface non revêtue.</p> <ul style="list-style-type: none"> • $\Theta_{\text{TiN}} = 75 \pm 1^\circ$ • $\Theta_{\text{TiAlN}} = 86 \pm 5^\circ$ 	<p>présentent des motifs polygonaux (après 3 h) et en forme de fuseau (après 24 h) avec un cytosquelette bien développé ainsi qu'un étalement optimal.</p> <p>Aucune différence significative dans la cytotoxicité des films TiN et TiAlN n'a été observée</p>
Subramanian <i>et al.</i> 2010 [124]	Ti _{0,5} Al _{0,5} N Pour bio-implants	316L	<ul style="list-style-type: none"> • $e = 1 \mu\text{m}$; • $H = 29.2 \text{ GPa}$; • $\text{COF} = 0.3$; • $E_{\text{corr}} = -0.215 \text{ V SBF}$ <p>Biocompatibilité : peu de plaquettes sanguines à la surface du film Ti_{0,5}Al_{0,5}N</p>	<p>L'échantillon de film TiAlN a montré une amélioration de l'hémocompatibilité par rapport aux couches TiN, AlN</p> <p>L'amélioration de la résistance à la corrosion a été attribuée à leur microstructure densifiée</p>
Subramanian <i>et al.</i> 2011 [125]	TiN, TiON, TiAlN	Ti	<ul style="list-style-type: none"> • $E_{\text{TiN}} = -0.198 \text{ V}$; • $E_{\text{TiON}} = -0.174 \text{ V}$; • $E_{\text{TiAlN}} = -0.128 \text{ V}$ <p>Les trois matériaux n'ont montré aucune réaction cytotoxique par rapport au Titane en contact avec des cellules de fibroblastes.</p>	<p>Les revêtements TiAlN sur CP-Ti présentait une résistance à la corrosion supérieure à celle du TiON, du TiN et du substrat nu CP-Ti.</p> <p>Des études de cytotoxicité ont révélé que tous ces revêtements avaient réussi le test et pouvaient donc être classés comme matériau non cytotoxique.</p>
Pham <i>et al.</i> 2011 [126]	TiN & Ti/TiN	CoCr	<ul style="list-style-type: none"> • $e = 2 \mu\text{m}$ • $H_{\text{TiN}} = 24 \pm 3 \text{ GPa}$; • $H_{\text{Ti/TiN}} = 25 \pm 3 \text{ GPa}$ • $E_{\text{TiN}} = 323 \pm 22 \text{ GPa}$; • $E_{\text{Ti/TiN}} = 330 \pm 19 \text{ GPa}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Le film Ti/TiN présentait une microstructure colonnaire dense, • De plus, le dépôt des films TiN a amélioré la biocompatibilité du Co-Cr, qui a été évaluée par un test cellulaire in vitro utilisant une lignée cellulaire pré-ostéoblastique.

I. Revue bibliographique

Balasubramanian <i>et al.</i> 2012 [127]	Ti-Si-N (pour application biomédicale)	316L	<ul style="list-style-type: none"> • Microstructure colonnaire • H = 39 GPa • E_{corr} = - 0,118 V dans la solution SBF 	Les revêtements nanocomposites Ti-Si-N présentait une résistance à la corrosion élevée.
Subramanian <i>et al.</i> 2012 [128]	TiN/VN multicouches application bioimplants	316L	<ul style="list-style-type: none"> • Structure colonnaire • e = 150 nm • H = 30 GPa; • COEF = 0.25 • E_{corr} = -0.066 V dans la solution SBF 	<p>Une amélioration significative de la résistance à la corrosion dans l'environnement du corps humain pourrait être obtenue par des revêtements multicouches TiN/VN sur des substrats en acier inoxydable 316L.</p> <p>Les revêtements multicouches TiN/VN ont une meilleure hémocompatibilité que la biocompatibilité TiN, VN monocouche (tests d'hémocompatibilité et d'adhérence bactérienne)</p>
J.A. Ortega-Saenz <i>et al.</i> 2013 [129]	(TiN/CrN) x3, TiN sur PAPVD Revêtement DLC (a-C:H)	CoCr	<p>arthroplastie totale de la hanche</p> <p>Considérant la perte de masse volumétrique totale de la cupule et de la tête ; la tête fémorale recouverte de DLC évaluée par rapport aux cupules en carbone de la cuisse a montré l'usure volumétrique la plus faible.</p>	Le couple tribologique métal-métal s'est avéré plus résistant à l'usure que le couple métal-polyéthylène.

I. Revue bibliographique

<p>Trivedi <i>et al.</i> 2014 [130]</p>	<p>TiSiN (application implant orthopédique)</p>	<p>Ti6Al4V</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Θ : de 25.8° à 58.8° • Adhérence cellulaire à la surface : cellules souches mésenchymateuses de la moelle osseuse de souris • Activité antibactérienne (E. coli) : les échantillons avec %Si >15.%at présentent un fort effet antimicrobien 	<ul style="list-style-type: none"> • Les revêtements déposés à 120 W (18,14 .at% Si) ont montré une excellente adhérence et viabilité cellulaire. • La diminution de l'angle de contact diminue l'hydrophobicité de l'échantillon, aide à la fixation des protéines sur la surface qui favorisent la fixation cellulaire, la prolifération
<p>Khalaf <i>et al.</i> 2015 [131]</p>	<p>TiO₂ (application de matériel prothétique)</p>	<p>CoCr</p>	<ul style="list-style-type: none"> • e = 412.5 nm <p>Réduction de la formation de biofilm de la bactérie <i>Candida albicans</i> pourrait être dû aux propriétés bactéricides des dépôts de TiO₂.</p>	<p>Le revêtement TiO₂ des surfaces des matériaux prothodontiques Co-Cr à l'aide d'un système de pulvérisation magnétron réduit considérablement la formation de biofilm de <i>C. albicans</i> par rapport au substrat Co-Cr non revêtu sans exposition aux rayons UV.</p>
<p>Vishwakarma <i>et al.</i> 2015 [132]</p>	<p>TiN & TiO₂ & TiN/TiO₂ pour les bioimplants</p>	<p>316L</p>	<p>Efficacité antibactérienne :</p> <ul style="list-style-type: none"> • TiN (<i>S.aureus</i>) = 4% • TiO₂ (<i>S.aureus</i>) = 8% • TiN/TiO₂ (<i>S.aureus</i>) = 7% • TiN (<i>E. coli</i>) = 8% 	<ul style="list-style-type: none"> • Les substrats enduits et non enduits présentaient une faible activité antibactérienne, • Les revêtements monocouches TiN, TiO₂ et multicouches TiN/TiO₂ sont de bons candidats pour une meilleure rétention bactérienne avec une nature d'hémocompatibilité supérieure.

I. Revue bibliographique

<p>B. Alemón <i>et al.</i> 2015 [133]</p>	<p>TiAlVCN/CN_x articulations artificielles</p>	<p>CoCrMo</p>	<p>la couche supérieure CN_x a %C = 85%</p> <ul style="list-style-type: none"> • E_{TiAlVCN/CN_x} = 0,197 V • E_{CoCrMo} = -0,78 <p>dans SBF et BSA</p>	<p>Le revêtement multicouche a fourni un coefficient de friction réduit</p> <p>TiAlVCN et a-CN_x offrent une alternative de protection multifonctionnelle au substrat, fournissant à l'alliage biomédical CoCrMo des propriétés mécaniques améliorées et une protection accrue contre la corrosion par piqûres et la tribocorrosion dans les fluides corporels chargés en protéines.</p>
<p>Esguerra-arce <i>et al.</i> 2016 [134]</p>	<p>Ti_{1-x}Al_xN (application orthopédique)</p>	<p>304L</p>	<ul style="list-style-type: none"> • e = 0.7 µm; • R_a : de 17 à 25 nm <p>Biocompatibilité dans le fluide corporel simulé → ostéoconductivité élevée en raison de la précipitation des phosphates de calcium</p>	<p>Aucun effet hémolytique ou toxique n'a été mis en évidence. Tous les revêtements Ti_{1-x}Al_xN présentait une bioactivité dans le SBF, précipitant les groupes calcium et phosphates après 3 et 24 heures, et formant de l'hydroxyapatite et de la monétite après 31 jours.</p>

Conclusion

L'utilisation de biomatériaux a permis de restaurer des fonctions de tissus conjonctifs traumatisés ou dégénérés et ainsi améliorer la qualité de vie de l'homme (et des animaux). On peut parler d'une seconde « activité motrice du corps ou d'une partie du corps ». Dans le passé, les implants étaient conçus avec une connaissance insuffisante de la biomécanique et des risques liés à la dégradation mécanique et chimique. Le développement de nouveaux matériaux, prenant en considération tous les aspects de l'usure, en termes de multifonctionnalités grâce aux traitements de surfaces, ont permis d'allonger la durée de vie en service des prothèses et implants. Des tests *in vivo* montrent de véritables « révolutions » en matière de résistance à la dégradation des biomatériaux.

La recherche bibliographique a montré l'importance que revêtent les biomatériaux métalliques ayant subi des modifications de surfaces et l'implication directe sur les performances biologiques. La composition chimique des biomatériaux, leurs designs et leurs propriétés intrinsèques en sont les bases essentielles pour davantage de perfection et de performance.

Cette partie décrit le contexte dans lequel s'inscrit notre travail de recherche. Il a été démontré que les matériaux élaborés en couches minces avaient beaucoup plus d'avantage que d'inconvénients ; La pulvérisation cathodique est l'une des techniques de PVD les plus couramment utilisées pour la mise en œuvre de revêtements métalliques et céramiques de tous genres, respectueuse de l'environnement et simple d'utilisation. Les alliages à base de titane comptent parmi les matériaux ayant le meilleur rapport qualité/prix. Enfin, l'utilisation des multicouches augmente considérablement la résistance à la corrosion en obstruant les pores et en réduisant la rugosité de la surface.

Plusieurs travaux ont été passés en revue, leurs conclusions montrent une bonne résistance à l'usure et à la corrosion dans des solutions agressives simulant les fluides corporels. Cependant, tous ne s'accordent pas sur les aptitudes biologiques et la relation liant le matériau aux tissus vivants. Une comparaison directe des résultats ne peut être fiable que si elle tient compte aussi bien des paramètres d'élaboration que des conditions expérimentales des tests effectués. Dans l'ensemble, les propriétés intrinsèques des alliages de titane sous forme de revêtements céramiques (nitrure, oxydes...) sont bien établies et peuvent être considérées comme valables pour une utilisation en biomédicale.

Références :

- [1] Williams, D. F. "European society for biomaterials." Definitions in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5. (1986).
- [2] The European Society for Biomaterials 9th European Conference on Biomaterials Chester, UK 9–11th September, 1991 in conjunction with 2nd Consensus Conference on Definitions in Biomaterials 7–8th September, 1991 and IUPAC working party on blood compatibility. *J Mater Sci: Mater Med* 2, 62 (1991).
- [3] Todros, Silvia, Martina Todesco, and Andrea Bagno. "Biomaterials and Their Biomedical Applications: From Replacement to Regeneration." *Processes* 9(11):1949 (2021).
- [4] Patel, Nitesh R., and Piyush P. Gohil. "A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance." *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* 2.4 (2012): 91-101.
- [5] Muster, D., J. L. Vouillot, and J. H. Dubruille. "Biomatériaux, biomatériels et bio-ingénierie en chirurgie orale et maxillo-faciale." I et II). *Encycl Méd Chir Stomatologie/Odontologie*, Elsevier, Paris (1999): pp 22-014.
- [6] Davis, Joseph R., ed. *Handbook of materials for medical devices*. ASM international, (2006).
- [7] Prakasam, M., *et al.* "Biodegradable materials and metallic implants—a review." *Journal of functional biomaterials* 8.4 (2017): 44.
- [8] Williams, Dustin L., and Brad M. Isaacson. "The 5 hallmarks of biomaterials success: an emphasis on orthopaedics." *Advances in Bioscience and Biotechnology* 2014 (2014).
- [9] Lecocq, Mathieu. *Etude de la biocompatibilité de biomatériaux, de la récupération fonctionnelle et de la stratégie neurale dans le cadre de l'arthroplastie totale de genou chez le rat*. Thèse de doctorat. Aix-Marseille, (2017).
- [10] Petrini, F. M., *et al.* "Sensory feedback restoration in leg amputees improves walking speed, metabolic cost and phantom pain." *Nature medicine* 25.9 (2019): 1356-1363.
- [11] Gobbi, S. J., *et al.* "Biomaterial: Concepts and Basics Properties". *European International Journal of Science and Technology*, 9(2), 23-42, (1980).

Références bibliographiques du Chapitre I

- [12] Campoccia, Davide, Lucio Montanaro, and Carla Renata Arciola. "A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces." *Biomaterials* 34.34 (2013): 8533-8554.
- [13] Poncin-Epaillard, F., *et al.* "Elaboration of highly hydrophobic polymeric surface—a potential strategy to reduce the adhesion of pathogenic bacteria?." *Materials Science and Engineering: C* 33.3 (2013): 1152-1161.
- [14] Stoodley, P., *et al.* "Biofilms, biomaterials, and device-related infections." *Handbook of polymer applications in medicine and medical devices*. William Andrew Publishing, (2013). 77-101.
- [15] Song, Cheng, and Yongmei Zheng. "Wetting-controlled strategies: From theories to bio-inspiration." *Journal of colloid and interface science* 427 (2014): 2-14.
- [16] Bieser, Arno M., and Joerg C. Tiller. "Mechanistic considerations on contact-active antimicrobial surfaces with controlled functional group densities." *Macromolecular bioscience* 11.4 (2011): 526-534.
- [17] Zhu, Huan, Zhiguang Guo, and Weimin Liu. "Adhesion behaviors on superhydrophobic surfaces." *Chemical Communications* 50.30 (2014): 3900-3913.
- [18] Braem, A., *et al.* "Staphylococcal biofilm growth on smooth and porous titanium coatings for biomedical applications." *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials* 102.1 (2014): 215-224.
- [19] Gallo, Jiri, Martin Holinka, and Calin S. Moucha. "Antibacterial surface treatment for orthopaedic implants." *International journal of molecular sciences* 15.8 (2014): 13849-13880.
- [20] Anselme, K., *et al.* "The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale." *Acta biomaterialia* 6.10 (2010): 3824-3846.
- [21] Mitik-Dineva, N., *et al.* "Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, and Staphylococcus aureus attachment patterns on glass surfaces with nanoscale roughness." *Current microbiology* 58.3 (2009): 268-273.
- [21] Whitehead, Kathryn A., John Colligon, and Joanna Verran. "Retention of microbial cells in substratum surface features of micrometer and sub-micrometer dimensions." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 41.2-3 (2005): 129-138.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [22] Bazaka, Kateryna, Russell J. Crawford, and Elena P. Ivanova. "Do bacteria differentiate between degrees of nanoscale surface roughness?." *Biotechnology Journal* 6.9 (2011): 1103-1114.
- [23] Truong, V. K., *et al.* "The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium." *Biomaterials* 31.13 (2010): 3674-3683.
- [24] Chung, K. K., *et al.* "Impact of engineered surface microtopography on biofilm formation of *Staphylococcus aureus*." *Biointerphases* 2.2 (2007): 89-94.
- [25] Anselme, K., *et al.* "The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale." *Acta biomaterialia* 6.10 (2010): 3824-3846.
- [27] Di Poto, A., *et al.* "The effect of photodynamic treatment combined with antibiotic action or host defence mechanisms on *Staphylococcus aureus* biofilms." *Biomaterials* 30.18 (2009): 3158-3166.
- [28] Toté, K., *et al.* "Inhibitory efficacy of various antibiotics on matrix and viable mass of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* biofilms." *International journal of antimicrobial agents* 33.6 (2009): 525-531.
- [29] Nablo, Brian J., Aaron R. Rothrock, and Mark H. Schoenfisch. "Nitric oxide-releasing sol-gels as antibacterial coatings for orthopedic implants." *Biomaterials* 26.8 (2005): 917-924.
- [30] Carmen, J. C., *et al.* "Treatment of biofilm infections on implants with low-frequency ultrasound and antibiotics." *American journal of infection control* 33.2 (2005): 78-82.
- [31] Percival, Steven Lane, James Taggari Walker, and Paul R. Hunter. *Microbiological aspects of biofilms and drinking water*. CRC press, (2000).
- [32] Percival, S. L., *et al.* "Introduction to biofilms." *Biofilms and veterinary medicine*. Springer, Berlin, Heidelberg, (2011). 41-68.
- [33] Lembré, Pierre. *Contribution à l'étude de l'organisation et des propriétés mécaniques d'exopolymères de matrice de biofilms modèles*. Thèse de doctorat. Université de Cergy Pontoise, (2012).
- [34] Bos, Rolf, Henny C. Van der Mei, and Henk J. Busscher. "Physico-chemistry of initial microbial adhesive interactions—its mechanisms and methods for study." *FEMS microbiology reviews* 23.2 (1999): 179-230.
- [35] O'Toole, George, Heidi B. Kaplan, and Roberto Kolter. "Biofilm formation as microbial development." *Annual Reviews in Microbiology* 54.1 (2000): 49-79.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [36] Campoccia, Davide, Lucio Montanaro, and Carla Renata Arciola. "A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces." *Biomaterials* 34.34 (2013): 8533-8554.
- [37] Campoccia, Davide, Lucio Montanaro, and Carla Renata Arciola. "A review of the clinical implications of anti-infective biomaterials and infection-resistant surfaces." *Biomaterials* 34.33 (2013): 8018-8029.
- [38] McLean, R. J. C., *et al.* "Antibacterial activity of multilayer silver–copper surface films on catheter material." *Canadian journal of microbiology* 39.9 (1993): 895-899.
- [39] Yoshinari, M., *et al.* "Influence of surface modifications to titanium on antibacterial activity in vitro." *Biomaterials* 22.14 (2001): 2043-2048.
- [40] Wan, Y. Z., *et al.* "Surface modification of medical metals by ion implantation of silver and copper." *Vacuum* 81.9 (2007): 1114-1118.
- [41] Wan, Y. Z., *et al.* "Modification of medical metals by ion implantation of copper." *Applied Surface Science* 253.24 (2007): 9426-9429.
- [42] Zhao, L., *et al.* "Antibacterial coatings on titanium implants." *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 91.1 (2009): 470-480.
- [43] Vasilev, Krasimir, Jessica Cook, and Hans J. Griesser. "Antibacterial surfaces for biomedical devices." *Expert review of medical devices* 6.5 (2009): 553-567.
- [44] Rautray, T. R., *et al.* "Surface modification of titanium and titanium alloys by ion implantation." *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 93.2 (2010): 581-591.
- [45] Glinel, K., *et al.* "Antibacterial surfaces developed from bio-inspired approaches." *Acta biomaterialia* 8.5 (2012): 1670-1684.
- [46] Hajipour, M. J., *et al.* "Antibacterial properties of nanoparticles." *Trends in biotechnology* 30.10 (2012): 499-511.
- [47] Hasan, Jafar, Russell J. Crawford, and Elena P. Ivanova. "Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials." *Trends in biotechnology* 31.5 (2013): 295-304.
- [48] Gao, Xuefeng, and Lei Jiang. "Water-repellent legs of water striders." *Nature* 432.7013 (2004): 36-36.
- [49] Watson, Gregory S., Bronwen W. Cribb, and Jolanta A. Watson. "Contrasting micro/nano architecture on termite wings: two divergent strategies for optimising success of colonisation flights." *PLoS One* 6.9 (2011): e24368.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [50] Bixler, G. D., *et al.* "Anti-fouling properties of microstructured surfaces bio-inspired by rice leaves and butterfly wings." *Journal of colloid and interface science* 419 (2014): 114-133.
- [51] Sun, M., *et al.* "Wetting properties on nanostructured surfaces of cicada wings." *Journal of Experimental Biology* 212.19 (2009): 3148-3155.
- [52] Zhang, G., *et al.* "Cicada wings: a stamp from nature for nanoimprint lithography." *Small* 2.12 (2006): 1440-1443.
- [53] Lee, W., *et al.* "Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability." *Langmuir* 20.18 (2004): 7665-7669.
- [54] Guo, F., *et al.* "Fabrication of superhydrophobic TiO₂ surface with cactus-like structure by a facile hydrothermal approach." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 395 (2012): 70-74.
- [55] Harris, L. G., *et al.* "Staphylococcus aureus adhesion to titanium oxide surfaces coated with non-functionalized and peptide-functionalized poly (L-lysine)-grafted-poly (ethylene glycol) copolymers." *Biomaterials* 25.18 (2004): 4135-4148.
- [56] Hench, Larry L. "Bioceramics: from concept to clinic." *Journal of the american ceramic society* 74.7 (1991): 1487-1510.
- [57] Mauffrey, C., *et al.* "Bone graft substitutes for articular support and metaphyseal comminution: what are the options?." *Injury* 42 (2011): S35-S39.
- [58] Anselme, Karine. "Osteoblast adhesion on biomaterials." *Biomaterials* 21.7 (2000): 667-681.
- [59] Ratner, Buddy D. "Reducing capsular thickness and enhancing angiogenesis around implant drug release systems." *Journal of Controlled Release* 78.1-3 (2002): 211-218.
- [60] Song, E., *et al.* "Influence of alternatively and classically activated macrophages on fibrogenic activities of human fibroblasts." *Cellular immunology* 204.1 (2000): 19-28.
- [61] Takahashi, Hironobu, Yuwei Wang, and David W. Grainger. "Device-based local delivery of siRNA against mammalian target of rapamycin (mTOR) in a murine subcutaneous implant model to inhibit fibrous encapsulation." *Journal of Controlled Release* 147.3 (2010): 400-407.
- [62] Vandecandelaere, Nicolas. *Élaboration et caractérisation de biomatériaux osseux innovants à base d'apatites phospho-calciques dopées*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2012).

Références bibliographiques du Chapitre I

- [63] Peter, I., *et al.* "Investigation on Cobalt based alloy modified by Titanium for dental applications." *Archives of Materials Science and Engineering* 61.2 (2013): 62-68.
- [64] Navarro, M., *et al.* "Biomaterials in orthopaedics." *Journal of the royal society interface* 5.27 (2008): 1137-1158.
- [65] Brandão, Marilda Helena Toledo, and Bernardo Gontijo. "Contact sensitivity to metals (chromium, cobalt and nickel) in childhood." *Anais brasileiros de dermatologia* 87 (2012): 269-276.
- [66]: Quintero, O. M. S., *et al.* "Influence of the microstructure on the electrochemical properties of Al-Cr-N coatings deposited by co-sputtering method from a Cr-Al binary target." *Materials Research* 16 (2013): 204-214.
- [67]: Victoria Kennedy. "Tissue engineering a new healthcare technology". Biomaterials science at Oxford <https://slideplayer.com/slide/4556370/>
- [68] Sudhakar, K. V., and Jyhwen Wang. "Fatigue behavior of Vitallium-2000 Plus alloy for orthopedic applications." *Journal of materials engineering and performance* 20.6 (2011): 1023-1027.
- [69] Türkan, Uğur, Orhan Öztürk, and Ahmet E. Eroğlu. "Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material." *Surface and Coatings Technology* 200.16-17 (2006): 5020-5027.
- [70] Stevens, B., *et al.* "A review of materials, fabrication to enhance bone regeneration in methods, and strategies used engineered bone tissues." *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 85.2 (2008): 573-582.
- [71] Cats-Baril, W., *et al.* "International consensus on periprosthetic joint infection: description of the consensus process." *Clinical Orthopaedics and Related Research* 471.12 (2013): 4065-4075.
- [72] Campoccia, Davide, Lucio Montanaro, and Carla Renata Arciola. "A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces." *Biomaterials* 34.34 (2013): 8533-8554.
- [73] Nordin, M., M. Larsson, and S. Hogmark. "Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide." *Surface and coatings technology* 106.2-3 (1998): 234-241.
- [74] Gåhlin, R., *et al.* "Properties of TiN and CrN coatings deposited at low temperature using reactive arc-evaporation." *Surface and Coatings Technology* 76 (1995): 174-180.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [75] Dörfel, I, *et al.* "Microstructural characterization of binary and ternary hard coating systems for wear protection. Part I: PVD coatings." *Surface and coatings technology* 111.2-3 (1999): 199-209.
- [76] Korhonen, A. S. "Corrosion of thin hard PVD coatings." *Vacuum* 45.10-11 (1994): 1031-1034.
- [77] Jones, M. I., I. R. McColl, and D. M. Grant. "Effect of substrate preparation and deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering." *Surface and Coatings Technology* 132.2-3 (2000): 143-151.
- [78] Pelleg, J., *et al.* "Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates." *Thin solid films* 197.1-2 (1991): 117-128.
- [79] McIntyre, D., *et al.* "Oxidation of metastable single-phase polycrystalline $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ films: Kinetics and mechanisms." *Journal of Applied Physics* 67.3 (1990): 1542-1553.
- [80] Massiani, Y., *et al.* "Effect of a titanium underlayer on the corrosion behaviour of physically vapour deposited titanium nitride films." *Thin Solid Films* 217.1-2 (1992): 31-37.
- [81] Musil, Jindřich. "Hard and superhard nanocomposite coatings." *Surface and coatings technology* 125.1-3 (2000): 322-330.
- [82] Zhou, Y. M., *et al.* "Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball." *Surface and Coatings Technology* 130.1 (2000): 9-14.
- [83] Knotek, O., *et al.* "On the origin of compressive stress in PVD coatings—an explicative model." *Surface and Coatings Technology* 46.3 (1991): 265-274.
- [84] Rickerby, D. S. "Internal stress and adherence of titanium nitride coatings." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4.6 (1986): 2809-2814.
- [85] Jehn, Hermann A. "Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating—substrate systems." *Surface and Coatings Technology* 125.1-3 (2000): 212-217.
- [86] Steyer, P., *et al.* "Effect of Ni interlayer on corrosion behaviour of CrN PVD coating deposited onto plastic mould steels." *Surface engineering* 17.4 (2001): 327-331.
- [87] Fouvry, S., and Ph Kapsa. "An energy description of hard coating wear mechanisms." *Surface and Coatings technology* 138.2-3 (2001): 141-148.
- [88] Wu, P., *et al.* "Comparison of wear and corrosion wear of TiN coatings under uni-and bidirectional sliding." *Surface and Coatings Technology* 113.3 (1999): 251-258.
- [89] Huq, M. Z., *et al.* "Oscillating sliding wear of mono-and multilayer ceramic coatings in air." *Surface and Coatings Technology* 113.3 (1999): 242-250.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [90] Zhang, W. H., and J. H. Hsieh. "Tribological behavior of TiN and CrN coatings sliding against an epoxy molding compound." *Surface and Coatings Technology* 130.2-3 (2000): 240-247.
- [91] Yoshitake, M., *et al.* "Micro-XPS analysis of slide-tested TiN films with/without Cl⁺ implantation." *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 34.1 (2002): 698-702.
- [92] zu Köcker, Gerd Meier, Thomas Gross, and Erich Santner. "Influence of the testing parameters on the tribological behaviour of self-mated PVD-coatings." *Wear* 179.1-2 (1994): 5-10.
- [93] Munemasa, J., and T. Kumakiri. "Effect of the surface roughness of substrates on the corrosion properties of films coated by physical vapour deposition." *Surface and Coatings Technology* 49.1-3 (1991): 496-499.
- [94] Creus, Juan. *Comportement électrochimique en milieu salin de revêtements métalliques sur acier, élaborés par PVD à arc cathodique: étude du phénomène de corrosion galvanique.* Thèse de doctorat. Lyon, INSA, (1997).
- [95] Singh, K., *et al.* "TiN coatings on nickel and electroless nickel (EN) plated mild steel." *Transactions of the IMF* 78.1 (2000): 23-28.
- [96] Creus, J., *et al.* "Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer." *Surface and Coatings Technology* 107.2-3 (1998): 183-190.
- [97] Yashar, P., *et al.* "Structure and mechanical properties of polycrystalline CrN/TiN superlattices." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 16.5 (1998): 2913-2918.
- [98] Nordin, Maria, and Mats Larsson. "Deposition and characterisation of multilayered PVD TiN/CrN coatings on cemented carbide." *Surface and coatings technology* 116 (1999): 108-115.
- [99] Luo, Quanshun, W. M. Rainforth, and W-D. Münz. "TEM observations of wear mechanisms of TiAlCrN and TiAlN/CrN coatings grown by combined steered-arc/unbalanced magnetron deposition." *Wear* 225 (1999): 74-82.
- [100] Andersen, K. N., *et al.* "Deposition, microstructure and mechanical and tribological properties of magnetron sputtered TiN/TiAlN multilayers." *Surface and Coatings Technology* 123.2-3 (2000): 219-226.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [101] Wei, Ch., *et al.* "Tribological characteristics of titanium nitride and titanium carbonitride multilayer films: Part II. The effect of coating sequence on tribological properties." *Thin Solid Films* 381.1 (2001): 104-118.
- [102] Wiklund, Urban, Per Hedenqvist, and Sture Hogmark. "Multilayer cracking resistance in bending." *Surface and Coatings Technology* 97.1-3 (1997): 773-778.
- [103] Hübler, R., *et al.* "Plasma and ion-beam-assisted deposition of multilayers for tribological and corrosion protection." *Surface and Coatings Technology* 60.1-3 (1993): 561-565.
- [104] Herranen, M., *et al.* "Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel." *Surface and coatings Technology* 99.1-2 (1998): 191-196.
- [105] Nordin, Maria, Merja Herranen, and Sture Hogmark. "Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings." *Thin Solid Films* 348.1-2 (1999): 202-209.
- [106] Musil, J., and J. Vlček. "A perspective of magnetron sputtering in surface engineering." *Surface and Coatings Technology* 112.1-3 (1999): 162-169.
- [107] Mitterer, Ch., *et al.* "Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings." *Surface and Coatings Technology* 120 (1999): 405-411.
- [108] Vepřek, S., *et al.* "Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness." *Surface and Coatings Technology* 108 (1998): 138-147.
- [109] Vepřek, S., *et al.* "Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials." *Surface and Coatings Technology* 86 (1996): 394-401.
- [110] Niederhofer, A., *et al.* "Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/TiSi_x and nc-(Ti_{1-y}Al_ySi_x) N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond." *Surface and Coatings Technology* 120 (1999): 173-178.
- [111] Diserens, M., J. Patscheider, and F. Levy. "Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon." *Surface and Coatings Technology* 108 (1998): 241-246.
- [112] Berger, M., *et al.* "The multilayer effect in abrasion—optimising the combination of hard and tough phases." *Surface and Coatings Technology* 116 (1999): 1138-1144.
- [113] Ma, K. J., *et al.* "Microstructural response of mono-and multilayer hard coatings during indentation microhardness testing." *Surface and Coatings Technology* 94 (1997): 322-327.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [114] Broszeit, E., *et al.* "Tribological properties of rf sputtered Ti-BN coatings under various pin-on-disc wear test conditions." *Surface and Coatings Technology* 58.1 (1993): 29-35.
- [115] Holleck, H., and V. Schier. "Multilayer PVD coatings for wear protection." *Surface and Coatings Technology* 76 (1995): 328-336.
- [116] Mayrhofer, P. H., and C. Mitterer. "High-temperature properties of nanocomposite TiB_xN_y and TiB_xC_y coatings." *Surface and Coatings Technology* 133 (2000): 131-137.
- [117] Wiedemann, Renate, Volker Weihnacht, and Heinrich Oettel. "Structure and mechanical properties of amorphous Ti-B-N coatings." *Surface and Coatings Technology* 116 (1999): 302-309.
- [118] Nesladek, P., and S. Vepřek. "Superhard nanocrystalline composites with hardness of diamond." *physica status solidi (a)* 177.1 (2000): 53-62.
- [119] Axen, N., and S. Jacobson. "A model for the abrasive wear resistance of multiphase materials." *Wear* 174.1-2 (1994): 187-199.
- [120] Héau, C., *et al.* "Study of thermal stability of some hard nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering." *Surface and Coatings Technology* 120 (1999): 200-205.
- [121] Rother, B., and H. Kappl. "Results on the thermal stability of cathodic arc-deposited (Cr, B) N coatings." *Surface and Coatings Technology* 73.1-2 (1995): 14-17.
- [122] Hollstein, Frank, and Petr Louda. "Bio-compatible low reflective coatings for surgical tools using reactive dc-magnetron sputtering and arc evaporation—a comparison regarding steam sterilization resistance and nickel diffusion." *Surface and Coatings Technology* 120 (1999): 672-681.
- [123] Chien, Ch., *et al.* "Effect of nitride film coatings on cell compatibility." *Dental materials* 24.7 (2008): 986-993.
- [124] Subramanian, Balasubramanian, Ramadoss Ananthakumar, and Muthirulandi Jayachandran. "RETRACTED: Microstructural, mechanical and electrochemical corrosion properties of sputtered titanium–aluminum–nitride films for bio-implants." (2010): 601-609.
- [125] Subramanian, B., *et al.* "A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio-implants." *Surface and Coatings Technology* 205.21-22 (2011): 5014-5020.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [126] Pham, V. H., *et al.* "Deposition of TiN films on Co–Cr for improving mechanical properties and biocompatibility using reactive DC sputtering." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 22.10 (2011): 2231-2237.
- [127] Balasubramanian, S., *et al.* "Nanocomposite Ti–Si–N coatings deposited by reactive dc magnetron sputtering for biomedical applications." *Journal of the American Ceramic Society* 95.9 (2012): 2746-2752.
- [128] Subramanian, B., *et al.* "Surface modification of 316L stainless steel with magnetron sputtered TiN/VN nanoscale multilayers for bio implant applications." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 23.2 (2012): 329-338.
- [129] Ortega-Saenz, J. A., M. Alvarez-Vera, and M. A. L. Hernandez-Rodriguez. "Biotribological study of multilayer coated metal-on-metal hip prostheses in a hip joint simulator." *Wear* 301.1-2 (2013): 234-242.
- [130] Trivedi, P., *et al.* "Characterization and in vitro biocompatibility study of Ti–Si–N nanocomposite coatings developed by using physical vapor deposition." *Applied surface science* 293 (2014): 143-150.
- [131] Khalaf, Hanan A. "The influence of adding of modified ZrO₂-TiO₂ nanoparticles on certain physical and mechanical properties of heat polymerized acrylic resin." *matrix* 10 (2015): 11.
- [132] Vishwakarma, V., *et al.* "Bacterial adhesion and Hemocompatibility behavior of TiN, TiO₂ Single and TiN/TiO₂ Multilayer Coated 316L SS for Bioimplants." *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*. Vol. 25. Trans Tech Publications Ltd, (2015).
- [133] Alemón, B., *et al.* "Tribocorrosion behavior and ions release of CoCrMo alloy coated with a TiAlVCN/CN_x multilayer in simulated body fluid plus bovine serum albumin." *Tribology International* 81 (2015): 159-168.
- [134] Esguerra-Arce, A., *et al.* "Influence of the Al content on the in vitro bioactivity and biocompatibility of PVD Ti_{1-x}Al_xN coatings for orthopaedic applications." *RSC advances* 6.65 (2016): 60756-60764.

CHAPITRE II
MATERIAUX ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

II. Matériaux & techniques expérimentales

Introduction

Ce chapitre se divise en deux parties. La première partie présentera la procédure d'élaboration des couches minces. Dans la deuxième partie les diverses techniques de caractérisations et de mise en œuvre seront expliquées. Les caractérisations microstructurales et morphologiques des films seront effectuées par Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ; c'est donc la raison pour laquelle, on présentera quelques détails sur les principes de base de la diffraction des rayons x et des électrons. Les performances électrochimiques et tribologiques seront déterminées par les tests de corrosion et d'usure. La biocompatibilité sera évaluée à travers plusieurs méthodes.

Dans ce travail, deux types de revêtements ont été préparés : des monocouches et des multicouches. Les revêtements monocouches ont été préparés au Centre de Recherche en Microélectronique et Nano Technologie (MiNT/SRC), Université de Tann Hussein, Malaisie (UTHM), par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron Radiofréquence (RF). Les multicouches ont été préparés au Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP) du CER Arts et Métiers Sciences et Technologies de Cluny, par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron.

Les caractérisations ont été réalisées aux laboratoires : LIS et LaBoMaP, au centre de recherche URASM/CRTI d'Annaba, à l'école des mines et de la métallurgie d'Annaba et au centre de recherche MiNT/SRC de Malaisie.

II.1. Elaboration des couches minces

II.1.1. Le principe de la Pulvérisation Cathodique Magnétron

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques de dépôt en phase vapeur couramment utilisée pour la mise en œuvre de revêtements métalliques, oxydes, nitrures ou carbures.

La pulvérisation cathodique est un procédé d'élaboration des matériaux, basé sur l'éjection d'atomes provenant de la surface d'un matériau appelé cible, soumis à un bombardement par des particules lourdes (atomes ionisés). Pour ce faire, une différence de potentiel entre deux électrodes : l'anode est le substrat, la cathode est le matériau cible d'où le nom de « pulvérisation cathodique ». Ce champ électrique conduit à l'ionisation du gaz introduit et ainsi il y a formation de plasma (décharge lumineuse). L'atmosphère gazeuse utilisée pour la création du plasma contient principalement de l'argon. Les particules arrachées sont éjectées dans le gaz ionisé (inerte ou réactif) et diffusées dans l'enceinte. Un nombre important d'entre elles sont recueillies par le substrat. La figure II.1 représente le principe de la pulvérisation cathodique. Cette technique purement sèche, fait partie des procédés de dépôt en phase vapeur (PVD). Dans ce procédé l'énergie des espèces pulvérisées est de quelques eV et les vitesses de dépôt de l'ordre de quelques $\mu\text{m}/\text{h}$.

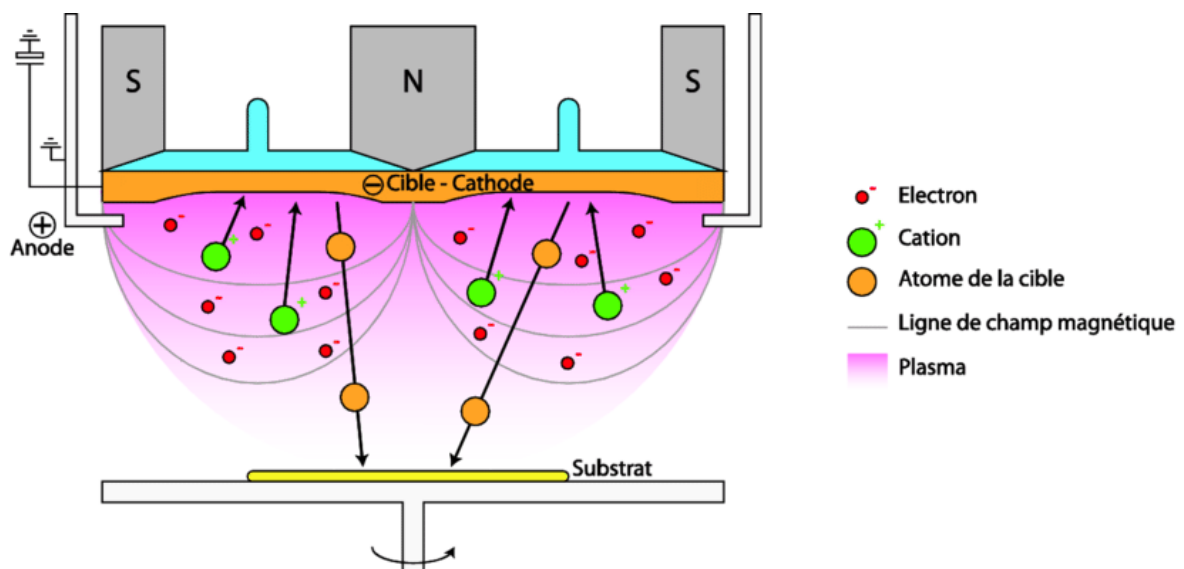


Figure II.1. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron [1]

II. Matériaux & techniques expérimentales

La technique PVD est considérée comme étant la plus économique et la plus écologique du reste. En effet, elle permet la réalisation de revêtements à basse température ($< 580^{\circ}\text{C}$) et basse pression ($< 1\text{ Pa}$) ce qui la rend plus compétitive. En outre, elle offre la possibilité de contrôle des différents paramètres durant l'opération de dépôt. Cela permet d'atteindre des vitesses de dépôt assez intéressantes (jusqu'à $5\mu\text{m/h}$), rendant plus aisée la tâche de reproductibilité.

Le substrat (316L par exemple) et la cible (Ti par exemple) sont placés dans une enceinte où règne une basse pression (typiquement $\sim 10^{-5}\text{ Pa}$). Nous injectons un gaz rare (donc inerte) pulvérisant, l'Argon (Ar) par exemple, auquel on ajoute un gaz réactif : de l'azote si nous voulons déposer des nitrures. Les molécules d'Azote (N_2) sont décomposées, et leurs atomes sont déposés sur le substrat.

Ensuite nous appliquons une différence de potentiel entre l'anode (le substrat) et la cathode (la cible), le champ électrique créé ionise le gaz (plasma). Les ions produits sont accélérés par le champ en question et se dirigent vers la cathode (polarisée négativement) qui les attirent. L'impact entre les ions et la cible arrache des atomes de celle-ci.

Il y a lieu de préciser que l'Argon est un gaz rare, inerte et stable, par conséquent il ne réagit pas avec le substrat ou la cible. En revanche, sa grande masse atomique permet d'acquérir la quantité de mouvement nécessaire pour arracher des atomes de la cible.

Il est donc clair que ce processus mécanique dépend exclusivement de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc entre la particule incidente et la cible bombardée.

L'ensemble des particules libres (ions, électrons, atomes...) mises en jeu dans l'enceinte s'appelle 'le Plasma'. Ce dernier se définit comme étant un gaz porté à haute température. Les atomes pulvérisés sont neutres et libres de se déplacer partout dans la chambre et de se déposer sur le substrat qui est placé à une position favorable pour les accueillir.

Pour augmenter l'efficacité de la pulvérisation, un magnétron est placé derrière la cible. Le champ magnétique qu'il génère permet d'augmenter le taux d'ionisation près de la surface de la cathode et de concentrer le bombardement sur certaines zones : c'est l'effet magnétron. Son avantage est double. Il permet d'une part de diminuer de 10 à 30 fois la pression du gaz nécessaire à l'opération de pulvérisation, et d'autre part d'augmenter la vitesse de dépôt.

II. Matériaux & techniques expérimentales

Pour rappel, l'intensité du champ magnétique du magnétron mis en œuvre est parfois de l'ordre de quelques centaines de Gauss. Son influence se limite aux électrons du plasma uniquement. En raison de l'efficacité de ce mécanisme d'ionisation, le processus se contente de fonctionner à des pressions modérées, de l'ordre 0,13 Pa et avec des densités de courant à basse tension. Ceci se traduit par des rendements élevés en termes de pulvérisation.

Quels que soient les substrats utilisés, un nettoyage chimique avant la déposition est nécessaire. Ce type de nettoyage consiste à immerger les substrats, pendant 10 min, dans des bains ultrasons d'acétone et d'eau déionisée successivement. Ce qui permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux...) afin d'éviter une mauvaise adhérence du film, des contraintes interfaciales...etc.

II.1.2. Elaboration des multicouches

a) Le système de pulvérisation

Le système KENOSISTEC KV40 (figure II. 2) est le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces. Ce système est constitué de trois parties :

- Un système de pompage ;
- Une enceinte sous vide ;
- Une armoire électrique.



Figure II.2. Système de dépôts industriel KENOSISTEC modèle KS40V au LaBoMaP de Cluny [2]

II. Matériaux & techniques expérimentales

Le système de pompage

Ce système de pompage est constitué de deux pompes qui permettent d'atteindre un vide résiduel de $3 \cdot 10^{-7}$ mbar : une pompe secondaire turbo-moléculaire et une pompe mécanique scroll.

L'enceinte de dépôts

C'est un semi-cylindre avec un diamètre de 550 mm et une hauteur de 600 mm pour un volume de 370 L. Elle est faite en acier inoxydable, dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau. Cette chambre est équipée par des indicateurs visuels, des jauges de pression et des outils diagnostiques. Elle contient également 4 cathodes où les cibles peuvent être placées, deux travaillent en courant continu DC, une en DC pulsé et une en radio fréquence RF. La contamination des cibles, durant la déposition, est empêchée par un cache devant chaque cible. Ainsi, deux injecteurs de gaz se situent sur le côté de chaque cible afin d'améliorer l'uniformité des dépôts réalisés. La distance entre les cibles et le porte-substrats est de 120 mm.

L'armoire électrique de commande

C'est un automate qui contrôle toutes les fonctions du système. Une interface homme/machine permet de saisir les paramètres d'entrée et de suivre le procédé de pulvérisation. Ainsi, toutes les valeurs s'affichent sur cette interface.

b) Le protocole de nettoyage

Les dépôts ont été réalisés sur différents substrats en fonction des caractérisations à effectuer. Des substrats de silicium <100> polis deux faces (épaisseur de $370 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$) ont été utilisés afin de disposer de surfaces propres. La découpe de silicium ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) a été réalisée minutieusement à l'aide d'une pointe diamant de façon à ne pas créer des substrats trop contraints avant dépôt. Les dépôts réalisés sur ces substrats sont destinés aux analyses physico-chimiques.

Des substrats en alliage de titane Ti-6Al-4V ont été également utilisés. Cet alliage est un biomatériau très utilisé comme prothèse orthopédique. Avant dépôt, un polissage au papier abrasif (SiC, Ø800) a permis de leur donner une rugosité $R_a = 0,5 \mu\text{m}$. Ces échantillons sont destinés aux tests tribologiques et mécaniques.

II. Matériaux & techniques expérimentales

c) Les conditions d'élaboration de multicouches

Dans ce travail, nous avons fait varier à chaque fois les flux des gaz entrants. Les conditions d'élaboration sont résumées dans le tableau II.1. Les autres paramètres ont été maintenus fixes : la pression résiduelle : 2.10^{-7} mbar, la pression de travail : 5.10^{-3} mbar, la polarisation du substrat : -350 V, la distance entre la cible et le substrat : 120 mm. Nous avons gardé les mêmes conditions optimales suite aux résultats obtenus dans le cadre de travaux antérieurs.

Tableau II.1. Principaux paramètres d'élaboration de revêtements multicouches

Dépôts		Flux de gaz (sccm)		
		Ar	N ₂	O ₂
C1	Ti	95	-	-
	TiN	68,8	33,3	-
C2	Ti	95	-	-
	TiN	68,8	33,3	-
	TiO ₂	90	-	11
C3	Ti	95	-	-
	TiN	68,8	33,3	-
	TiO ₂	90	-	24

Des revêtements de TiN et de TiO₂ ont été réalisés sur les substrats suivants :

- Substrats en silicium monocristallin (100) : ces échantillons feront l'objet de caractérisations par rayons X, et quelques essais de corrosion (10 mm × 10 mm × 0.38 mm, Ra = 1 nm);
- Substrats en alliage de titane de type (Ti-6Al-4V) : ces échantillons feront l'objet de caractérisations tribologiques (Ø = 20 mm × 5 mm, Ra = 165 ± 5 nm).

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

II. Matériaux & techniques expérimentales

La figure II.3 présente l'architecture des dépôts. La conception consiste en une sous-couche de métal de Ti pur pour tous les échantillons afin d'assurer un bon accrochage (adhésion) entre le substrat et le film. Ensuite, des couches alternées (Ti / TiN) ont été réalisées en contrôlant le flux d'azote réactif (pureté : 99,999%). Les échantillons « type C1 » sont composés d'un substrat + neuf bicouches répétées de Ti / TiN ; ce qui signifie un total de dix-huit (18) couches. Les échantillons « type C2 » et « type C3 » ont été élaborés dans un premier temps ainsi que « C1 ». Ensuite, le flux d'azote a été arrêté et l'oxygène (pureté : 99,995%) a été introduit dans la chambre. Le procédé a été conduit avec un débit gazeux continu (mélange Ar + O₂) assuré par un régulateur de débit massique MKS pendant 720 s. La pression a été maintenue constante à 0,5 Pa. L'objectif est de former un film de TiO₂ comme couche supérieure. Deux pressions partielles d'O₂ sont utilisées : rapport O₂/Ar = 0,12 et rapport O₂/Ar = 0,26 lors de l'élaboration des échantillons C2 et C3 respectivement.

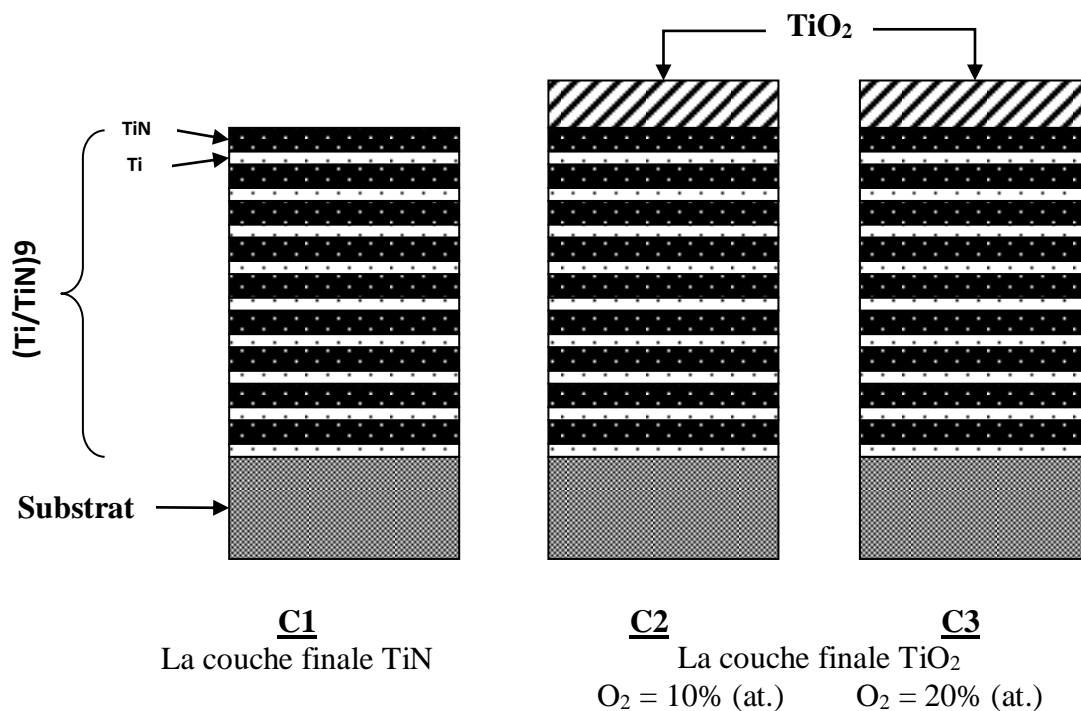


Figure II.3. Schéma des multicouches étudiées

II. Matériaux & techniques expérimentales

II.1.3. Elaboration des monocouches

a) Le système de pulvérisation

Dans ce travail nous avons déposé du nitrure de titane (TiN) et le di-oxyde de titane (TiO₂) en monocouches par pulvérisation cathodique magnétron réactive en mode radio fréquence (RF) par le système SYNTEX / Corée (figure II. 4). Ce système est constitué de trois parties : un système de pompage, une enceinte sous vide et une armoire électrique.



Figure II.4. Système de dépôts industriel Syntex Co en Malaisie

Il existe trois principaux systèmes de pompage à vide, à savoir les pompes mécaniques, les pompes de transfert de quantité de mouvement et les pompes de piégeage. Chaque type de pompes joue son propre rôle pour piéger toute particule ou molécule et l'empêcher de retourner dans la chambre de dépôt. La combinaison de trois types de pompes simultanément doit introduire une pression ultra-vide à l'intérieur de la chambre. Les gaz corrosifs tels que l'iode et le bromure doivent être évités pour être pompés, sauf en utilisant une pompe à huile corrosive compatible. De plus, un entretien régulier et un service de pompe à huile sont nécessaires pour maintenir une durée de vie élevée de ces pompes. Les fonctions de travail de chaque pompe sont expliquées dans le tableau II.2.

II. Matériaux & techniques expérimentales

Tableaux II.2. Fonctionnement des pompes sous-vide [3]

Type	Zone de travail	Avantage	Désavantage
Pompe mécanique Eg : Pompe rotative à palettes	De l'atmosphère à $1,3.10^{-4}$ mbar	Utilisée comme pompe de refoulement	Bruyante et faible zone de travail
Pompe à impulsion Eg : Pompe turbo-moléculaire	De $1,3.10^{-3}$ à $1,3.10^{-7}$ mbar	Utilisée pour obtenir une plage de vide élevée	Besoin de $1,3.10^{-3}$ mbar (vide moyen) avant de commencer à travailler
Pompe de piégeage Eg : Pompe ionique	De $1,3.10^{-6}$ à $1,3.10^{-9}$ mbar	Capable d'atteindre une plage d'ultra vide	Besoin d'aide de pompe rotative et turbo avant le travail

b) Le protocole de nettoyage des substrats

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium <100> polis deux faces (épaisseur de $370 \mu\text{m} \pm 20\mu\text{m}$) et des substrats en verre amorphe. Les substrats ont subi un nettoyage par l'acétone pure (99,5%) dans un bain à ultrasons pendant 10 min puis un rinçage à l'eau distillé ce qui permet d'éliminer toutes les impuretés organiques ou bien solides.

c) Les conditions d'élaboration des multicouches

Nous avons gardé le même temps de déposition pour tous les dépôts. Les autres paramètres ont été fixés à savoir : la pression résiduelle : $9,3.10^{-6}$ mbar, la pression de travail : $6,6.10^{-3}$ mbar et la puissance RF : 200W. Ces paramètres ont été choisis suite à des résultats antérieurs obtenus dans le cadre de ce travail et à la base d'expérience acquise par les techniciens du laboratoire [3]. Les autres paramètres sont résumés dans le tableau II.3.

II. Matériaux & techniques expérimentales

Tableaux II.3. Principaux paramètres d'élaboration de revêtements monocouches

Dépôts		Flux de gaz (sccm)			Temps (min)
		Ar	N ₂	O ₂	
D1	Ti	100	-	-	27
	TiN	70	30	-	180
D2	Ti	100	-	-	27
	TiO₂	90	-	10	180
D3	Ti	100	-	-	27
	TiO₂	80	-	20	180

La figure II.5 présente l'architecture des dépôts. La conception consiste en une sous-couche de métal de Ti pur pour tous les échantillons afin d'améliorer l'accrochage entre le substrat et le film. Ensuite, des monocouches en TiN et en TiO₂ ont été déposées séparément. L'échantillon « D1 » est composé d'un substrat + Ti/TiN. Les échantillons « D2 » et « D3 » sont composés d'un substrat + Ti/TiO₂. Deux pressions partielles d'O₂ sont utilisées : rapport O₂/Ar = 0,11 et rapport O₂/Ar = 0,25 lors de l'élaboration des échantillons « D2 » et « D3 » respectivement.

Les revêtements monocouches de TiN et de TiO₂ ont été déposés sur deux types de substrats : Substrat en silicium monocristallin Si (100) et substrat en verre amorphe. Les échantillons sur Si feront l'objet de caractérisations physicochimiques par DRX en particulier, les seconds seront destinés aux tests de biocompatibilité.

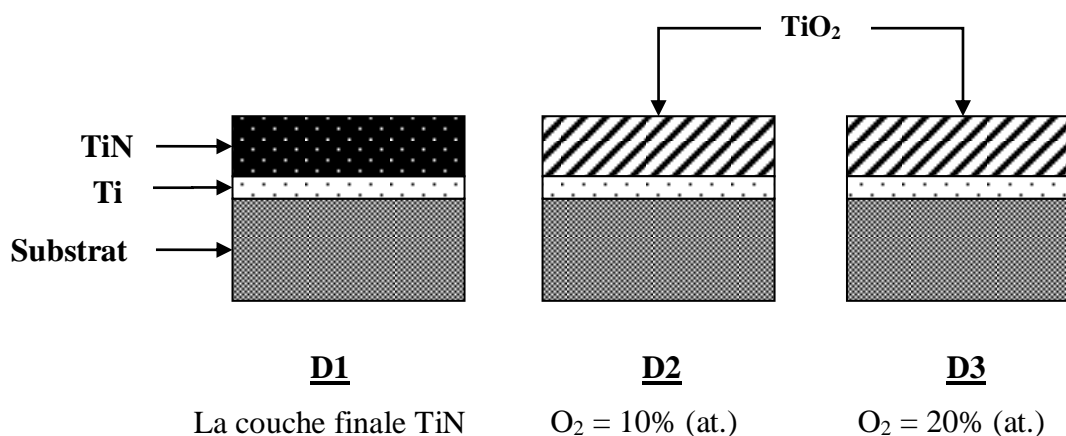


Figure II.5. Schéma des monocouches étudiées

II. Matériaux & techniques expérimentales

II.2. Les techniques de caractérisation des couches minces

II.2.1. Les caractérisations physico-chimiques

La Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon. Elle est basée sur l'interaction RX/matière. En effet, lorsque les rayons X bombardent la matière, un rayonnement est émis dans toutes les directions avec des ondes de même phase et de même longueur d'onde. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent (figure II.6). Les différentes réflexions sont régies par la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$ où d est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance séparant les plans parallèles d'une même famille repérée par les indices de Miller h, k et l , λ est la longueur d'onde du faisceau X incident, θ est l'angle de diffraction, n est l'ordre de la réflexion dans la famille de plans parallèles.

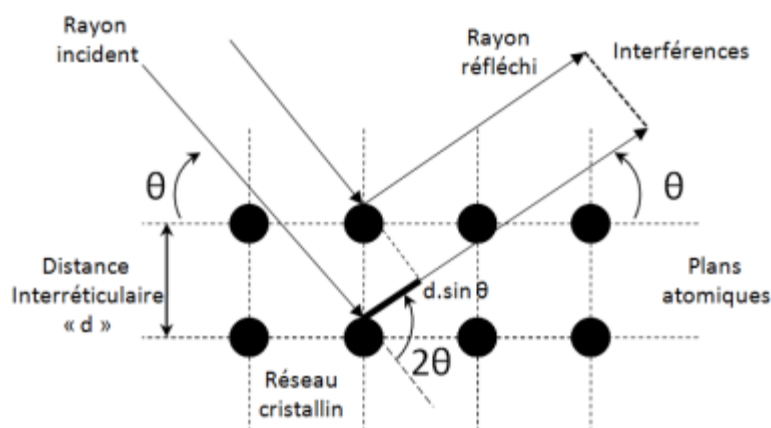


Figure II.6. Principe géométrique de la diffraction X [4]

La structure cristalline des dépôts est obtenue par diffraction des rayons X (DRX). L'appareil utilisé, de configuration Bragg-Brentano θ - 2θ , est un diffractomètre INEL à détecteur courbe de type CPS 120 équipé d'une anticathode de cobalt. Son schéma de principe est représenté sur la figure II.7. La longueur d'onde du rayonnement est $\lambda = 0,178897$ nm. La tension utilisée est $U = 25$ kV avec une intensité $I = 25$ mA. L'angle d'incidence du faisceau incident est de 5° . La détermination des pics de diffraction est effectuée grâce à la base de données constituée des Fiches ICDD (International Center of Diffraction Data).

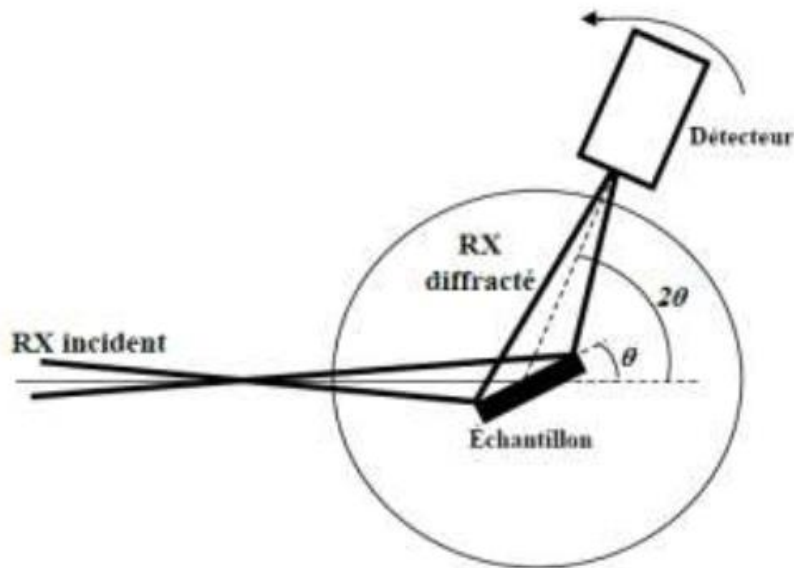


Figure II.7. Configuration Bragg-Brentano [2]

La Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique est basée sur l'interaction électrons/matière. En effet, lorsqu'un faisceau d'électrons est accéléré sous haute tension, il bombarde la surface d'un échantillon. En réponse, l'échantillon renvoie plusieurs rayonnements spécifiques (figure II.8). Selon le choix des espèces détectées, différents modes d'imagerie peuvent être générés.

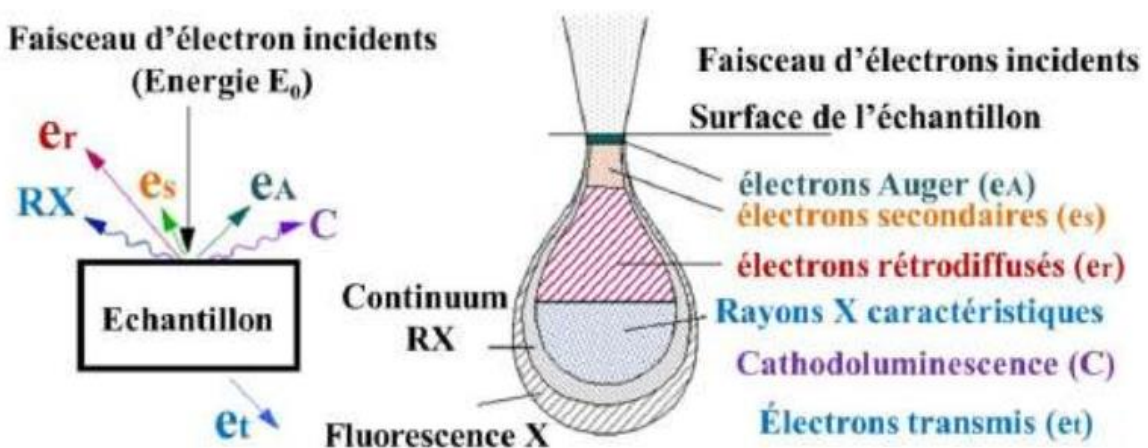


Figure II.8. Réponse de l'interaction électrons/matière [2]

Les électrons secondaires et rétrodiffusés représentent, généralement, la majorité des espèces émises. Les électrons secondaires sont des espèces de faible énergie qui sont issus de l'interaction entre le faisceau d'électrons primaire et le nuage électronique d'un atome. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons de plus haute énergie. Ils résultent d'une diffusion vers l'arrière lorsqu'un électron primaire passe très près du noyau d'un atome.

II. Matériaux & techniques expérimentales

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus recommandée pour observer la morphologie des films minces et pour mesurer leur épaisseur. Le MEB nécessite de travailler sous un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. Il a généralement une capacité de grossissement de 10 à 100 000 fois. Cela permet d'observer des images de surface pratiquement pour tous les matériaux avec une grande profondeur de champ.

Le MEB « Jeol-JSM 5900LV » du CER Arts et Métiers de Cluny a été utilisé afin de réaliser des observations surfaciques (morphologie) et en coupe transverse des couches élaborées sur substrat de silicium. Des mesures d'épaisseur ont été réalisées en prenant des images des coupes transversales des couches.

La Microscopie à Force Atomique (AFM)

La technique AFM est basée sur l'interaction attraction/répulsion entre les atomes surfaciques d'un échantillon et ceux de la pointe de l'AFM. Son schéma de principe est représenté dans la figure II.9. Elle permet de réaliser une cartographie tridimensionnelle d'un matériau à l'échelle nanométrique.

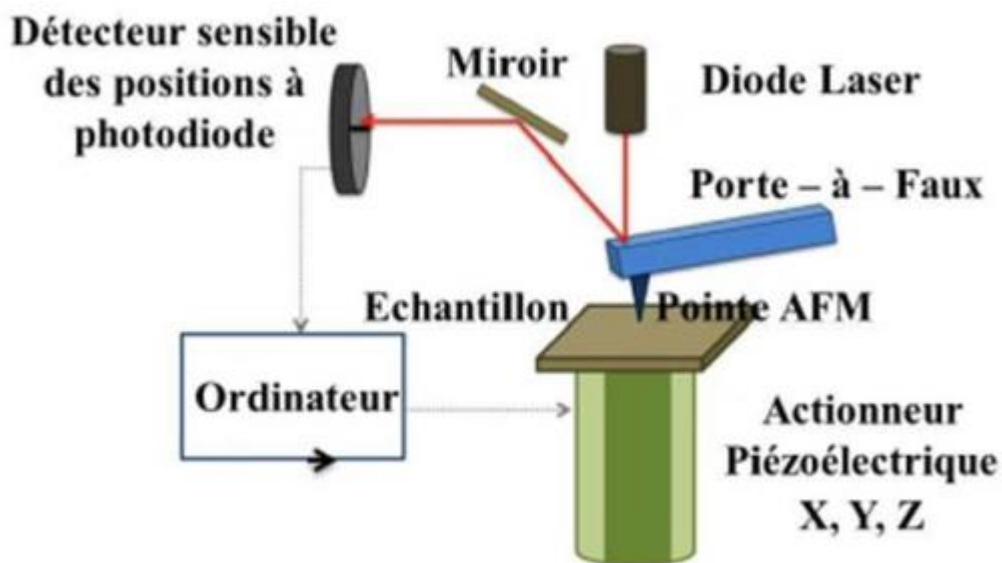


Figure II.9. Illustration de principe du Microscope à Force Atomique [5]

Cette technique permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de côtés et de mesurer des forces de l'ordre du nano newton. La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont :

- Le mode contact ;
- Le mode non contact ;
- Le mode contact intermittent « ou mode Tapping ».

II. Matériaux & techniques expérimentales

La rugosité d'un matériau est la caractérisation de sa géométrie surfacique, nanométrique ou micrométrique. Les figures III.10 et III.11 schématisent la rugosité d'une surface et les variables régissant cette dernière.

La rugosité Ra (nm):

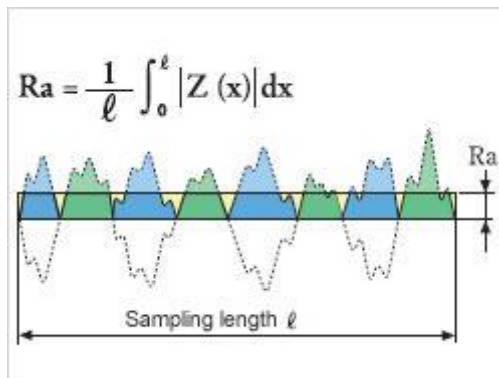


Figure II.10. La rugosité Ra d'une surface

Ra (nm) est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des déviations des hauteurs du profil par rapport à la ligne moyenne enregistrée. En d'autres termes, la rugosité Ra (nm) est la moyenne d'une série de mesures individuelles de surfaces de pics et vallées où $Z(x)$ (nm) représente la fonction de profil de hauteur et l longueur de l'échantillon considéré (nm) [6].

La rugosité Rq(nm) (ou r.m.s):

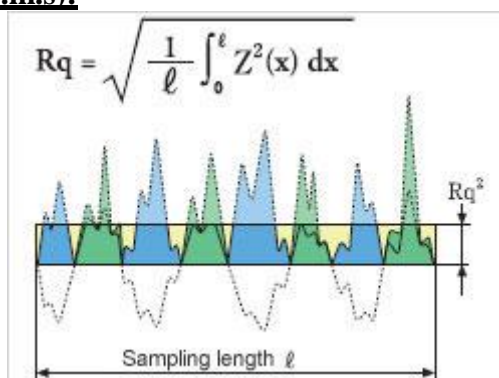


Figure II.11. La rugosité Rq d'une surface

Rq (nm) est la moyenne quadratique de rugosité où $Z(x)$ (nm) représente toujours le profil de hauteur et l (nm) la longueur de l'échantillon considéré [6]. Ra et Rq (ou R (r.m.s)) sont toutes deux des représentations de la rugosité de surface, mais ces deux rugosités sont calculées différemment. Ra est calculée comme étant la valeur moyenne de rugosité des pics et vallées, rugosité moyenne des pics et vallées microscopiques et Rq la moyenne quadratique de rugosité des pics et vallées. Donc un pic un peu large ou une anomalie au niveau de la texture microscopique aura un effet (augmentation de la sensibilité de mesure) sur la moyenne quadratique Rq plus important que sur la moyenne arithmétique Ra. C'est donc par souci de précision que l'on ajoute la moyenne quadratique Rq.

II. Matériaux & techniques expérimentales

II.2.2. Les analyses électrochimiques

Deux méthodes électrochimiques classiques ont été mises en œuvre afin d'étudier le phénomène de corrosion :

- Méthodes stationnaires (courbes de polarisation potentiodynamique)
- Méthodes transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique)

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

- Une électrode de platine à fil comme électrode auxiliaire,
- Une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence,
- Une électrode de travail : ce sont les dépôts élaborés. La surface active étudiée des électrodes de travail est maintenue égale à $0,5 \pm 0,02 \text{ cm}^2$.

Le montage est présenté dans la figure II.12, comprenant un potentiostat/galvanostat/ZRA de type Gamry interface 1000 piloté par ordinateur. Les résultats expérimentaux sont enregistrés à l'aide du logiciel de mesure GAMRY FRAMEWORK. Les mesures ont été effectuées en milieu aéré et à la température $37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ dans une solution physiologique. Le volume d'électrolyte dans la cellule est de 100 ml.

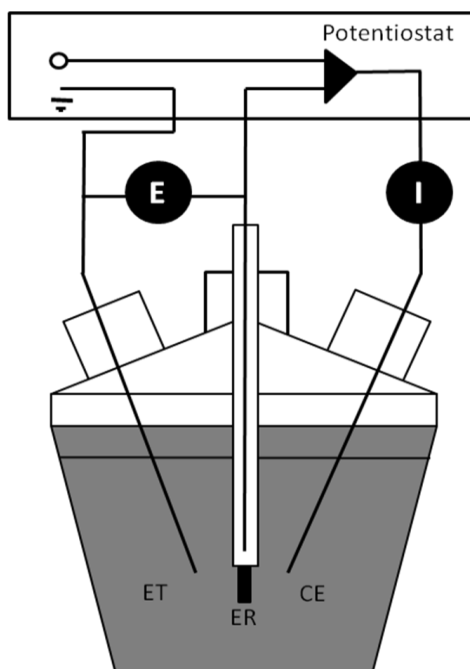


Figure II.12. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode

II. Matériaux & techniques expérimentales

Les méthodes stationnaires : courbes de polarisation potentiodynamiques

La courbe de polarisation potentiodynamique est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique. Pour déterminer cette courbe, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (ET) et une électrode de référence (ER). On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (CE).

La courbe obtenue, trace classiquement le logarithme décimal de la densité de courant, $\text{Log}(i)$ exprimée en A/cm^2 , en fonction du potentiel appliqué E , exprimé en mV. Dans ce travail, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -1000 à +1000mV/ECS avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. La vitesse de balayage a été choisie relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. Avant le tracé de cette courbe, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon.

Cette méthode permet de déterminer précisément les paramètres cinétiques du processus de corrosion à savoir : le potentiel de corrosion (E_{corr}), la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Les méthodes non stationnaires : spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance Electrochimique (SIE) est une technique d'analyse puissante, qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface.

Cette méthode est basée sur la mesure de la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

II. Matériaux & techniques expérimentales

Dans ce travail, un signal alternatif de 10 mV est appliqué, dans une gamme de fréquences (de 10^{-2} Hz à 10^5 Hz) avec 5 points par décade, l'impédance résultante étant calculée. Le résultat d'impédance obtenu avec les balayages est généralement représenté sous la forme d'un graphique représentant la composante réelle (Z') et la composante imaginaire (Z'') du spectre de l'impédance (diagrammes de Nyquist) et du module d'impédance Z en fonction des fréquences ou de l'angle de phase de l'impédance en fonction des fréquences (diagramme de Bode). L'impédance Z peut être calculée comme suit :

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (1)$$

Cette technique permet de déterminer précisément la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. Elle permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

II. Matériaux & techniques expérimentales

II.2.3. La caractérisation tribologique

Le comportement tribologique n'est pas une propriété intrinsèque des matériaux mais dépend des caractéristiques mécaniques et structurales de deux matériaux en contact. En effet, lorsqu'un matériau est soumis à un cycle de frottement contre une pièce antagoniste, ils vont être usés. En réponse, une courbe du coefficient de frottement donnée par le logiciel renseigne notamment sur les variations au cours de l'essai, ce qui permet d'identifier différentes phases de l'essai. Ainsi, le taux et le volume d'usure des deux antagonistes seront exploités en utilisant en parallèle un profilomètre optique.

Le tribomètre est un appareil utilisé dans les essais tribologiques. Il mesure particulièrement le coefficient de frottement entre un échantillon et un antagoniste (bille ou pion), « COF » ou « μ », et la durée de vie des lubrifiants, en simulant différentes conditions tribologiques. Il est équipé d'un détecteur de force tangentielle (F_T), situé au niveau de l'axe du porte bille (ou pion) tout en connaissant la force normale (F_N) appliquée choisie par l'utilisateur. La relation permettant de calculer le coefficient de frottement μ est la suivante : $\mu = F_T / F_N$ (2)

Le tribomètre rotatif continu de type pin-on-disc, *TriboX*, *CSM Instrument*, a été utilisé pour la caractérisation tribologique des revêtements multicouches de TiN/TiO₂ contre des pions fabriqués à partir d'os de bovins (cylindre $\varnothing = 6 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, $R_a = 0.73 \text{ }\mu\text{m}$). La géométrie de tests pion-disque est présentée dans la figure II.13. Durant les tests, les disques étaient complètement émergés dans la solution de Hank. Les conditions des tests d'usure sont présentées dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Paramètres d'usure utilisés pour les essais avec un pion en os de bovin

Paramètres	Valeur
Vitesse (cm/s)	2
Force appliquée (N)	2
Distance (m)	100
Rayon d'usure (mm)	4
Environnement	Solution de Hank
Température (°C)	20 ± 3
Humidité (%)	45 ± 5

II. Matériaux & techniques expérimentales

Le taux d'usure spécifique est obtenu par la formule classique suivante ;

$$W_s = V/NL \quad (3)$$

où W_s est le taux d'usure spécifique, V est le volume d'usure (mm^3), N est la force normale appliquée (N) et L est la distance d'usure (m). L'estimation du taux d'usure W_s était automatiquement obtenue par un logiciel [3] en utilisant le profilomètre optique VEECO, Wyko NT-1100. Les morphologies de surfaces des disques et des pions étaient examinées par le microscope électronique à balayage avec la technique spectroscopie de dispersion d'énergie MEB/EDS JEOL JSM-5900-LV.

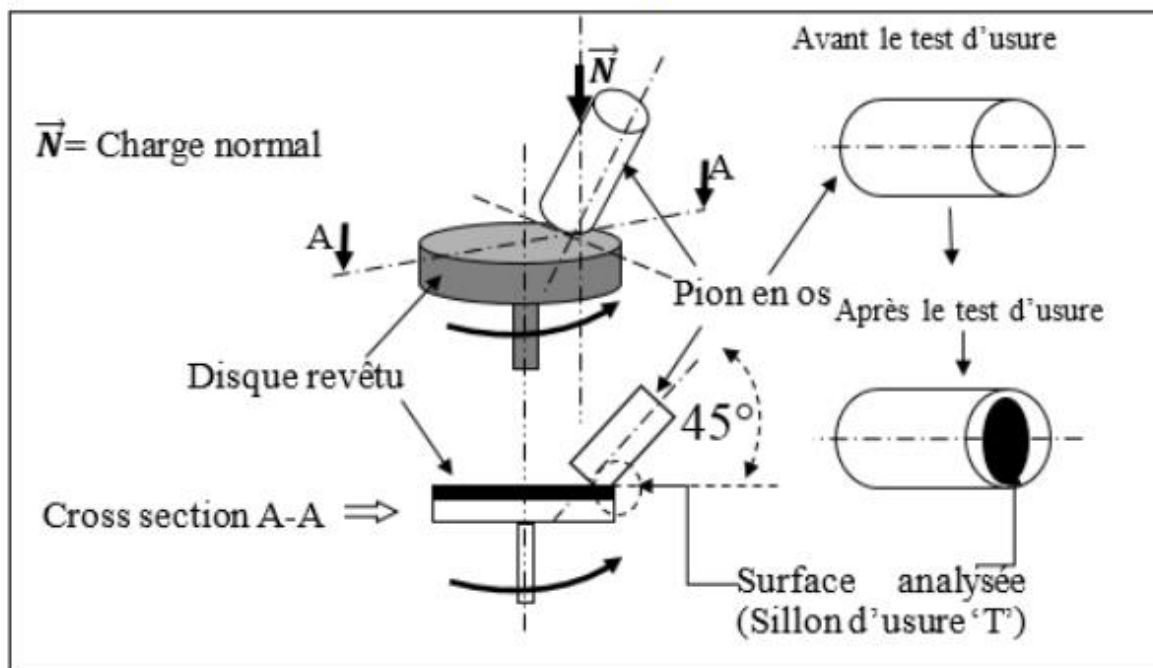
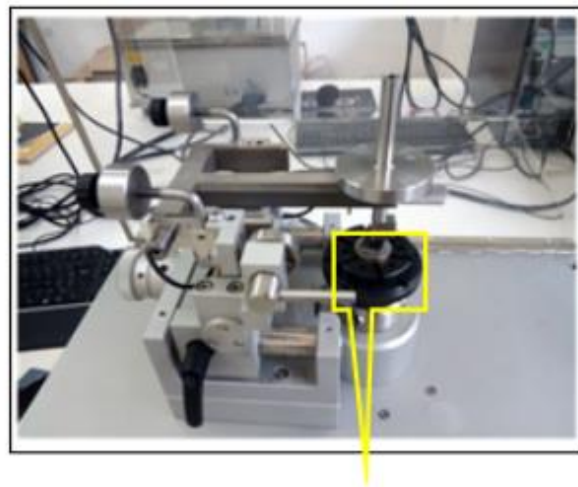


Figure II.13. Schéma représentatif de l'essai de frottement avec un tribomètre rotatif type pion-on-disc

II. Matériaux & techniques expérimentales

II.2.4. Les tests de biocompatibilité

L'utilisation d'un matériau dans le domaine biomédical doit se faire dans un cadre normatif. En effet, pour pouvoir utiliser un matériau dans ce domaine il faut au préalable que ce dernier ait subi des tests de biocompatibilité.

Le but de ce travail est de réaliser ces tests afin de valider l'utilisation de ces dépôts sur les implants orthopédiques. Plusieurs méthodes ont été utilisées afin de confirmer la biocompatibilité des surfaces élaborées.

Mouillabilité

La mouillabilité des surfaces s'englobe dans le caractère hydrophile ou hydrophobe. Elle joue un rôle important quant à l'adhésion cellulaire. Ce caractère est mesuré par dépôt d'une goutte calibrée de solvant sur la surface d'un échantillon. Grâce à une caméra située perpendiculairement à cette surface, l'angle de contact de la goutte est mesuré (figure II.14).

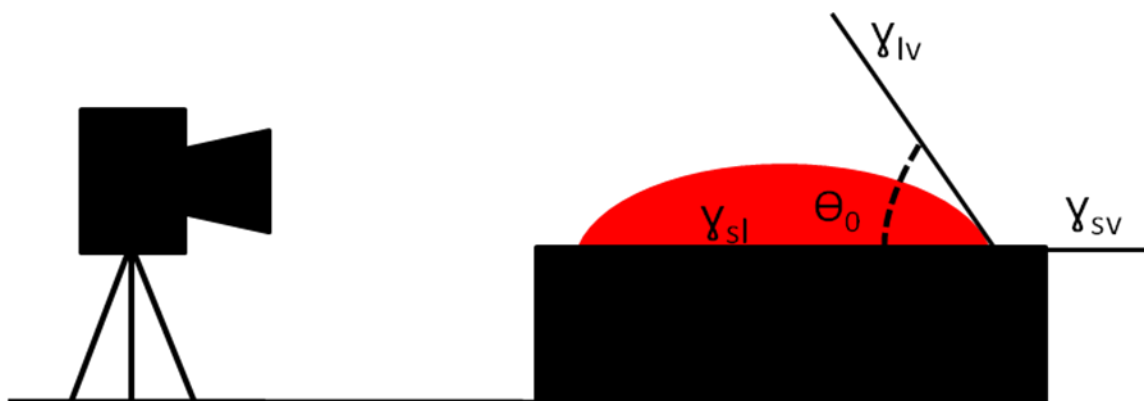


Figure II.14. Principe de la mesure d'un angle de contact sur une surface.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie d'une surface par la loi de Young-Dupré :

$$\gamma_{lv} \cdot \cos(\theta_0) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

Avec : γ_{lv} , la tension interfaciale liquide-vapeur

γ_{sv} , la tension interfaciale solide-vapeur

γ_{sl} , la tension interfaciale solide-liquide

θ_0 , l'angle de contact

II. Matériaux & techniques expérimentales

Le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface peut se déduire à partir de l'angle de contact. La gamme d'angle est située entre 0° et 180° : la surface est très hydrophile lorsque l'angle se situe en dessous de 20° tandis que la surface est considérée comme hydrophobe lorsque l'angle est supérieur à 120°. Dans cette étude, l'eau pure était le solvant utilisé.

In vitro bio activité

La bio activité renvoie à la capacité du matériau à induire une réponse biologique spécifique à l'interface. Ainsi, elle est validée par une liaison stable entre le matériau et les tissus hôtes. Elle dépend directement des propriétés physico-chimiques de la surface. Le caractère bioactif est évalué en termes de capacité de formation d'une couche d'apatite cristallisée (phosphore et calcium) à la surface de l'échantillon, à partir d'une solution humaine simulée par les réactions de surface. Cette couche permet l'accrochage de l'implant à l'os vivant.

Dans ce travail les échantillons ont été immergés dans un volume de 20 ml de la solution de Hank à 37°C, renouvelée régulièrement, pendant 21 jours. La température a été assurée par un agitateur thermique. Ensuite, les échantillons ont été séchés à l'aide d'une étuve à 100°C pendant une heure afin d'éliminer toutes formes d'humidité. Puis, ils ont été analysés par des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) afin de voir la formation de la couche de phosphore de calcium in vitro présente sur la surface des dépôts.

Bio adhésion bactérienne

L'adhésion et le développement des bactéries sur les surfaces des implants se représentent par la formation d'un biofilm. Il a une structure hétérogène constituée par des populations bactériennes englobées dans une matrice extracellulaire, fixées sur des surfaces. Ces bactéries peuvent résister à la réponse immunitaire de l'hôte et sont beaucoup plus résistantes aux antibiotiques et aux désinfectants que les cellules bactériennes planctoniques. Les biofilms sont responsables d'infections chroniques et conduisent au rejet de l'implant

II. Matériaux & techniques expérimentales

Dans ce travail, l'adhésion de deux bactéries pathogènes a été testée : *Staphylococcus Aureus* et *Escherichia Coli*. Les échantillons ont été stérilisés, à l'aide d'une étuve à 100°C pendant 90 min. Cette étape a pour but d'éliminer toutes formes de bactéries. Entretemps, une suspension bactérienne appelée solution mère, a été préparée dans une solution nutritive appelée BGT (Bouillon Glucosé Tamponné). Puis, les échantillons ont été immergés dans la suspension dans des boîtes de pétrie de manière à conserver la même concentration pour tous les échantillons. L'ensemble a été mis dans un incubateur à 37°C pendant 24h pour que les bactéries se développent.

Le lendemain, les échantillons ont été enlevés des boîtes de pétrie puis rincés délicatement avec de l'eau physiologique stérile afin d'éliminer les bactéries non adhérentes sur les échantillons. Ensuite, les échantillons ont été séparément mis dans des tubes à essai. Ces tubes ont été mélangés à l'aide d'un vortex pendant une minute. Cette étape aide à faire arracher les bactéries adhérentes sur les surfaces des échantillons.

Après une série de dilution, chaque suspension correspondant à un échantillon a été prélevée etensemencée dans une boîte de pétrie contenant une gélose nutritive. Ces boîtes ont été mises dans un incubateur à 37°C pendant 24h. Le calcul sera déterminé en UFC/cm² ce qui signifie la densité de bactéries qui ont adhéré sur la surface de l'échantillon.

Conclusion

Le revêtement des biomatériaux métalliques est un traitement de surfaces réalisé sous vide. Il a pour but d'améliorer les performances de la prothèse une fois dans son environnement. La pulvérisation cathodique magnétron RF ou DC, est un procédé propre respectueux de l'environnement. Il permet l'obtention d'une grande variété de dépôts avec de bonnes propriétés mécaniques et microstructurales. Cette technique permet également de contrôler les épaisseurs et la composition chimique des films obtenus.

Dans ce chapitre, toutes les techniques de caractérisation des biomatériaux ont été passées en revue et les conditions des tests ont été présentées en détail.

Les tests de corrosion et les tests de tribologie ont été présentés de manière détaillée, avec un aperçu succinct sur les théories sur lesquels ils (les tests) se basent. Nous avons essayé de nous rapprocher le plus possible des conditions réelles dans lesquelles vont évoluer l'os et le bioimplant.

La microscopie électronique à balayage (MEB/EDS) a été l'outil primordial pour l'analyse des couches minces obtenues, l'investigation des pistes d'usure après les essais tribologiques et l'analyse des surfaces après les tests potentiodynamiques. Des analyses par AFM compléteront totalement la caractérisation des surfaces étudiées.

La diffraction des rayons X (DRX) et la microanalyse EDS (spectroscopie par dispersion d'énergie) nous ont permis de connaître la nature des phases formées et leur composition.

La bio réactivité est un test in vitro utilisé pour prévoir la compatibilité de la surface avec un milieu biologique.

Références :

- [1] SCHELCHER, Guillaume. Le transfert de films: vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes. Thèse de doctorat. Paris 11, (2012).
- [2] AOUADI, Khalil. Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif. Thèse de doctorat. Paris, ENSAM, (2017).
- [3] ALI, Riyaz Ahmad Mohamed. Deposition and Characterisation of TiO₂ Layer Using Magnetron Sputtering Deposition Technique. Mémoire de master. University Tun Hussein Onn Malaysia, (2013).
- [4] SIAD, Ahcene. Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive. Thèse de doctorat. Paris, ENSAM, (2016).
- [5] RAMOUL, Chems Eddine. Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron de couches minces en vue de leur utilisation comme biomatériaux. Caractérisation à l'usure et à la corrosion. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, (2020).
- [6] Wyko Surface profilers technical reference manual, version 2.2.2. Veeco metrology Group (1999) 2-6.

CHAPITRE III
RESULTATS & DISCUSSIONS

III. Résultats & discussions

Introduction

L'analyse bibliographique a montré que les implants et prothèses métalliques destinés à l'orthopédie (déformation et fractures...) et aux maladies en relation avec les tissus osseux (arthrose) sont fabriqués principalement, en aciers inoxydables austénitiques (exp. AISI 316L), alliages de titane (exp. Ti-6Al-4V), alliages de chrome-cobalt (exp. CrMoCo) et alliages (exp. NiTi) en raison de leurs propriétés mécaniques telles que la rigidité, la résistance mécanique à la compression, la résilience...etc. Cependant, les interactions physicochimiques à l'interface implant/tissu biologique, rendent la longévité des implants, c'est-à-dire la durée en service, difficile. Ils présentent également d'autres inconvénients majeurs tels qu'une faible résistance à la corrosion en milieux biologiques, une faible résistance à l'infection bactérienne et une aptitude à la dégradation par usure-frottement lorsqu'il s'agit de prothèse.

Pour rappel : un implant est une seule pièce (exemple d'un implant dentaire (une dent)) alors qu'une prothèse dentaire englobe deux semi-prothèses (le maxillaire supérieur et/ou inférieur). Une prothèse est un dispositif artificiel destiné à remplacer un membre, un organe ou une articulation.

D'un côté, les modifications de surfaces des implants, tel que l'anodisation, traitement par diffusion, les dépôts CVD/PVD, électrolytiques Sol-gel...etc., sont des moyens efficaces pour améliorer les propriétés de surface des implants de manière à éviter l'invasion bactérienne et faciliter l'adhésion cellulaire (l'ostéointégration). D'un autre côté les caractéristiques de surface telles que la rugosité, la mouillabilité et la composition chimique affectent le taux d'adhésion des bactéries [1].

Le travail expérimental, ci-présent, est un complément qui renforce les connaissances dans ce domaine très exigu de la science des matériaux, qu'est l'ingénierie des surfaces. On se propose de tester les performances requises aux biomatériaux à une série d'échantillons, élaborée et mise au point selon un design particulier.

Ce chapitre se divise en deux parties. La première partie présentera une étude tribologique et électrochimique sur des multicouches en TiN et TiO₂. La deuxième partie sera consacrée à une étude comparative de la biocompatibilité des surfaces TiN et TiO₂.

III. Résultats & discussions

PREMIERE PARTIE : ANALYSE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES MULTICOUCHES DE TiN ET DE TiO₂

III.1. Analyse des propriétés physico-chimiques des multicouches de TiN et TiO₂

III.1.1. Interprétation des spectres de diffraction X

Les diffractogrammes représentant la diffraction des rayons X sont représentés séparément dans les figures III.1 a, b et c.

Les valeurs de l'angle de Bragg (2θ) théoriques c'est-à-dire selon les cartes ICDD (© 2013 International Centre for Diffraction Data) sont reportées dans le tableau III.1 pour une comparaison avec les valeurs expérimentales.

Tableau III.1. Positions théoriques 2θ de différentes phases selon les cartes ICDD

2θ (°)	C1	C2	C3	Si	Ti	TiN	TiO ₂ -Anatase
38.63		*	*	38.615 (200)			37.984 (020)
41.313	*	*	*		40.985(100)	41.23 (111)	42.472 (002)
44.957	*	*	*		44.926 (002)		43.732 (021)
47.164	*	*			47.004 (100)	47.98 (200)	48.76 (102)
54							52.688(112)
56.454	*	*	*				
62.684	*				62.420 (102)		61.693 (220)
66							65.884 (221)
73	*	*	*	74.266 (400)	74.64 (110)	70.198 (220)	73.849 (113)

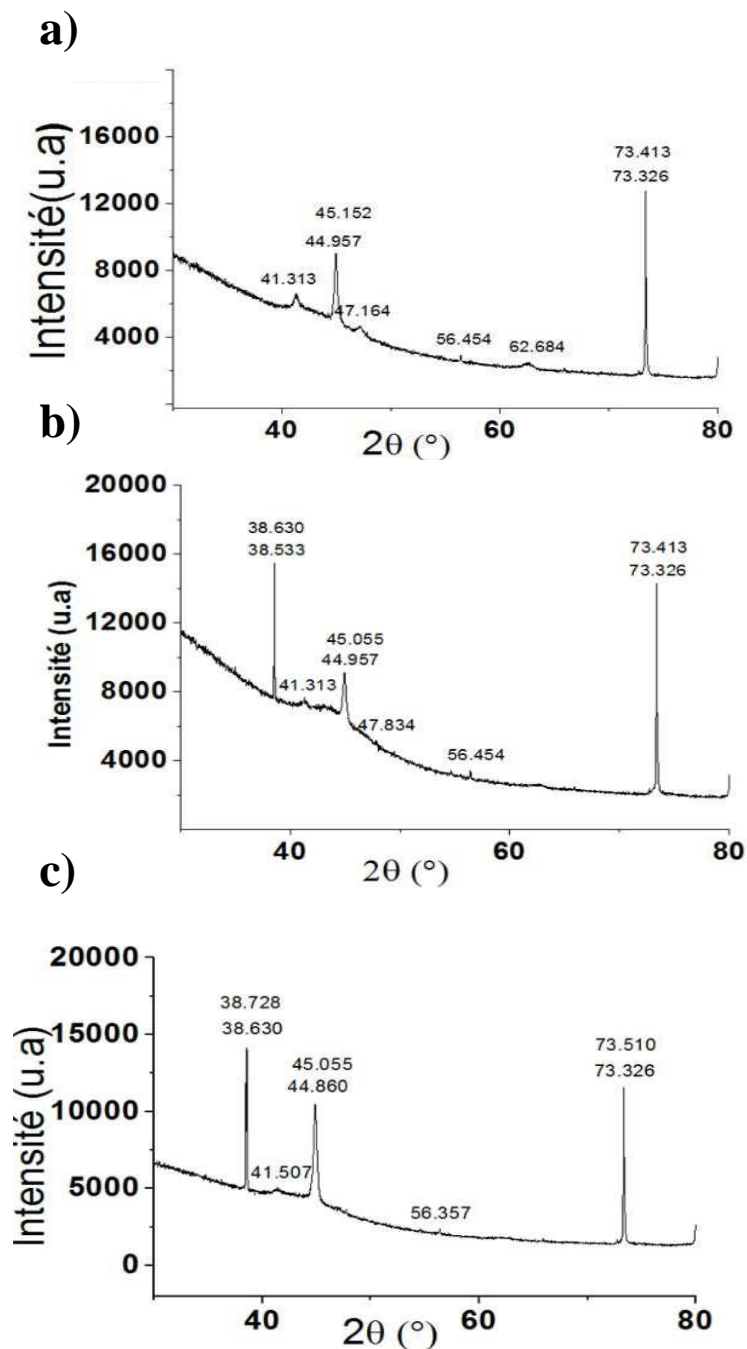


Figure III.1. Spectres de diffraction X obtenu sur les échantillons (a) C1 (b) C2 et (c) C3

En utilisant le paramètre de la distance réticulaire $d_{(hkl)}$ recalculé à partir des valeurs de 2θ (obtenues expérimentalement) grâce à la loi de Bragg, il devient possible de faire une comparaison avec les valeurs des tables des cartes ICDD.

Premier exemple de calcul

- 1) Pic à $2\theta=41.313^{\circ}$, et $2\theta=47.164^{\circ}$ (éventuellement $2\theta=73.326^{\circ}$) sont utilisés pour le calcul des paramètres $d_{(hkl)}$ et $a_{(hkl)}$ (paramètre de la maille cubique)

III. Résultats & discussions

Selon les équations 1 et 2 avec λ (Co $k\alpha$) = 1.789 Å.

$$[r^*_{(hkl)}]^2 = Q_{hkl} = (4 \sin^2 \Theta_{hkl}) / \lambda^2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

Dans ce cas

$$[r^*_{(111)}]^2 = 0.155 = 1/d^2_{(111)} \quad a_{(111)} = 4.399 \text{ \AA} \quad d_{(111)} = 2.54 \text{ \AA} \quad d_{(200)} = 2.24$$

$$d_{(220)} = 1.499$$

$$[r^*_{(200)}]^2 = 0.199 = 1/d^2_{(200)} \quad a_{(200)} = 4.48 \text{ \AA}$$

$$[r^*_{(220)}]^2 = 0.445 = 1/d^2_{(220)} \quad a_{(220)} = 4.23 \text{ \AA}$$

La valeur moyenne est $a = 4.36 \text{ \AA}$. De plus, la littérature donne $a_{(111)} = 4.244 \text{ \AA}$ [2] et $a_{(111)} = 4.239 \text{ \AA}$ [3].

Deuxième exemple de calcul

Pour la phase Ti (Titane) avec une structure Hexagonale compacte (HCP) on obtient $d_{(100)} = 2.555 \text{ \AA}$ et le paramètre $a = 2.950 \text{ \AA}$.

$d_{(002)} = 2.341 \text{ \AA}$ qui nous permettra de calculer le paramètre de maille $c = 4.682 \text{ \AA}$ en utilisant l'équation 3

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

Tous les spectres sont regroupés dans la figure III.2 pour montrer la cohérence des pics théoriques avec les pics expérimentaux.

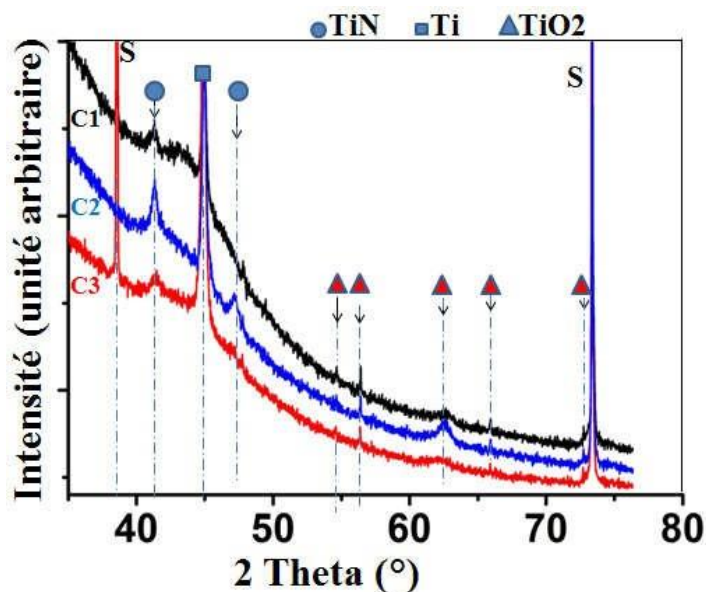


Figure III.2. Représentation de tous les spectres de diffraction des rayons X (S : substrat)

III. Résultats & discussions

En conclusion

Les spectres de diffractions ont été interprétés en référence aux cartes ICDD et en référence à de nombreux travaux [2-4].

Les pics aux positions $2\theta = 38.47^\circ$ et $2\theta = 73.32^\circ$ résultent de la diffraction du substrat en **silicium** : Si (200) and Si (400) en référence à ICDD 01-078-6300.

Les pics aux positions [$2\theta = 41.313^\circ$ et $2\theta = 47.164^\circ$] correspondent à **la phase TiN** TiN(111) et TiN (200) respectivement en référence à ICDD # 01-074-1214),

La phase Ti est caractérisée par le pic (002) à [$2\theta = 44.957^\circ$] en référence à ICDD standard cards # 00-044-1294.

La phase anatase, TiO₂ est représentée par les pics aux positions : $2\theta = 56.45^\circ$ (211), 62.7° (220) en référence à ICDD # 01-072-0021 (λ Co K α 1 = 1.78896 Å).

Le résultat final est présenté sous forme d'une superposition des spectres DRX pour les échantillons C1, C2, et C3.

III. Résultats & discussions

III.1.2. Analyse des microstructures

Les dépôts réalisés ont été analysés par MEB afin d'estimer, l'épaisseur et de voir la structure (coupes transversales) ainsi que la morphologie de surface.

Les images obtenues sont présentées dans la [figure III.3](#). On peut observer que les dépôts ont totalement couvert les substrats et donc on peut dire qu'il y a une certaine uniformité microstructurale ; régularité dans la déposition.

Les figures III.3 (a, b et c) présentent des images réalisées sur des coupes transversales des dépôts C1, C2 et C3 respectivement. Elles montrent la structure « colonnaire » typique des dépôts par voie PVD c'est-à-dire que les grains croissent en colonnes. On peut voir des nano-colonnes alignées verticalement, ayant une taille (largeur horizontale) mesurée à la mi-épaisseur, entre 70 et 120 nm.

La séquence des couches alternatives est clairement apparente. Les frontières entre les couches sont visibles et montrent les différentes interfaces. Il est donc possible de compter les couches et d'estimer approximativement le format des nano-cristallites. Un exemple est donné dans la figure III.3.c. Les différentes couches apparaissent sous la forme de « strates » indiqués par des traits interrompus.

III. Résultats & discussions

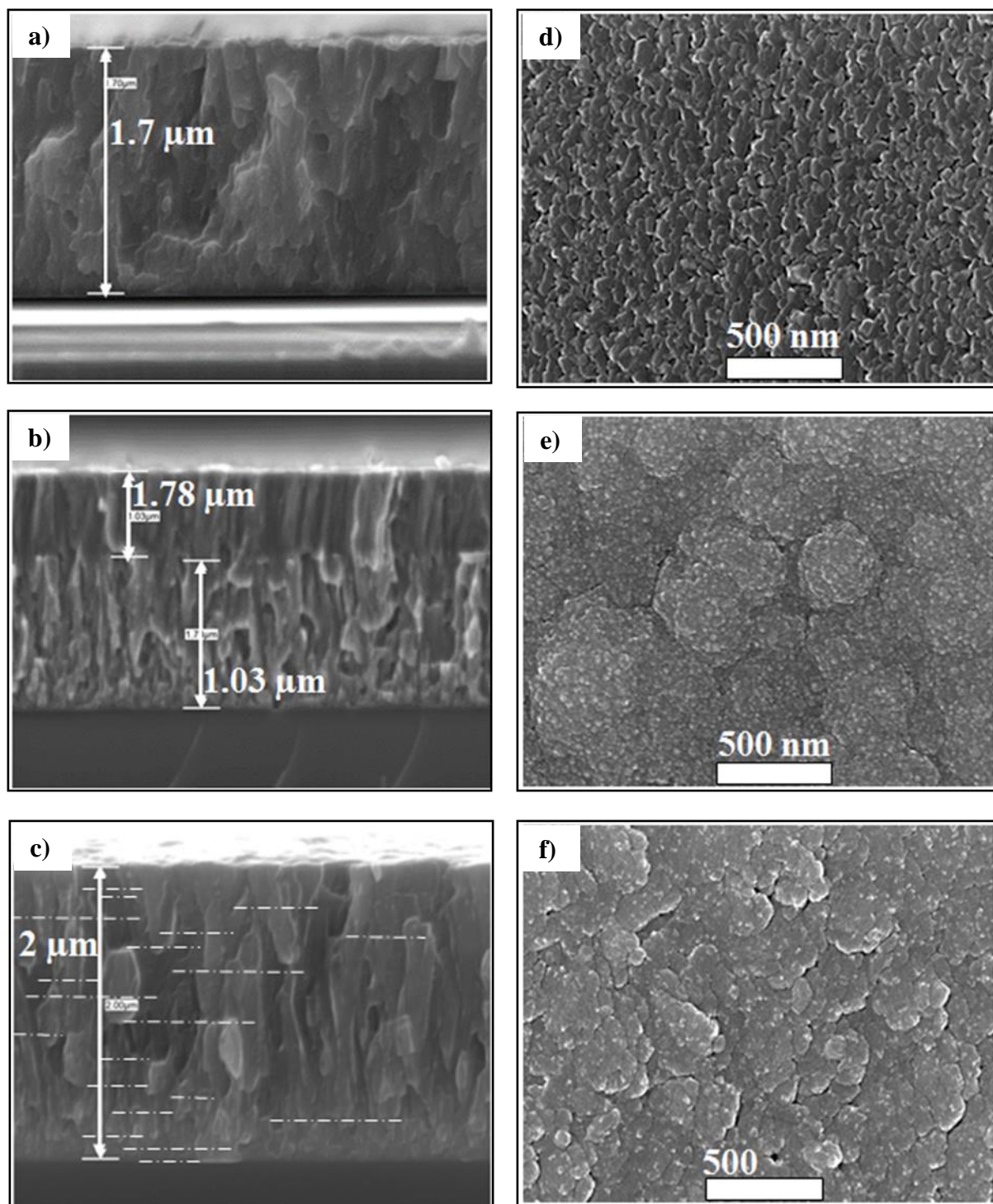


Figure III.3. Images MEB de coupes transversales des dépôts : (a) C1, (b) C2 et (c) C3. Images MEB de morphologies des surfaces : (d) C1, (e) C2 et (f) C3.

Les images MEB, présentées dans la figure III.3, montrent également, une différence dans la morphologie des surfaces de la couche TiN (figure III.3 (d)) en comparaison par les couches TiO₂ (figure III.3 (e-f)). Ce sont les « dômes » des colonnes. Ceux montrés par le spécimen C1 (TiN Fig. III.3.d) sont plus fins que ceux des spécimens C2 et C3.

III. Résultats & discussions

Des « protubérances » et des micropores sont observés dans tous les dépôts. Une microstructure fine ; constituée par de petits grains est observée dans le cas du dépôt TiN.

Des « agglomérations sphériques » de colonnes séparées par des vides (pores) sont observées sur les surfaces des couches en TiO₂. Elles montrent une morphologie compacte et homogène.

L'épaisseur totale des dépôts estimée par observation directe au MEB et la composition chimique globale analysée par EDS, sont présentées dans le [tableau III.2](#).

Tableau III.2. Les résultats des mesures d'épaisseurs et des compositions totales des dépôts

Echantillon	Epaisseur (µm)	Composition (at.%)		
		N	O	Ti
C1	1,6	4,2	6,3	89,5
C2	2,0	0	13,5	86,5
C3	2,6	0	27,9	72,2

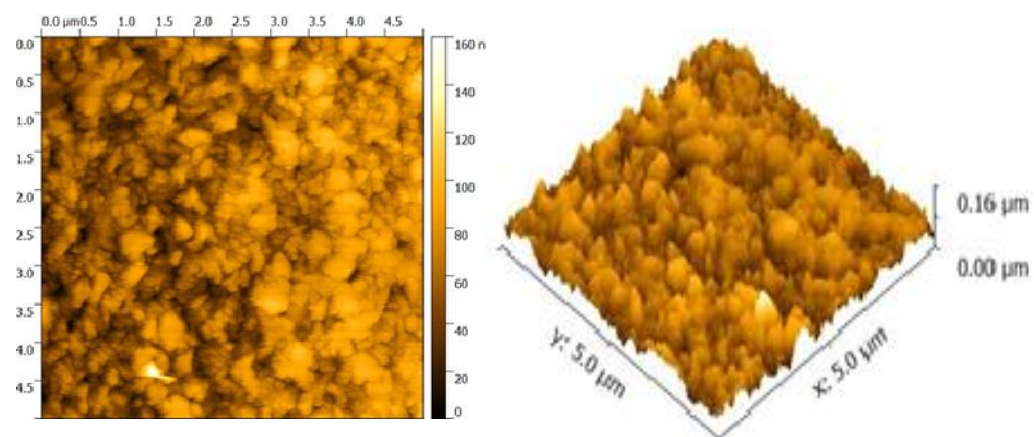
III.1.3. Morphologies de surfaces

La morphologie de surfaces a été observée à l'aide du microscope à force atomique AFM. La [figure III.4](#) présente les images AFM en 3D des dépôts obtenus. La rugosité a été caractérisée par R_a (Rugosité arithmétique moyenne) et R_q (rugosité quadratique moyenne). Les valeurs mesurées sont présentées dans le [tableau III.3](#).

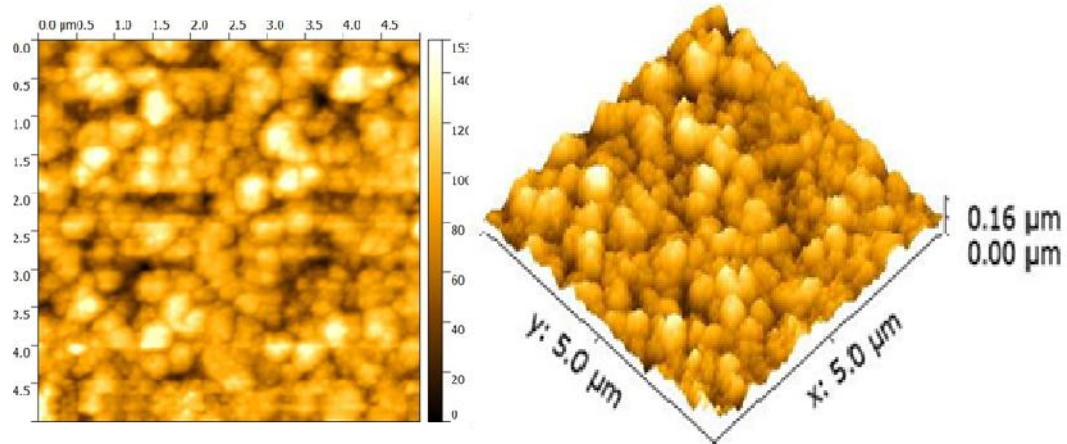
Tableau III.3. Les résultats des mesures de rugosité des dépôts

Echantillon	Ra (nm)	Rq (nm)
	± 0.1	± 0.2
C1	6,3	8
C2	5,2	6,4
C3	7,4	6

a)



b)



c)

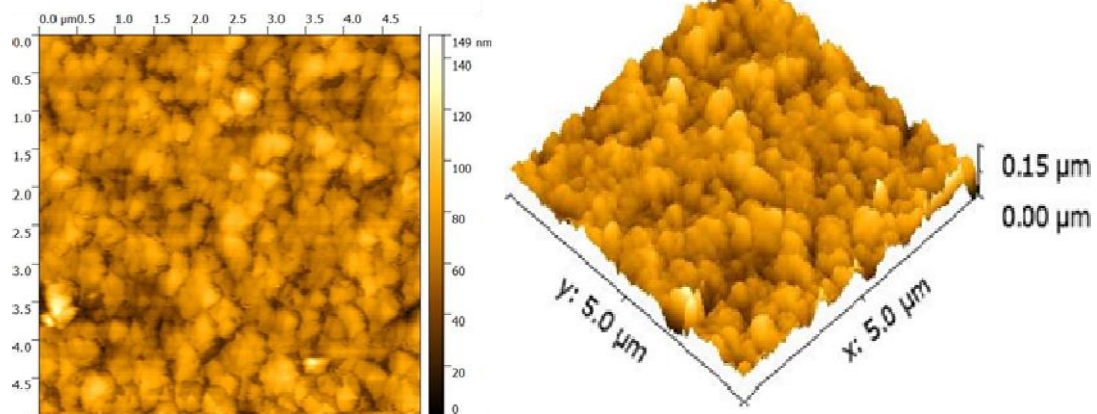


Figure III.4. Les images AFM de C1, C2 et C3 en multicouches déposées sur des substrats en Si (100)

III. Résultats & discussions

La figure III.5 présente les résultats des tests de mouillabilité permettant d'estimer l'hydrophobicité des surfaces :

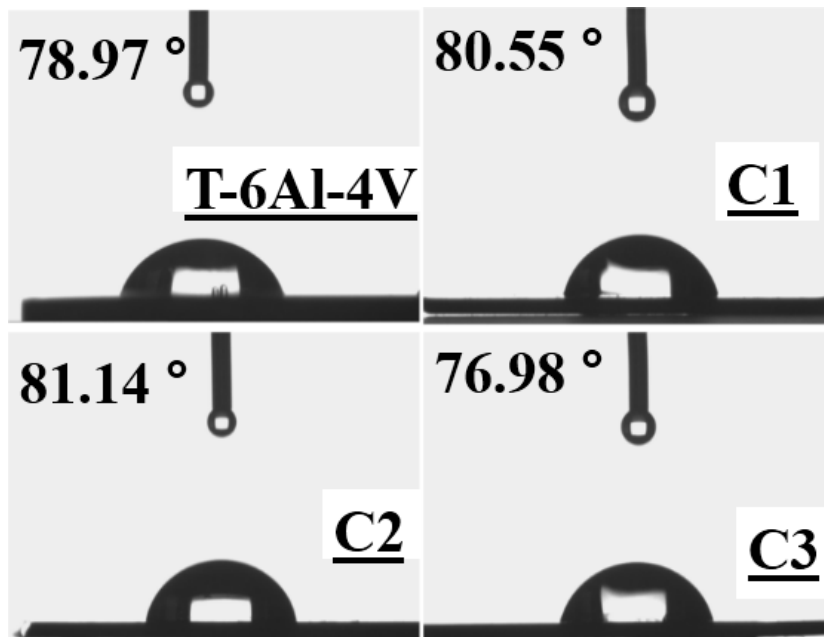


Figure III.5. Evaluation de la mouillabilité des surfaces

En général, la revue bibliographique suggère que l'hydrophobicité des surfaces des revêtements dépend essentiellement de la qualité physico-chimique c'est-à-dire de la densité des pores, des droplets, des fissures, moins de contaminants (C, O₂) et bien entendu d'une rugosité faible. Elle est une conséquence de l'énergie superficielle. Une surface hydrophobe est souvent recherchée dans les biomatériaux car elle s'oppose à l'adhésion bactérienne. Dans ce travail, les résultats obtenus indiquent que tous les angles de contact θ (mesurés) sont assez proches et sont autour de $\sim 80^\circ$.

Le fait qu'ils aient des rugosités très proches en serait probablement la raison. La nature de la couche superficielle (TiN ou TiO₂) ne semble pas jouer un quelconque rôle.

III. Résultats & discussions

En conclusion

-L'analyse par MEB montre une nette différence dans les microstructures superficielles. Tous les dépôts obtenus sont compacts. L'analyse par AFM révèle des « dômes » intenses et assez « pointus » pour le cas de C1.

- Il n'y a pas de différence significative entre les valeurs mesurées de la rugosité. Le spécimen C1 a une rugosité quadratique moyenne R_q légèrement supérieure à celles de C2 et C3.

- La teneur en oxygène semble n'avoir aucune influence sur la rugosité de surface dans les conditions utilisées puisque C2 et C3 présentent toutes les deux des topographies (rugosité) de surface similaires (R_a et R_q).

- Les résultats quantitatifs de l'analyse AFM sont en accord avec de précédents travaux [5].

III.2. Analyse des performances électrochimiques et tribologiques

Un des critères de base, pour choisir un matériau afin d'être implanté dans le corps humain (animal), est la résistance à la corrosion. Elle doit être mesurée dans un milieu agressif simulant le corps humain (exp. la solution de Hank) à la température de 37 °C.

Les fluides physiologiques sont des milieux corrosifs pour les biomatériaux. En termes de corrosion, elles contiennent un grand nombre d'ions (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} ...) agressifs, donc susceptibles d'interagir avec le biomatériau et provoquer sa dégradation. De plus, ces solutions contiennent des acides organiques qui réduisent la stabilité du film passif, se traduisant par un potentiel plus négatif.

III.2.1. Analyses des performances électrochimiques

III.2.1.1. Essais potentiodynamiques

La figure III.6 présente les courbes potentiodynamiques des échantillons d'alliage de titane non revêtus (substrat Ti-6Al-4V) et revêtus (C1, C2 et C3) dans la solution de Hank à 37°C. On peut constater que les revêtements multicouches améliorent la résistance à la corrosion du substrat.

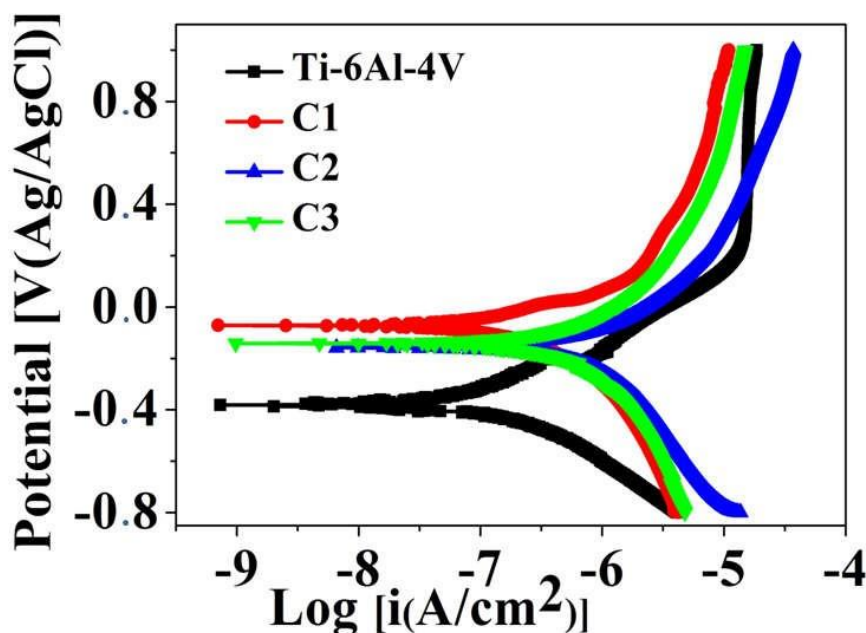


Figure III.6. Courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons testés dans la solution de Hank à 37°C

III. Résultats & discussions

La densité du courant de corrosion (i_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}) sont obtenus par l'intersection de l'extrapolation des courbes anodiques et cathodiques de Tafel.

Une densité de courant de corrosion plus faible (i_{corr}) et un potentiel de corrosion plus élevé (E_{corr}) indiquent que l'échantillon a une excellente résistance à la corrosion.

D'après la figure III.6, le potentiel de corrosion le plus noble correspond à l'échantillon C1.

Cependant, lorsque les films passifs sont à l'état stable (+0,2 V/(Ag/AgCl)), la densité de courant passif de l'échantillon C2 a montré une tendance à augmenter légèrement.

Dans le tableau III.4, R_p représente la résistance de polarisation. Elle exprime la somme de toutes les résistances du système électrochimique. Il est clair que C1 possède la plus grande résistance R_p . Elle est presque le double de celles obtenues dans tous les cas.

Les paramètres β_a et β_c , données en V/dec, expriment les pentes des courbes dans la région anodique et cathodique.

Les paramètres quantitatifs du tableau III.4 indiquent que i_{corr} de C1 est $\sim 0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et que E_{corr} se rapproche de zéro (donc des valeurs positives) soit -0.071 V/Ag/AgCl.

La densité de courant de l'échantillon C1 est au moins inférieure de deux fois (02) par rapport à C2 et C3 soit 0,15 et 0,1 respectivement. Le substrat Ti-6Al-4V (non revêtu) présente le potentiel de corrosion le plus élevé ($E_{\text{corr}} = -0,345 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$) et un i_{corr} légèrement inférieur à C2.

Tableau III.4. Les paramètres de polarisation potentiodynamique de différents revêtements dans la solution de Hank à 37 ° C. Les données sont les valeurs moyennes de trois tests.

	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²).10 ⁻⁶	R_p (Ω .cm ²)
Ti-6Al-4V	0,309	0,185	-0,345	0,117	490 841,17
C1	0,169	0,252	-0,071	0,049	896 077,23
C2	0,222	0,320	-0,156	0,152	364 074,30
C3	0,243	0,317	-0,142	0,105	568 623,21

Sur la base des résultats quantitatifs obtenus (valeurs de la résistance R_p), on peut classer par ordre croissant les performances électrochimiques des échantillons testés :

C1 > C3 > Ti-6Al-4V > C2 (tableau III.4).

III. Résultats & discussions

En conclusion

À partir des courbes de polarisation potentiodynamiques, on peut conclure que le revêtement C1 a la meilleure résistance dans un environnement corrosif, ce qui suggère que la surface du revêtement TiN améliore suffisamment la résistance à la corrosion du substrat Ti-6Al-4V. Cela peut s'expliquer par la couche de nitrure plus stable que celle de TiO₂ agissant comme une barrière contre la corrosion [6].

La nature protectrice de la surface Ti/TiN du revêtement multicouche (plusieurs bicouches) dans la solution de Hank pourrait être attribuée à leur plus faible porosité comme suggéré par Shukla *et al.* 2017 [7].

Les paramètres de corrosion i_{corr} et E_{corr} sont du même ordre de grandeur et en bon accord avec la littérature [7 - 9].

III.2.1.2. Essais de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimiques des revêtements ont été réalisées après des mesures de potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'électrode de travail dans la solution de Hank à 37°C pendant 1 h, avec une perturbation sinusoïdale égale à 10 mV dans une plage de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz.

Les spectres obtenus ont été ajustés à l'aide du logiciel Zview par l'application d'un modèle de circuit équivalent.

La [figure III.7](#) présente les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus. Les diagrammes de Nyquist pour chacun des spécimens testés se présentent sous forme d'un arc ou un demi-cercle.

Les courbes « fitées » par Zview sont représentées par des traits continus. On peut voir que :

- tous les revêtements (C1, C2 et C3) présentent un rayon de courbure plus grand que le substrat Ti-6Al-4V
- deux comportements capacitifs sont clairement représentés dans la plage de fréquences basses et moyennes du diagramme de Nyquist.

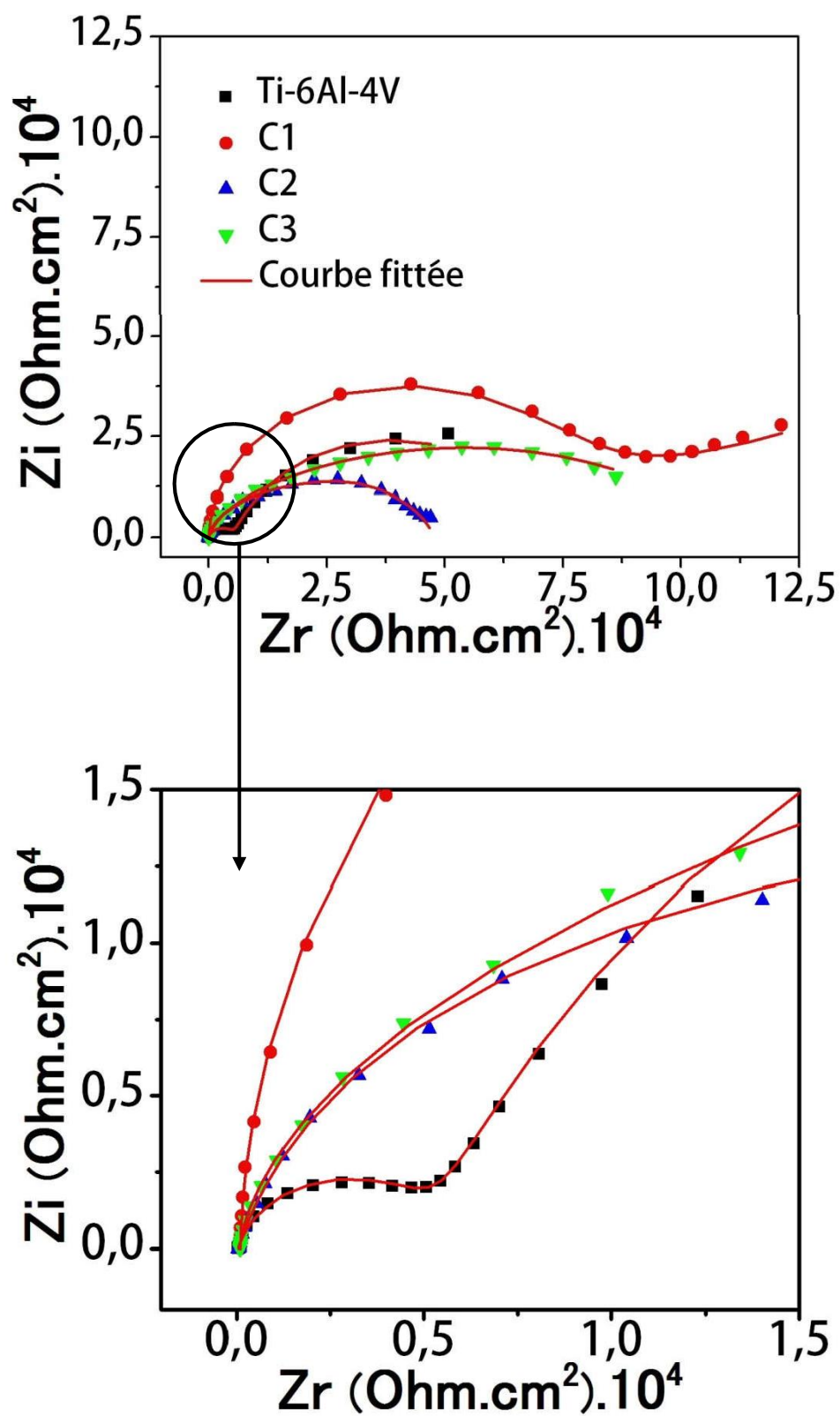


Figure III.7. Diagrammes de Nyquist obtenus pour le substrat Ti-6Al-4V et les revêtements C1, C2 et C3

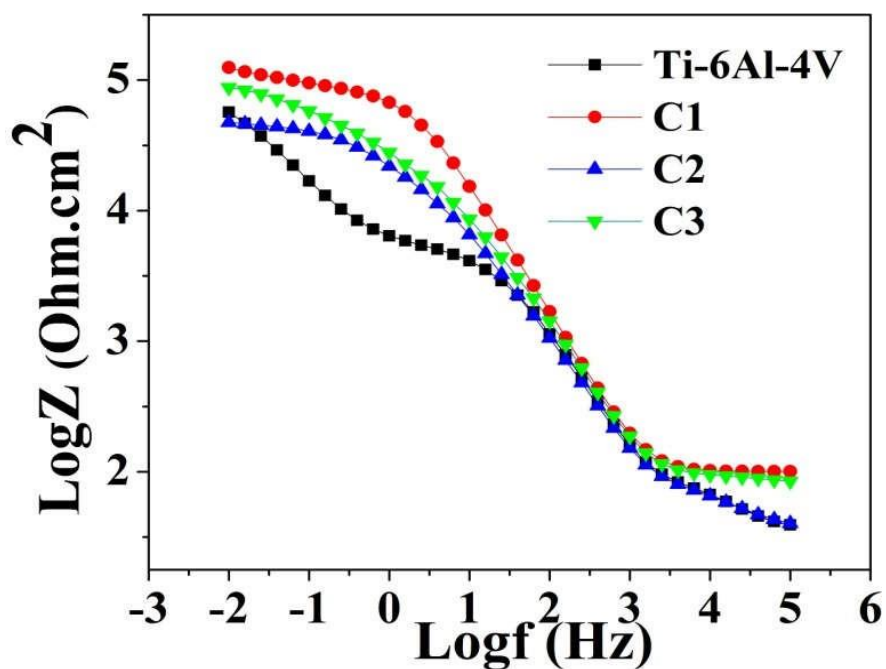


Figure III.8. Les diagrammes de Bode (Impédance vs. fréquences) obtenus pour le substrat et les revêtements C1, C2, et C3

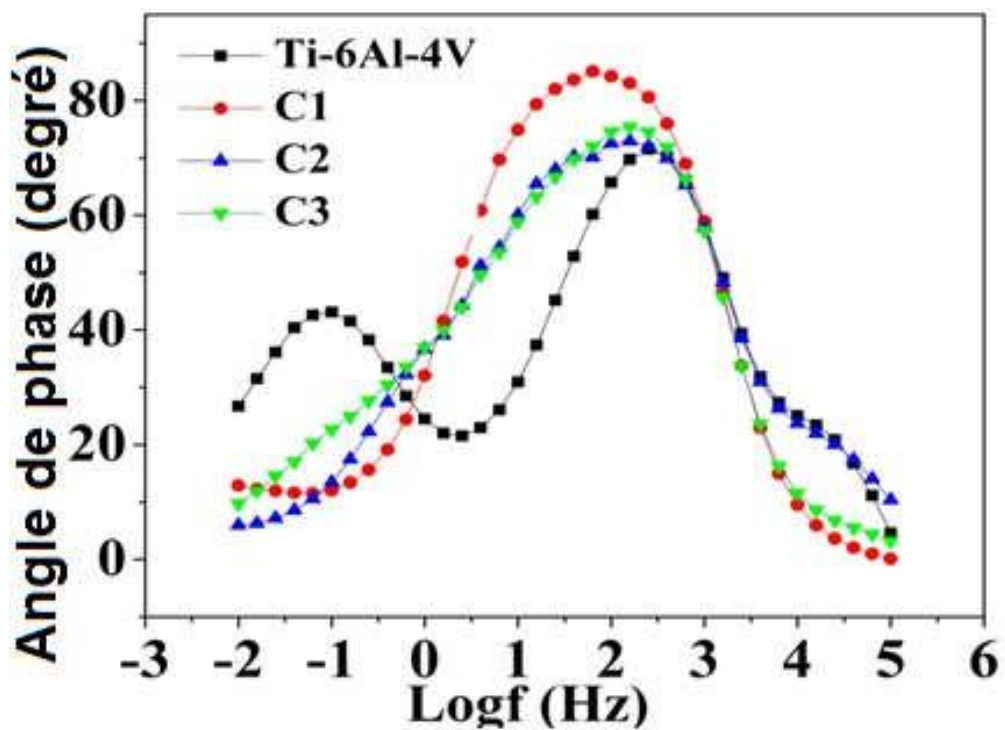


Figure III.9. Les diagrammes de Bode (angle de phase vs. fréquences) obtenus pour le substrat et les revêtements C1, C2, et C3

III. Résultats & discussions

La figure III.7 présente les diagrammes de Nyquist obtenue pour le substrat Ti-6Al-4V et les revêtements C1, C2 et C3. L'échantillon C1 possède le plus grand diamètre de boucle (plus large), suggère qu'il offre la résistance à polarisation la plus élevée.

Les données EIS dans les diagrammes de Bode (Fig.III.8 et Fig.III.9) confirment les hautes performances électrochimiques de l'échantillon C1, les faibles performances du substrat Ti-6Al-4V et surtout la présence de deux boucles capacitives. Ainsi, deux constantes de temps sont observées pour le substrat Ti-6Al-4V.

De tels comportements indiquent des propriétés améliorées du film passif dans de telles conditions, déjà observées en technique potentiodynamique (Fig. III.6).

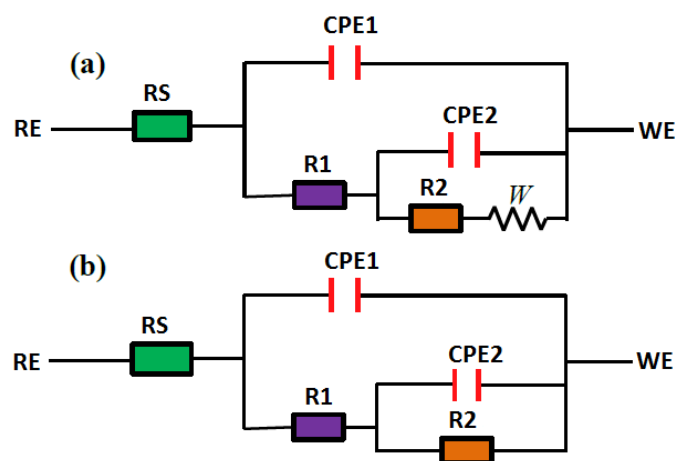


Figure III.10. Les modèles de circuit électrique équivalent utilisés pour : (a) le substrat Ti-6Al-4V et (b) les revêtements C1, C2 et C3 (WE = électrode de travail et RE = électrode de référence).

La figure III.10 (a) indique le modèle de circuit électrique équivalent sélectionné pour le substrat Ti-6Al-4V. La figure III.10 (b) indique le modèle de circuit électrique équivalent sélectionné pour les revêtements C1, C2 et C3. Ce modèle a été proposé dans la littérature pour les revêtements multicouches Ti-6Al-4V/Ti/TiN [7], Ti-6Al-4V/TiO₂ [8] et Ti-6Al-4V [10].

III. Résultats & discussions

Tableau III.5. Paramètres des impédances électrochimiques des revêtements et du Ti-6Al-4V nu, obtenus par le logiciel Zview selon le modèle de circuit équivalent appliqué

Echantillon	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	PE1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$). 10^{-6}	α_1	R1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$). 10^{-6}	α_2	R2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Ti-6Al-4V	45.82	3.5	0.85	5.5	92.9	0.79	66.32
C1	99.87	1.1	0.98	75.1	43.8	0.52	107.32
C2	45.93	4.3	0.84	23.2	22.2	0.72	24.65
C3	88.67	1.6	0.94	10.4	13.6	0.51	94.590

Interprétation des résultats (SIE)

a) le substrat Ti-6Al-4V

La littérature a montré une certaine controverse au sujet du circuit équivalent sélectionné (CEE) modélisant le comportement électrochimique de l'alliage Ti-6Al-4V dans la solution de Hank à 37 ° C. Cependant, tous [8, 11, 12] conviennent qu'il y avait des preuves de la formation d'un film d'oxyde à deux couches (essentiellement TiO_2 [12]) composé d'une couche interne dense et d'une couche externe poreuse. Dans ce cas, le modèle CEE consiste en la résistance à la solution de Hank, R_s . R_1 , CPE1 sont la résistance et la capacité de la couche poreuse (externe) avec l'électrolyte à l'intérieur du pore et R_2 , CPE2 sont la résistance et la capacité de la couche barrière (intérieure). W est l'impédance de Warburg.

Les résultats détaillés répertoriés dans le [tableau III.5](#) indiquent une résistance de la couche externe ($R_1 \sim 6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) inférieure à celle de la couche interne d'un facteur onze ($R_2 = 66 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), ce qui confirme l'hypothèse que la résistance à la corrosion est déterminée par la couche intérieure dense.

b) les revêtements

Dans le cas des revêtements C1, C2 et C3, R_1 est la résistance de transfert de charge produite par la couche de revêtement et R_2 est la résistance de transfert de charge qui se produit à la surface du substrat. CPE₁ et CPE₂ sont des éléments à phase constante utilisés pour remplacer la capacité double couche de la couche barrière.

En d'autres termes, R_1 représente la résistance de la couche de revêtement résultant des défauts du revêtement (pores) et R_2 est la résistance au transfert de charges de l'interface revêtement/substrat.

III. Résultats & discussions

CPE1 et CPE2 sont des capacités aux interfaces solution/revêtement et revêtement/substrat, respectivement.

Comme on peut le voir clairement sur la figure III.7, les données sont bien ajustées au circuit équivalent proposé.

Statistiquement, les valeurs moyennes de χ^2 sont de l'ordre de 10^{-3} et les pourcentages d'erreur correspondant à chaque composant du circuit équivalent sont $<$ à 8%. Une concordance parfaite, entre la courbe expérimentale et la courbe ajustée a été montrée sur la figure III.7.

En conclusion

Les résultats de SIE (Nyquist et Bode) montrent un ordre de performances électrochimiques tel que : $C1 > C3 > \text{Ti-6Al-4V} > C2$.

Les deux techniques (potentiodynamiques et la SIE) sont en parfaite concordance et elles montrent une supériorité de la couche superficielle TiN sur TiO_2 .

III.2.2. Analyses des performances tribologiques

Les résultats quantitatifs des tests de glissement (volume d'usure) des échantillons osseux ne sont pas faciles à obtenir car la reproductibilité des résultats n'est pas vérifiée. La raison principale étant la constitution structurale de l'os. C'est la raison pour laquelle ce résultat ne sera pas présenté.

Tel que défini dans la littérature, la structure d'un os est constituée de fibrilles de collagène minéralisées [14]. Le terme « structure » fait référence à sa constitution basée sur «les ostéons» circulaires comme démontré dans des travaux antérieurs [15].

Dans ce qui suit, les performances tribologiques de tous les échantillons dans la solution de Hank à 37°C seront présentées et discutées.

Des pions en os ont été prélevés sur un fémur de bovin adulte et préparés selon les dimensions (Φ 6 mm x 20) requises par le tribomètre en configuration pion-disque (Chapitre II, figure II.11)

III.2.2.1. Evolution du coefficient de frottement (COF)

La figure III.11 présente les résultats tribologiques des échantillons testés contre des broches osseuses dans la solution de Hank à 37 ° C.

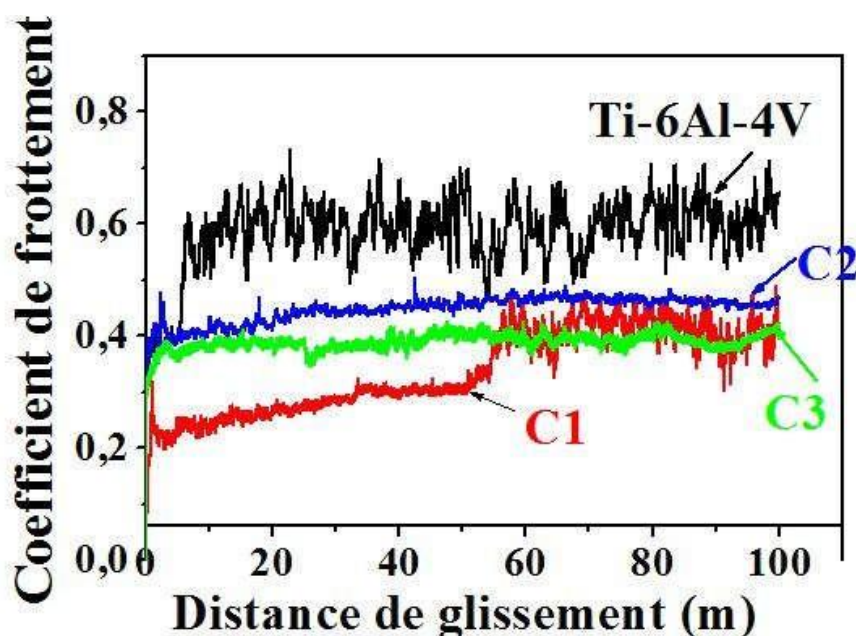


Figure III.11. Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement contre un pion en os à l'état lubrifié

III. Résultats & discussions

Dans tous les cas, les courbes du coefficient de frottement présentent d'une manière générale deux stades. Dans le premier stade, les valeurs des coefficients de frottement sont les plus faibles. Ce stade représente un rodage. Il est suivi d'une augmentation brusque jusqu'à un deuxième stade où le COF se stabilise. Ce deuxième stade représente l'état stationnaire.

Lors des tests de glissement en présence de lubrification par la solution de Hank, le coefficient de frottement du substrat Ti-6Al-4V devient instable et oscille autour de 0,6 après la première période ~10 m jusqu'à la fin du test (100 m).

L'échantillon C1 montre les valeurs les plus basses au début du test ; $0,2 < \text{COF} < 0,3$ jusqu'à ~50 m. Il augmentera ensuite pour fluctuer autour de 0.34 jusqu'à la fin du test.

C2 et C3 atteignent l'état stationnaire dès le début de l'essai, après quelques mètres de distance de glissement, et bien avant C1.

Le scénario le plus probable serait le suivant : le premier contact entre l'os (matière vivante) et le disque (matière céramique) se déroule avec des arrachements (osseux) qui vont avoir lieu du fait de la différence très importante entre les duretés des deux (02) antagonistes. Par la suite, le processus de dégradation (de la matière vivante) se fera de façon plus accélérée dû à une usure plus sévère.

L'analyse des pistes d'usure révélera d'autres phénomènes ayant eu lieu lors de ce contact mécanique ; la formation d'un 3^{ème} corps. Il semblerait que la solution de Hank ne joue pas un quelconque rôle de lubrification.

La [figure III.12](#) affiche les valeurs moyennes du COF à l'état stationnaire et les taux d'usure spécifiques (Ws) estimés sur la base de la perte de volume. Le taux d'usure est calculé à partir de profils 2D obtenus par profilométrie optique interférométrique.

Les résultats des calculs ont été faits par un petit logiciel (élaboré à l'ENSAM de Cluny).

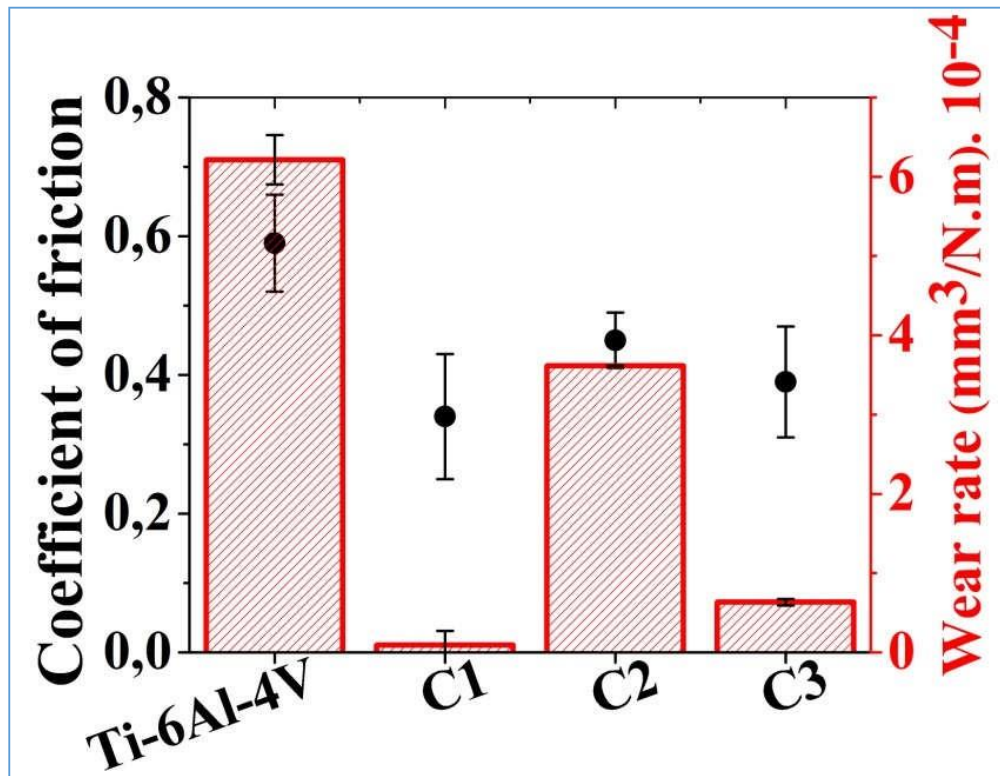


Figure III.12. Evaluation du taux d'usure spécifique et valeurs COF moyen pour le substrat et les revêtements.

Les résultats révèlent que la meilleure performance a été obtenue par l'échantillon C1 avec comme prévu W_s le plus petit $\sim 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ tandis que la plus mauvaise a été obtenue pour le substrat Ti-6Al-4V ($621,4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$).

Les valeurs numériques sont regroupées dans le [tableau III.6](#).

Tableau III.6. Valeurs moyennes du taux spécifique d'usure

	Taux spécifique d'usure (mm³/N.m). 10 ⁻⁶
Ti-6Al-4V	621.46 ± 31
C1	9.29 ± 0.5
C2	361.34 ± 18
C3	63.30 ± 4

III. Résultats & discussions

En conclusion

Dans la première étape, le frottement est contrôlé par la différence de dureté et de rugosité de surface. Le pion osseux sera le premier antagoniste à subir les dommages car il possède les propriétés mécaniques les plus faibles et la surface de contact augmente, ce qui entraîne une force de friction plus élevée. Après plusieurs cycles, les débris d'usure seront plus durs et plus abrasifs, et seront générés à partir de l'ensemble du couple tribologique en contact (mélange de débris entre os et dépôts) conduisant à la seconde étape caractérisée par une usure abrasive.

Le volume d'usure produit est la caractéristique qui traduit la résistance de la surface en contact à l'usure par frottement. La surface TiN montre donc une supériorité sur les surfaces TiO₂ quelle que soit la teneur en O₂.

Ce résultat (Fig. III.12) soutient l'évolution du COF observée sur la Fig. III.11. Néanmoins, les résultats de la figure III.12 doivent être pris avec précaution en raison du manque de données et parce qu'ils sont nettement inférieurs à ceux obtenus dans la littérature [16]. Par ailleurs, il est clair que la solution de Hank ne joue aucun rôle de lubrification dans cette paire de contacts.

Afin de bien comprendre les mécanismes d'usure et de confirmer les discussions d'analyses tribologiques précédentes, une analyse qualitative des pistes d'usure a été entreprise.

III.2.2.2. Analyse des mécanismes d'usure

Les images MEB de la [Figure III.13](#) montrent les pistes d'usure observées sur les échantillons testés.

Il apparaît clairement que les mêmes mécanismes d'usure ont lieu lors des tests tribologiques.

Sur la figure III.13 (Ti-6Al-4V), on peut remarquer des rainures (rayures, sillons) parallèles à la direction de glissement.

Cet état indique que les échantillons ont subi une usure abrasive sévère. C'est la raison de l'augmentation du COF vers des valeurs relativement élevées (figure III.11).

Les images MEB sur les échantillons revêtus C1 indiquent également des zones d'abrasion. Les zones à l'extérieur de la piste d'usure sont couvertes par des quantités significatives de débris d'usure (zones encerclées, III.13 C1).

Les flèches noires indiquent des traces de délamination (décollement) du revêtement sur les bords de la piste d'usure ; cela signifie la disparition du revêtement après des essais de glissement. Les investigations menées par EDS indiquent la présence des éléments du revêtement (Ti, N) mais également des traces de la matière organique (Ca, C, Cl...), des éléments du substrat en plus de l'oxygène. Ce dernier peut provenir de la contamination durant le processus de déposition. Il est peu probable qu'une oxydation ait eu lieu car le test s'effectue à 37°C dans une solution liquide.

L'analyse des échantillons C2 et C3 indique toujours une usure abrasive (comme pour C1) caractérisée par des rainures le long de la piste. Cependant on remarquera des zones « sombres » sur les images indiquant que les surfaces sont recouvertes de « produit d'usure » qui s'est étalé sur la piste. L'analyse EDS indique la présence des éléments du revêtement (Ti), du substrat (Al, V) et de la matière organique provenant de l'os et ou de la solution de Hank.

Ainsi, un « film adhésif » a été créé entre les surfaces antagonistes en contact contenant des particules dures et abrasives (troisième corps). Le « film adhésif » est constitué d'un mélange de molécules (solution de Hank), de fragments osseux, de collagène et de particules du revêtement (nitrure de Ti, oxydes de Ti).

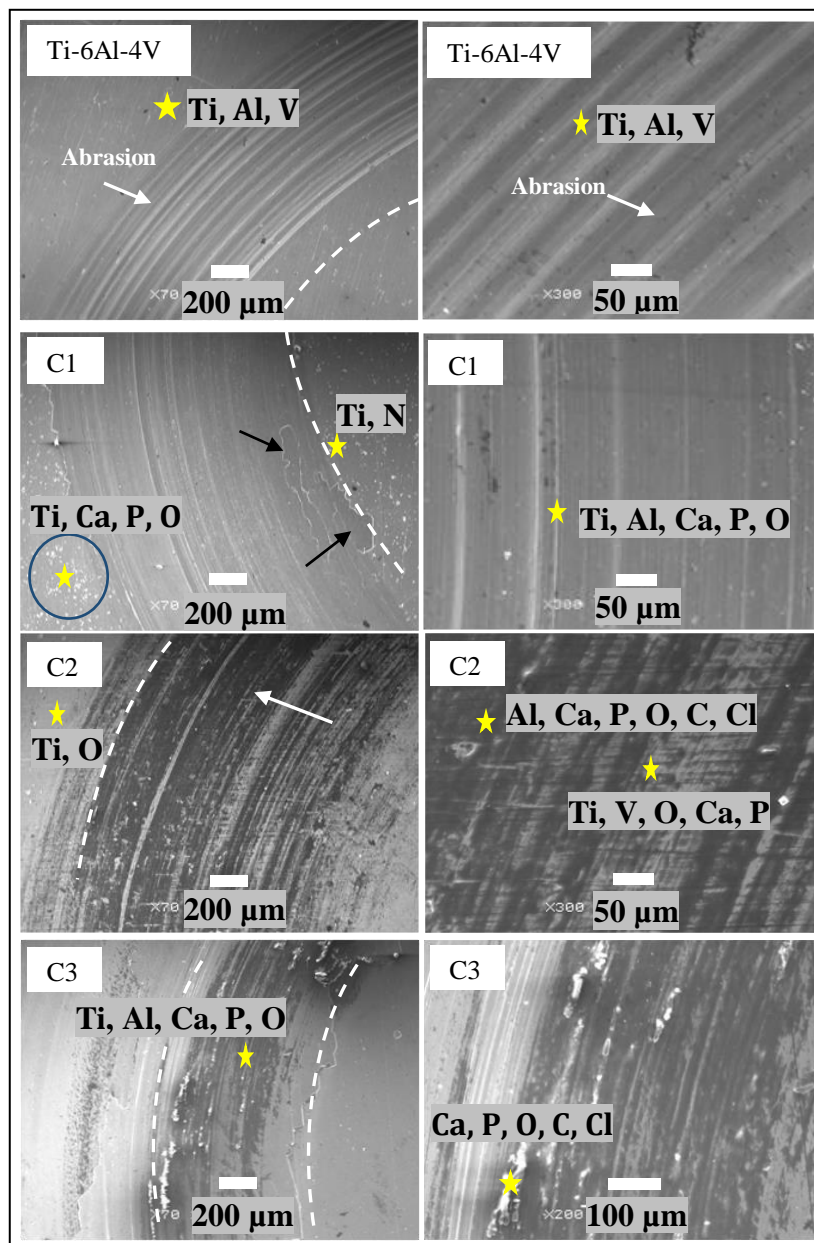


Figure III.13. Images MEB des pistes d'usure après les tests tribologiques

Dans tous les cas (C1, C2 et C3), il a été constaté un décollement du revêtement. Il se produit généralement à la limite (les bords) de la piste d'usure. Le décollement du revêtement était généralement causé par les contraintes résiduelles dans le substrat [17].

Cependant dans le cas présent d'autres phénomènes seraient probablement à l'origine de ce décollement. Il s'est produit : (i) lorsque la limite de la résistance à la fatigue des sous-couches, situées sous la piste d'usure a été atteinte. En d'autres termes à la limite de l'interface entre les sous-couches juste sous la surface soumise aux cycles charge / décharge, et les zones plus éloignée libres et non soumises aux cycles de fatigue; (ii) parce que la force de liaison (adhérence entre substrat et le revêtement) fournie par le procédé PVD utilisé, n'était pas suffisante pour éviter un tel décollement dans ces zones spécifiques.

III. Résultats & discussions

Une analyse de la partie usée du pion en os, après le frottement par glissement dans la solution de Hank a été entreprise afin de confirmer les analyses effectuées sur les disques.

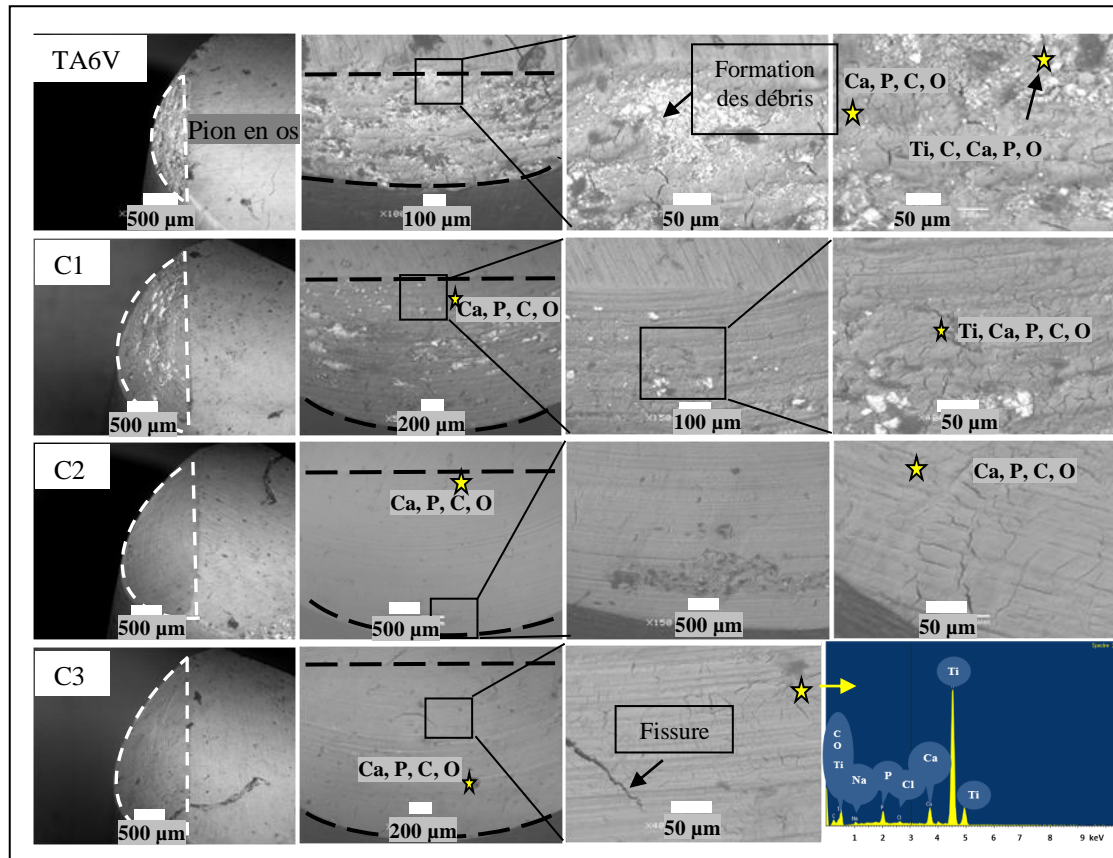


Figure III.14. Images MEB des traces d'usure sur les pions en os

La figure III.14 présente l'aspect de l'usure observée sur les bords circulaires des pions en os pris comme antagonistes contre les échantillons Ti-6Al-4V non revêtus et revêtus. Elle montre que la zone usée est très profonde dans tous les cas.

D'après la figure III.14, on peut noter un endommagement et une détérioration très importante du pion. Dans tous les cas on observe, dans les surfaces usées (zone agrandie), la présence de larges fissures, assez profondes en plus des rayures et des débris d'usure.

Les analyses EDS menées sur les débris d'usure indiquent la présence d'oxygène, d'éléments organiques (Na, Ca, Cl, P...) et de Ti. Ces résultats sont les signes d'un mécanisme d'usure abrasive à trois corps. Il confirme les observations et les hypothèses faites sur l'observation des disques.

Conclusion

Des revêtements multicouches ont été synthétisés et déposés sur des substrats métalliques en alliage Ti-6Al-4V par la technique de pulvérisation DC cathodique magnétron. Deux types de films ont été analysés, le premier étant une alternance de couches Ti sur couches TiN spécimens C1. Le second étant constitué de la même façon que C1 plus une dernière couche en TiO₂ avec deux taux d'oxygène différent représentés par les spécimens C2 et C3. L'analyse microstructurale montre l'apparition de la phase TiO₂ anatase dans C2 et C3 et la phase TiN cubique dans C1. Tous les spécimens testés dans la solution de Hank à 37°C montrent une résistance élevée à la corrosion. Les performances les plus élevées ont été révélées dans l'échantillon ayant TiN comme couche extérieure. Le principal mécanisme d'usure a été l'abrasion à trois corps. La couche extérieure en TiO₂ ne semble jouer aucun rôle dans l'inhibition de la corrosion ou comme lubrification.

DEUXIEME PARTIE : ETUDE COMPARATIVE DE LA BIOCOMPATIBILITE DES SURFACES DE TiN ET DE TiO₂ EN MONOCOUCHE

Il s'agit dans ce paragraphe d'analyser les performances antibactériennes des surfaces de TiN et de TiO₂. Le fait de travailler sur des monocouches ne change pas le comportement car c'est uniquement le comportement de la surface extérieure qui définit ces performances au contraire de la tribologie et de la corrosion qui dépend des sous couches superficielles.

Dans ce paragraphe D1, D2 et D3 sont respectivement : les dépôts de TiN, de TiO₂ à 10% O₂ et de TiO₂ à 20% O₂.

III.1 Propriétés physicochimiques des monocouches de TiN et de TiO₂

III.1.1 Analyse par diffraction de rayons X

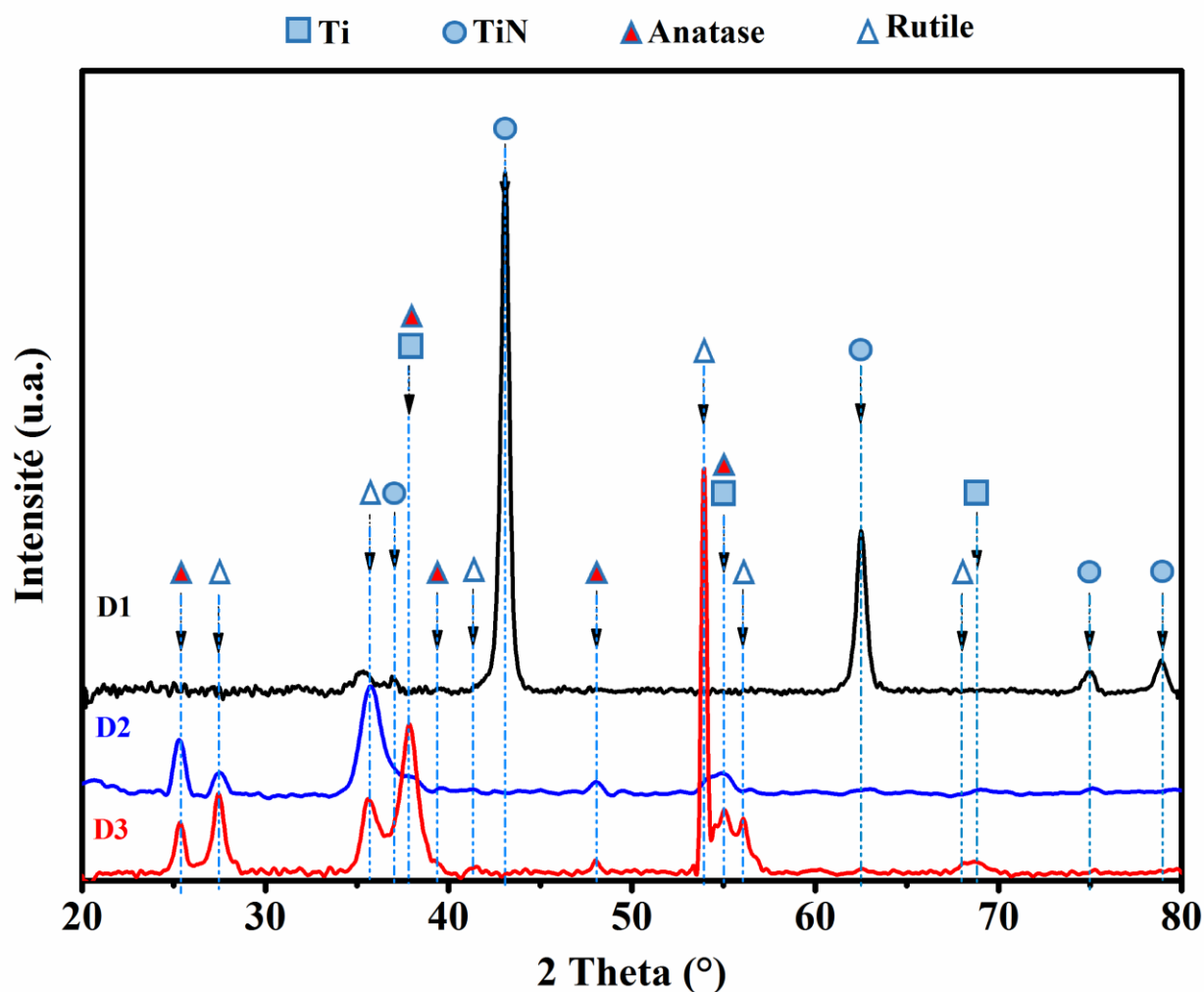


Figure III.15. Diffractions des rayons X des dépôts D1, D2 et D3. Les symboles ●, ▲, ▲ et ■ indiquent les positions standards.

III. Résultats & discussions

Pour définir les structures des dépôts réalisés, des analyses de DRX ont été effectuées. Les diffractogrammes de rayons X obtenus sont représentés dans la figure III.15.

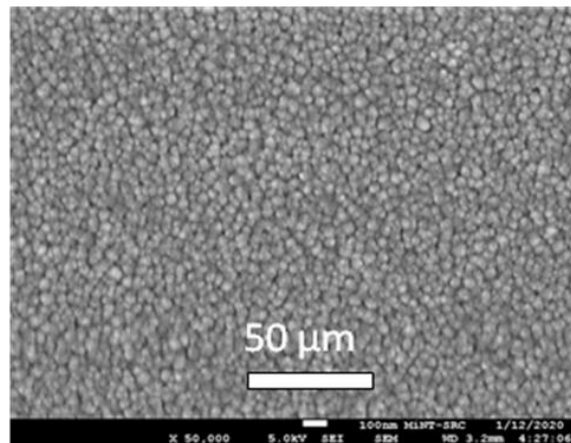
La figure III.15 montre les pics de diffraction des rayons X qui mettent en évidence la cristallinité des films déposés sur des substrats de Si (100). Elle montre, pour les échantillons D1, D2 et D3, des pics de diffraction typiques de la phase :

- **Ti** : (110) à $2\theta = 38,417^\circ$, (200) à $2\theta = 55,457^\circ$, (211) à $2\theta = 69,480^\circ$ et (220) à $2\theta = 82,297^\circ$. ICDD N° 01-089-3726.
- **TiN** (111) à $2\theta = 36,697^\circ$, (200) à $2\theta = 42,633^\circ$, (220) à $2\theta = 61,891^\circ$, (311) à $2\theta = 74,515^\circ$ et ((222) à $2\theta = 78,443^\circ$. ICDD N° 00-031-1403.
- **TiO₂ phase anatase** : (101) à $2\theta = 25,367^\circ$, (004) à $2\theta = 37,909^\circ$, (112) à $2\theta = 38,667^\circ$, (200) à $2\theta = 48,158^\circ$, et (211) à $2\theta = 55,204^\circ$. ICDD N° 01-073-1764.
- **TiO₂ phase rutile** : (110) à $2\theta = 27,127^\circ$, (011) à $2\theta = 35,579^\circ$, (111) à $2\theta = 40,684^\circ$, (212) à $2\theta = 53,608^\circ$, (220) à $2\theta = 55,945^\circ$ et (031) à $2\theta = 68,081^\circ$. ICSD N° 98-003-3844.

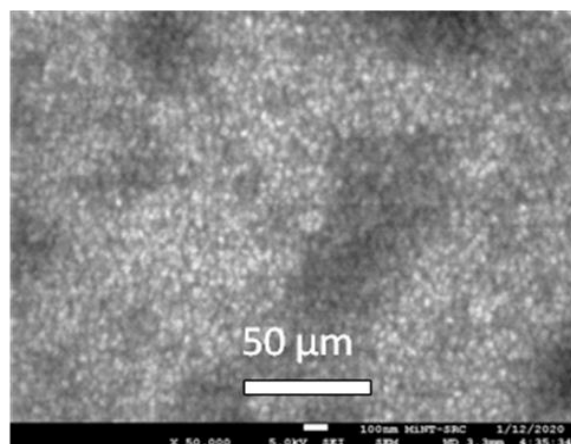
III.1.2 Morphologie de surface

Les dépôts réalisés ont été observés par MEB afin de définir la morphologie de surfaces. Les figures III.16 (a, b et c) présentent des images des morphologies de surfaces des dépôts D1, D2 et D3 respectivement.

a)



b)



c)

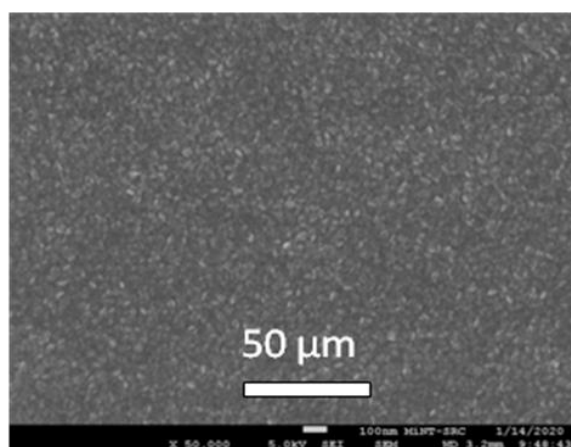


Figure III.16. Images MEB des morphologies de surface des dépôts D1(a), D2 (b) et D3 (c).

III. Résultats & discussions

Les images par MEB, présentées dans la figure III.16, montrent une différence dans la morphologie de la surface de TiN (figure III.16 (a)) en comparaison avec celles de TiO₂ (figure III.16 (b-c)). Ainsi, des protubérances et des micropores sont observés dans tous les dépôts. Elles montrent une morphologie compacte et homogène mais avec quelques défauts (pores).

Une microstructure fine constituée par petits grains globulaire d'environ 30-50 μm à distribution granulométrique étroite, est observée dans le cas du dépôt de TiN. Une surface dense, constituée de grains sphériques, est observée sur les surfaces de TiO₂. La taille des sommets des colonnes (dômes) en surface semble identique mais devient plus petite avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Cette observation est conforme aux données de la littérature [18].

Analyse par AFM de la morphologie des surfaces

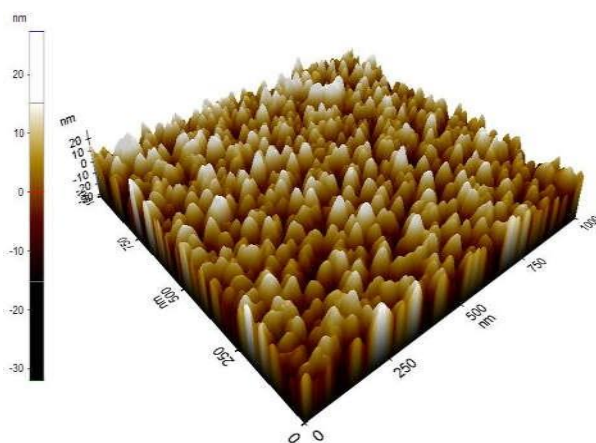
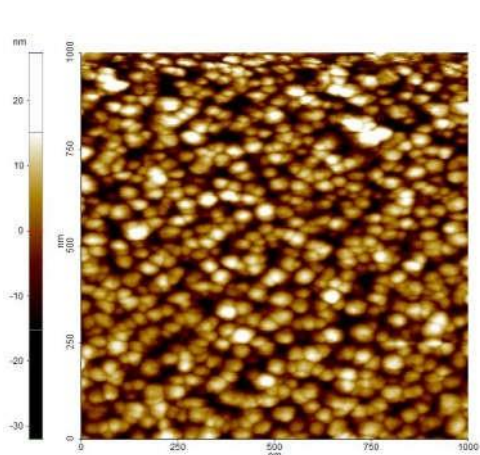
Les films minces réalisés (TiN et TiO₂) ont été observés à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) pour une analyse plus détaillée de leurs propriétés de surface. Des informations supplémentaires peuvent être obtenues telles que la rugosité de surface et les vues en deux dimensions (2D) et (3D) en utilisant les outils du logiciel disponible sur l'AFM, ce qui permet de mieux comprendre la distribution des particules sur le substrat.

Les substrats des échantillons ont été placés sur le porte-échantillon AFM en tournant le film mince vers le haut. Un nouveau cantilever en platine sans contact a été placé vers le bas sur le support opposé respectif sans toucher le substrat. La direction de propagation du laser fin de l'AFM a été réglée jusqu'à ce qu'elle soit constamment détectée au milieu du détecteur X-Y.

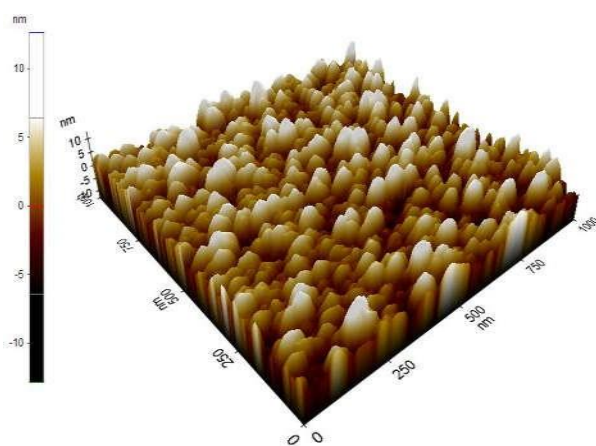
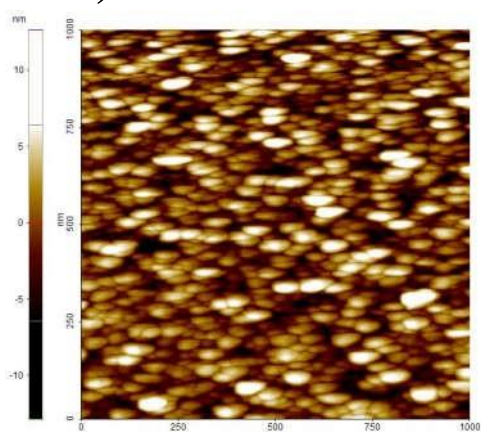
Ensuite, le substrat sera soulevé jusqu'à ce que la distance entre le cantilever et la surface du substrat soit très proche, environ 10 nm, sans se toucher (mode sans contact). La lèvre du cantilever devait osciller avec un taux de balayage spécifique de 1,5 Hz sur toute la zone de balayage de l'échantillon de 1 x 1 μm^2 . L'échantillon a été scanné ligne par ligne et ensuite rassemblé par simulation pour obtenir la topographie de la surface du substrat revêtu.

La figure III.17 présente les images AFM d'une surface de 1 μm^2 des dépôts obtenus. La rugosité a été caractérisée par R_a (la rugosité arithmétique moyenne) et R_q (la rugosité quadratique).

a)



b)



c)

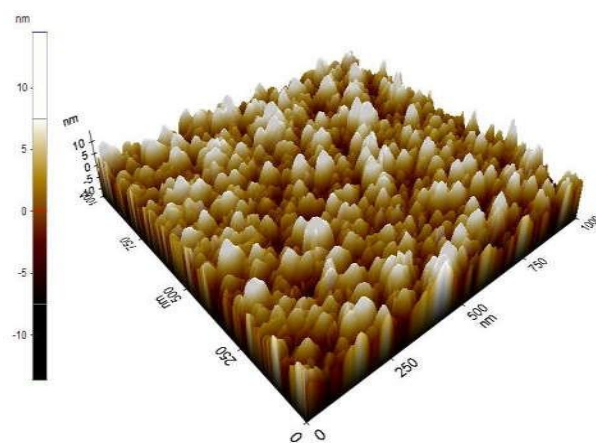
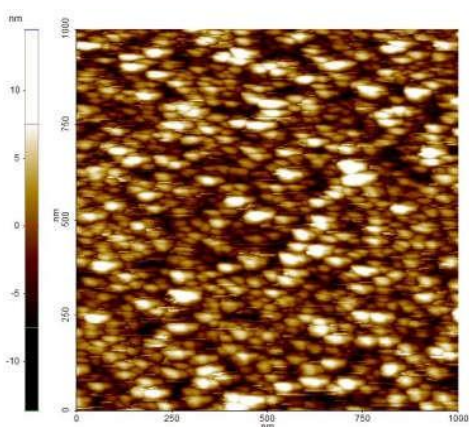


Figure III.17. Les images AFM de surfaces : (a) D1, (b) D2 et (c) D3

III. Résultats & discussions

Nous observons sur les images AFM que la taille des grains de la couche de TiN est homogène comparée à la couche de TiO₂. Les images obtenues par AFM correspondent à celles obtenues par MEB (Figure III.16). Ainsi, la morphologie de la couche de TiN (Figure III.17-a) est constituée de grains sphériques et présente une structure faiblement poreuse dont les nodules de tailles nanométriques paraissent homogènes.

Les résultats AFM des monocouches de TiN et de TiO₂ (calculés avec le logiciel de traitement d'image *Gwyddion*) sont résumés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7. Rugosité Rq et Ra des monocouches D1, D2 et D3

	D1	D2	D3
Rq (nm)	7,741	3,281	3,831
Ra (nm)	6,199	2,623	2,053

Le tableau III.7 montre les valeurs de la rugosité des deux types de revêtements (TiN et TiO₂). Les rugosités arithmétiques (Ra) et quadratiques (Rq) des deux couches sont comprises entre 2 et 8 nm. Les monocouches en dioxyde de titane (TiO₂) présentent une rugosité plus faible par rapport à celles des monocouches en nitrure de titane (TiN). Les deux types de monocouches répondent aux propriétés requises pour des prothèses i.e. $Ra \leq 10$ nm.

III.4. Biocompatibilité

III.4.1. Mouillabilité

Des essais de gouttes posées ont été réalisés sur les revêtements de TiN et de TiO₂. Un volume de 0,2 μ L d'eau désionisée est posé sur la surface des échantillons. Les angles moyens de mouillabilité de chaque échantillon sont présentés dans la figure III.18. La forme de la goutte d'eau sur les surfaces ainsi que les angles trouvés, sont présentés dans la figure III.19.

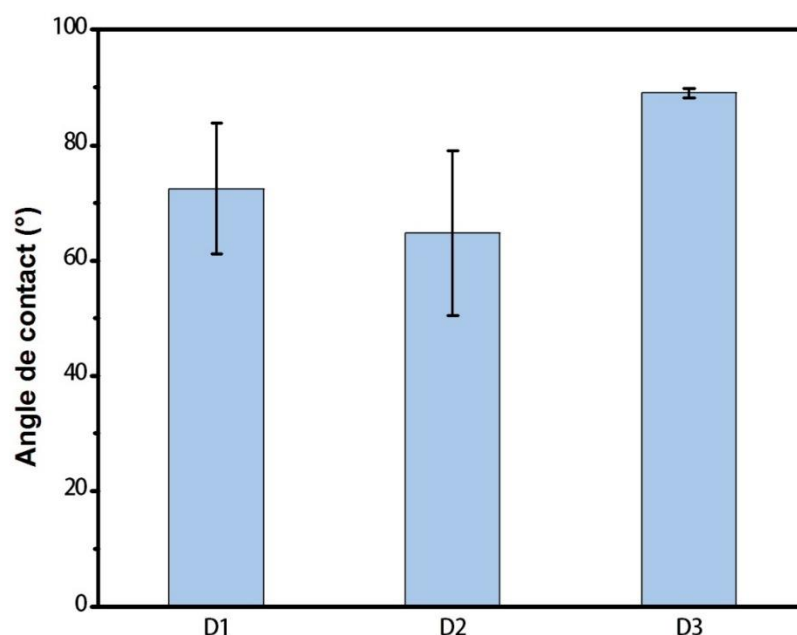


Figure III.18. Valeurs des angles de contact Θ entre une goutte d'eau et les revêtements D1, D2 et D3

Cette rapide étude met en évidence des valeurs d'angles de contact entre la goutte d'eau et la surface des films (θ) inférieures à 90°. Ces valeurs sont conformes à la littérature [19-20].

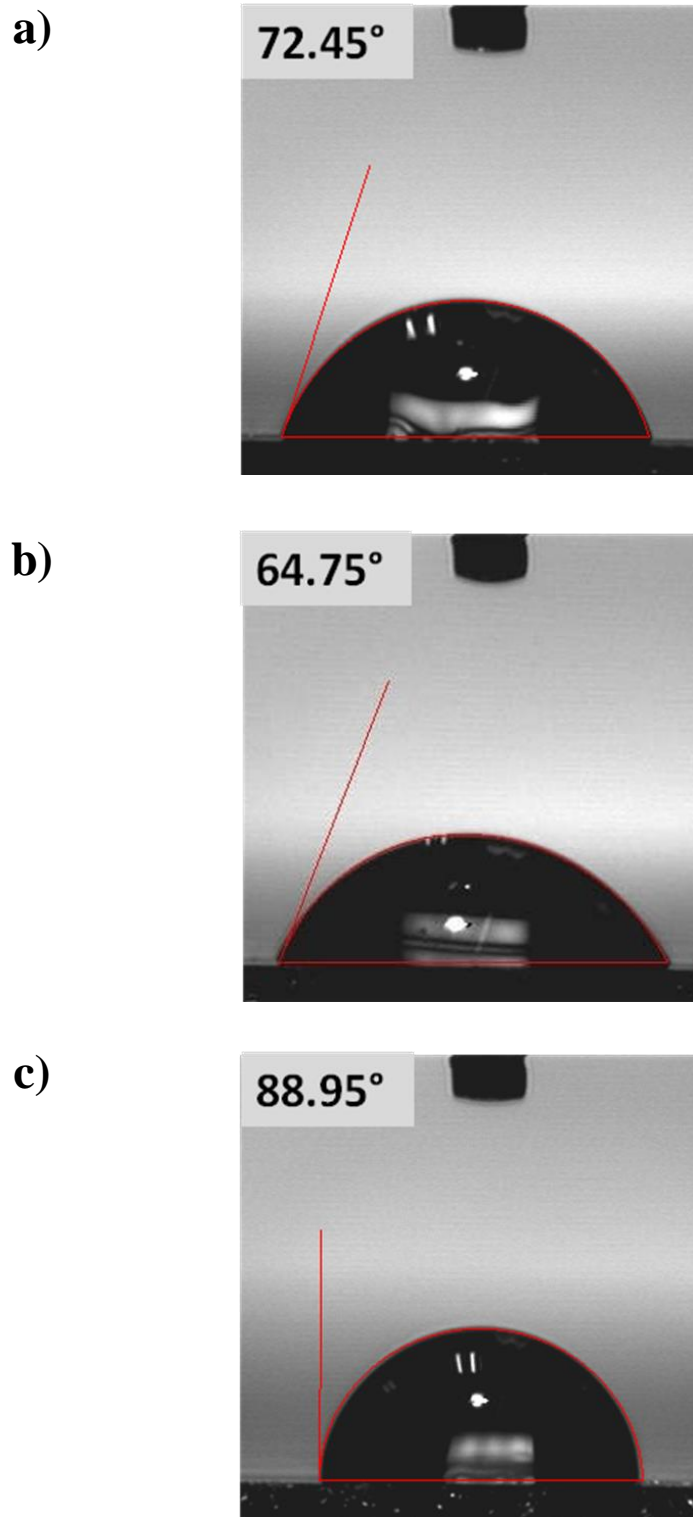


Figure III.19. Mouillabilité des surfaces des monocouches : (a) D1, (b) D2 et (c) D3.

III.4.2. Test in vitro de la bio activité

Les tests in vitro constituent une approche préliminaire du comportement d'un biomatériau. Ils permettent de donner une première évaluation de la bio activité des matériaux. Deux types de tests in vitro peuvent être réalisés : soit les tests statiques, soit les tests dynamiques [21]. Lors des tests statiques, la solution utilisée pour les tests n'est pas renouvelée au cours de l'expérimentation. L'autre méthode consiste à renouveler périodiquement la solution employée [22-23]. Enfin, dans certains cas, la solution circule de façon continue dans un réseau, ce qui permet un renouvellement constant de la solution en contact avec le biomatériau [24]. Cependant il est difficile de dire quel type de test simule le mieux les conditions d'une implantation. En effet, les fluides biologiques circulent à l'interface tissus-biomatériau, mais l'étendue de cette circulation n'est pas encore bien définie.

Les revêtements monocouches de TiN et de TiO₂ déposés sur silicium ont été immergés dans un volume de 20 ml de solution de Hank à 37°C, renouvelé régulièrement, pendant 21 jours. La température a été surveillée par thermomètre.

Ensuite, les échantillons ont été séchés à l'aide d'une étuve à 100°C pendant une heure afin d'éliminer toutes formes d'humidité. Puis, ils ont été analysés visuellement par microscopie optique et électronique à balayage avec microanalyse X par spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB/EDS).

Les images MEB de la surface de chaque échantillon après le test de bio activité in vitro, sont présentées dans la figure III.20 et le résultat des analyses des surfaces par EDS est présenté dans la figure III.21.

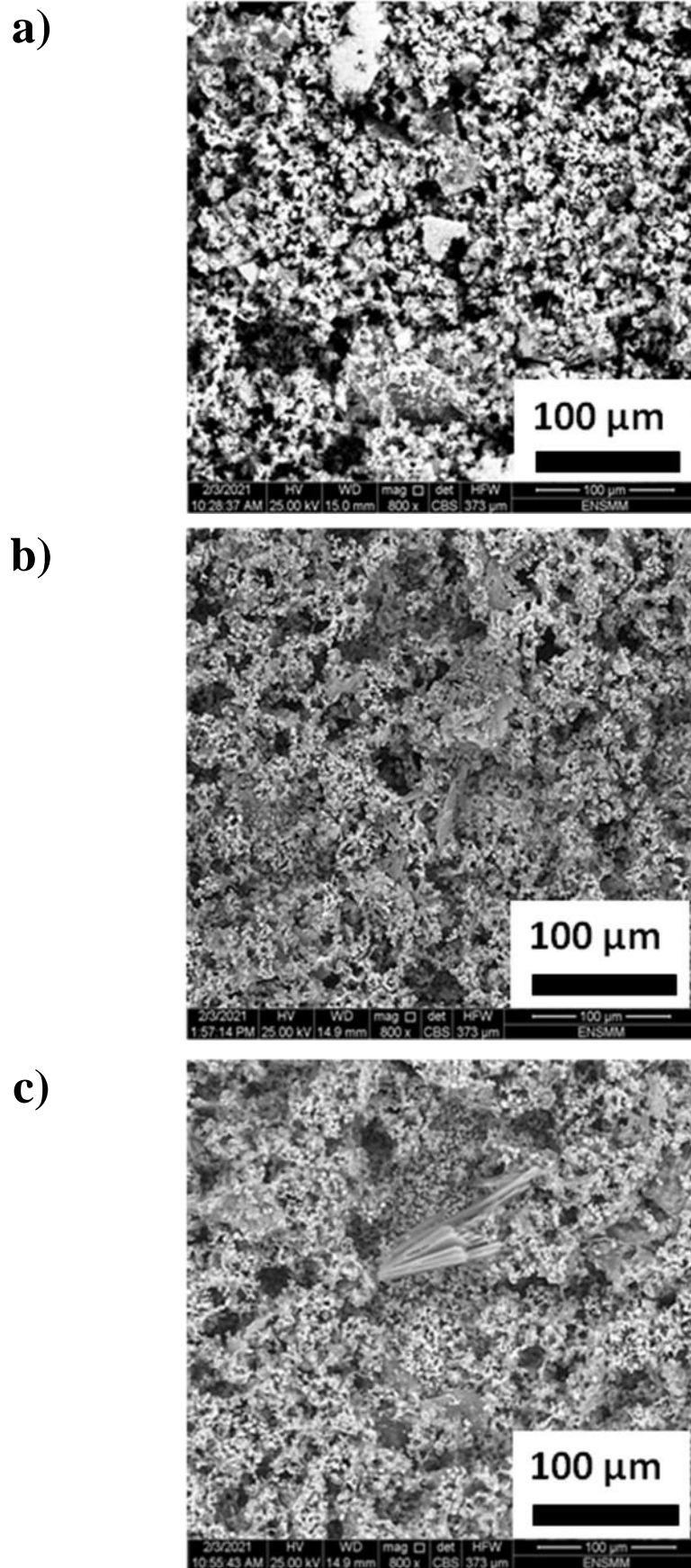


Figure III.20. Images MEB des surfaces obtenues sur les échantillons : a) D1, (b) D2 et D3, après le test de bioactivité *in vitro*.

III. Résultats & discussions

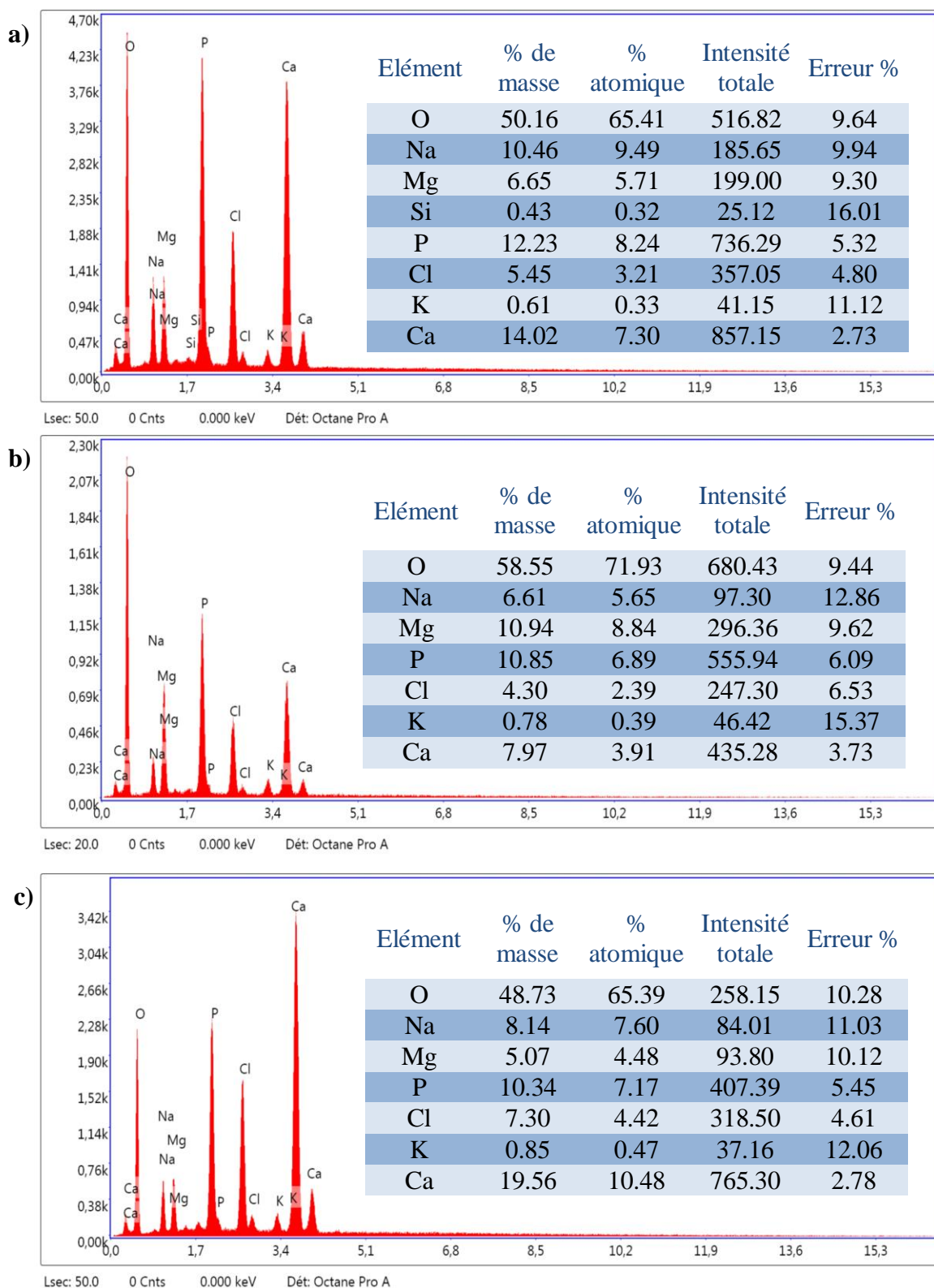


Figure III.21. Microanalyse par EDS des surfaces de chaque échantillon : a) D1, (b) D2 et (c) D3 après le test de bioactivité *in vitro*

III. Résultats & discussions

Pour chacune des surfaces, une couche poreuse est formée. La distribution des pores est homogène bien que leurs tailles augmentent lorsque l'on passe de l'échantillon D1 à D2 puis à D3. La morphologie fibreuse des couches d'apatite observées sur la Figure III.20 est typique des couches habituellement formées lors d'essais de bioactivité [25 - 29]. Les petites fissures visibles dans le dépôt sont probablement dues à la contraction de la couche hydratée lorsque les échantillons sont séchés [28]. Quant aux plus grosses fissures, elles sont liées à la méthode de caractérisation et apparaissent lorsque les échantillons sont insérés dans la chambre du microscope et soumis à un vide poussé.

Ainsi, la Figure III.21 montre les spectres EDS de surfaces des échantillons D1, D2 et D3. Les surfaces de ces trois échantillons présentent la même composition chimique avec des stœchiométries différentes. Elles contiennent les éléments caractéristiques d'une couche d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), à savoir Ca, P et O. Cependant, les rapports Ca/P dans le cas des trois échantillons, D1, D2 et D3 sont 0.89, 0.57 et 1.46 respectivement, loins de ceux des orthophosphates de calcium les plus connus (surtout pour les échantillons D1 et D2) qui précipitent sur les surfaces des matériaux bioactifs dans un milieu biologique ou similaire. Le fait de ne prendre en considération que l'analyse chimique révèle aussi la présence d'autres éléments sous forme de traces comme le Mg, Na, K..., explique un peu les choses. En effet, les ions Mg^{2+} et Na^+ peuvent se substituer aux cations Ca^+ dans le réseau cristallin des orthophosphates de calcium en général, et les apatites (synthétiques ou naturelles). L'incorporation des atomes étrangers (de différentes valences) dans le réseau engendre un décalage du rapport Ca/P. Il n'est pas rare que ces dernières présentent non seulement des traces de cations Mg^{2+} , Na^+ , K^+ mais aussi d'anions tels que CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , F^- et Cl^- [25,28 - 30].

En conclusion

Nous constatons qu'effectivement les surfaces testées sont bio réactives car elles réagissent avec le milieu (solution de Hank) dans lequel elles étaient immergées durant 21 jours. On constate qu'il y a formation d'un dépôt dont la composition chimique s'approche de l'hydroxyapatite en se basant sur les éléments détectés par EDS.

III.4.3. Analyse des performances d'anti-adhésion bactérienne

Les revêtements monocouches de TiN et de TiO₂ déposés sur verre ont été soumis à deux bactéries de gram différent. Ainsi, l'adhésion bactérienne de la bactérie Escherichia Coli (gram -) et la bactérie Staphylococcus Aureus (gram +) sur la surface des revêtements a été testée. Le protocole de travail est présenté dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Protocole des tests d'adhésion bactérienne

Jours	Tâches
Jour 1	<ul style="list-style-type: none">– Stérilisation des échantillons– Préparation des milieux de culture– Repiquage des bactéries
Jour 2	<ul style="list-style-type: none">– Préparation de la suspension bactérienne (BGT+Bactéries)– Mise dans une boîte de pétri de la suspension bactérienne et des échantillons– Mise dans l'étuve des boîtes pendant 24h sous une température de 37°C
Jour 3	<ul style="list-style-type: none">– Lavage des échantillons en utilisant de l'eau physiologique stérilisée (0.9% NaCl)– Mise dans 5ml de NaCl 0.9% des échantillons dans des tubes à essai– Agitation de chaque tube dans un Vortex pendant 60 s.– Ensemencement de 0.2 ml de chaque tube dans une boîte de pétrie contenant un milieu de culture (Hecktoen et Chapman)– Mise des boîtes dans l'étuve pendant 24h sous une température de 37°C
Jour 4	<ul style="list-style-type: none">– Dénombrement des colonies bactériennes.

Une fois le dénombrement fait, la densité de colonies des bactéries adhérentes à la surface est calculée.

Deux souches de bactéries ont été utilisées : Staphylococcus Aureus (S. Aureus) et Escherichia Coli (E. Coli). Les bactéries ont été mises en contact avec les surfaces de TiN (D1) et de TiO₂ (D2 et D3) dans des conditions qui favorisent l'accroissement bactérien (milieu de culture adéquat, température de 37°C).

La figure III.22 présente les résultats des densités de colonies des bactéries.

La figure III.23 présente les colonies trouvées sur les boîtes de pétrie après les tests.

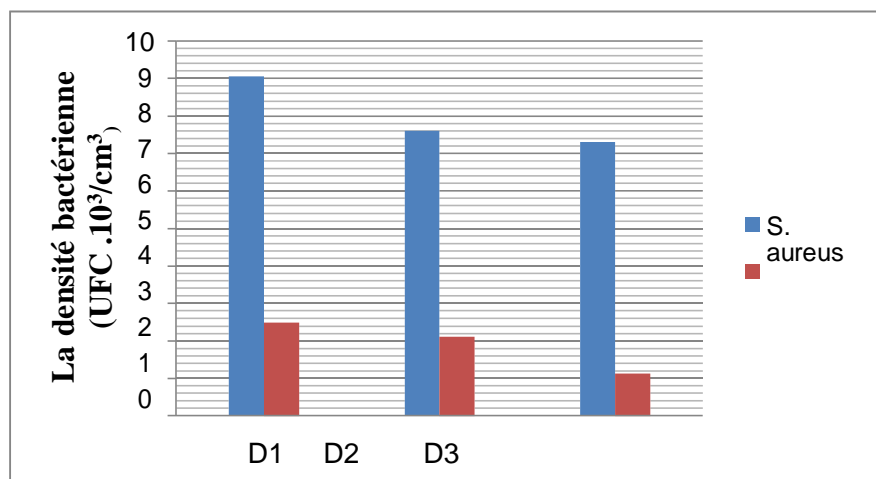


Figure III.22. Densités bactérienne de *Escherichia Coli* et *Staphylococcus Aureus* sur les surfaces de : D1, D2 et D3

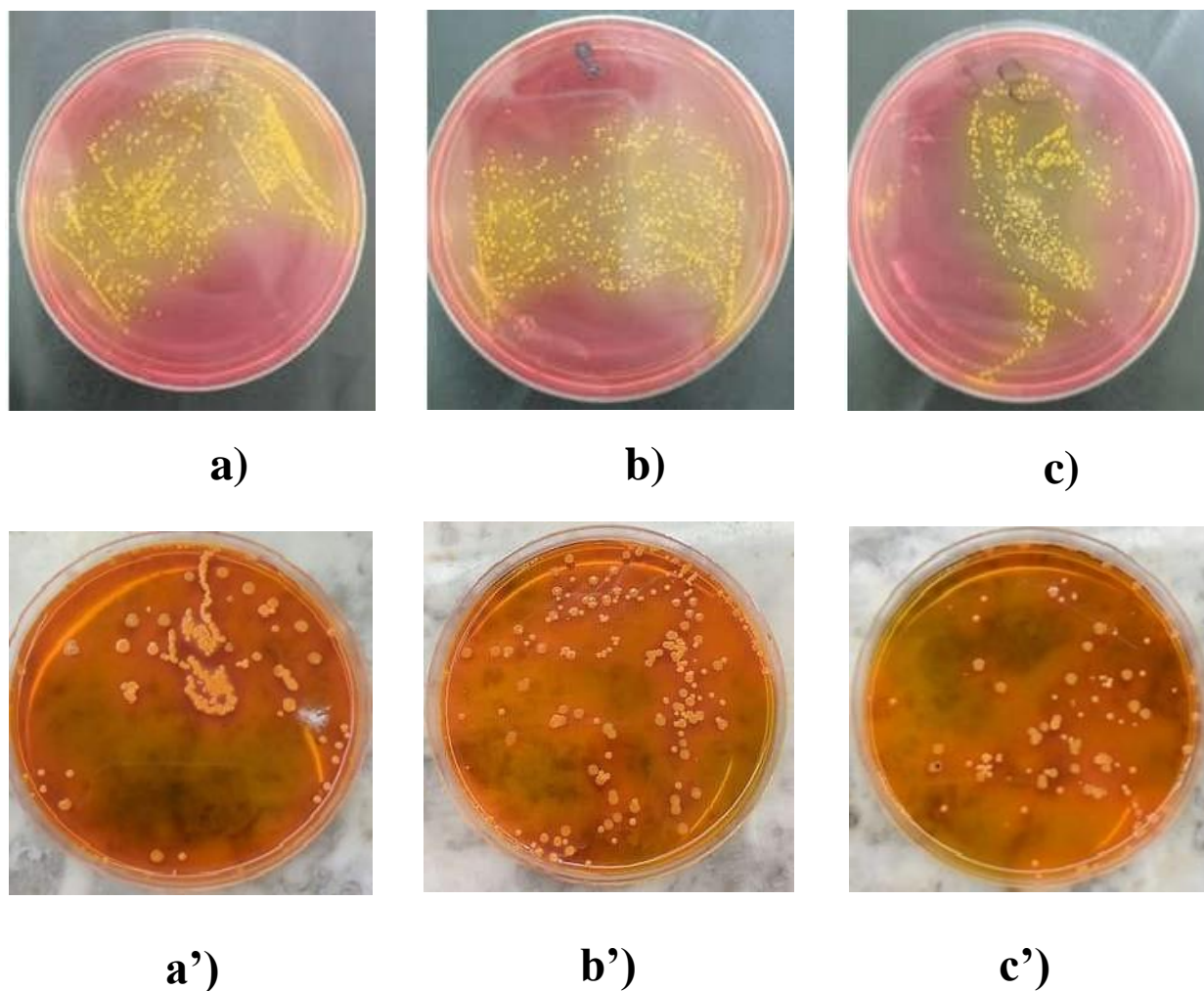


Figure III.23. Colonies de *Staphylococcus Aureus* sur les surfaces de : (a) D1, (b) D2 et (c) D3 ; et de *Escherichia Coli* sur les surfaces de : (a') D1, (b') D2 et (c') D3 respectivement.

III. Résultats & discussions

Les résultats indiquent que D3 (TiO₂) montrent les performances les plus élevées (~7.3.10³ UFC/cm³) et que D1 (TiN) exhibe les performances les plus mauvaises (~9.2. 10³ UFC/cm³).

Les surfaces en TiO₂ (D2 et D3) ont montré de meilleures performances par rapport aux surfaces de TiN (D1). Cela pourrait être dû, puisque TiO₂ était présent sur les deux échantillons D2 et D3, à une petite quantité de radicaux libres ou de peroxyde d'hydrogène produite à la surface même dans un environnement sombre, ce qui peut être toxique pour les cellules environnantes [31].

Ainsi, la surface de l'échantillon D3 a montré, contre les deux souches bactériennes, la plus faible densité de bactéries adhérees. De plus, elle présente un grand taux de la phase anatase (Figure III.15). Ce résultat s'explique par la formation de la couche de TiO₂ dans la phase anatase, qui réduit l'adhésion bactérienne et la colonisation suivante à sa surface, empêchant les changements phénotypiques dans les interactions microbiennes des polymères extracellulaires qui produisent des biofilms. Le processus de formation du biofilm est un complexe d'étapes multifonctionnelles, et plusieurs facteurs peuvent avoir un impact sur l'adhésion bactérienne ainsi que sur la colonisation [32]. Les principaux facteurs d'impact tels que les caractéristiques de surface sont essentiels pour empêcher la colonisation bactérienne par la formation ultérieure de biofilm [33]. La formation de la couche de TiO₂ dans la phase anatase inhibe la fonction des *acides téichoïques*^{1*} bactériens, *AtlE*^{2*}, *Aae*^{3*} et des *pili de type IV*^{4*}, en plus de restreindre la production d'*exopolysaccharides*^{5*} qui sont importants pour la colonisation [34].

^{1*} L'acide téichoïque : un acide qui permet au peptidoglycane de s'attacher à la membrane des bactéries. Il est présent sur les Gram positif mais pas sur les Gram négatif.

^{2*} *AtlE* : une autolysine à fonction adhésive.

^{3*} *Aae* autotransporteurs sont une famille de protéines capables de s'auto-sécréter à travers la membrane d'une bactérie à Gram négatif.

^{4*} Les *pili de type IV (PT4)*, certainement les organelles les plus répandues des bactéries à Gram-négatif, sont des machineries à multiples fonctions qui jouent un rôle crucial dans la pathogénèse de nombreux pathogènes humains.

^{5*} Les *polysaccharides* peuvent être définies comme de longues molécules formées de l'enchaînement de motifs similaires en l'occurrence de glucides appelés couramment sucres.

III. Résultats & discussions

Conclusion

A l'issue de cette étude, il apparaît clairement que les surfaces de TiN et de TiO₂ possèdent une bio réactivité assez importante, très visible au vue des tests in vitro. Cependant, il nous a été difficile de quantifier le processus de croissance de la substance formée que nous considérons comme de l'hydroxyapatite selon les résultats obtenus par analyse EDS. Il est possible de dire que les surfaces de TiN et de TiO₂ sont bioactives.

La résistance contre l'adhérence bactérienne, montre une nette différence entre la bio adhésion contre *S. Aureus* et *E. Coli* pour les deux surfaces testées. Les surfaces de TiO₂ présentent une supériorité par rapport à celles de TiN. Le taux d'oxygène a une action favorable sur la bio adhésion.

Références :

- [1] Aljawish, Abdulhadi. Fonctionnalisation enzymatique de chitosane par des composés phénoliques: évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, (2013).
- [2] Vojvodic, Aleksandra, Carlo Ruberto, and Bengt I. Lundqvist. "Trends in atomic adsorption on titanium carbide and nitride." *Surface science* 600.18 (2006): 3619-3623.
- [3] Krella, Alicja K. "Cavitation erosion resistance of Ti/TiN multilayer coatings." *Surface and Coatings Technology* 228 (2013): 115-123.
- [4] Ghasemi, Sajjad, Ali Shanaghi, and Paul K. Chu. "Nano mechanical and wear properties of multi-layer Ti/TiN coatings deposited on Al 7075 by high-vacuum magnetron sputtering." *Thin Solid Films* 638 (2017): 96-104.
- [5] Wiatrowski, A., *et al.* "Comparison of the physicochemical properties of TiO₂ thin films obtained by magnetron sputtering with continuous and pulsed gas flow." *Coatings* 8.11 (2018): 412.
- [6] Wu, H., *et al.* "Wear and corrosion resistance of anti-bacterial Ti–Cu–N coatings on titanium implants." *Applied surface science* 317 (2014): 614-621.
- [7] Shukla, K., *et al.* "Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Ti/TiN bilayers deposited by magnetron sputtering on AISI 316L." *Surface and Coatings Technology* 324 (2017): 167-174.
- [8] Chellappa, M., and U. Vijayalakshmi. "Electrophoretic deposition of silica and its composite coatings on Ti-6Al-4V, and its in vitro corrosion behaviour for biomedical applications." *Materials Science and Engineering: C* 71 (2017): 879-890.
- [9] Runa, M. J., M. T. Mathew, and L. A. Rocha. "Tribocorrosion response of the Ti6Al4V alloys commonly used in femoral stems." *Tribology International* 68 (2013): 85-93.
- [10] Lavos-Valereto, I. C., *et al.* "Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti–6Al–7Nb alloy in Hank's solution." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15.1 (2004): 55-59.
- [11] Wang, Q., *et al.* "Comparison of tribological and electrochemical properties of TiN, CrN, TiAlN and aC: H coatings in simulated body fluid." *Materials Chemistry and Physics* 158 (2015): 74-81.
- [12] Pohrelyuk, I. M., *et al.* "Corrosion resistance of titanium alloys with oxynitride coatings in concentrated inorganic acids." *Materials science* 50.2 (2014): 269-276.

Références bibliographiques du Chapitre III

- [13] Daviðsdóttir, S., *et al.* "Investigation of DC magnetron-sputtered TiO₂ coatings: Effect of coating thickness, structure, and morphology on photocatalytic activity." *Applied surface science* 313 (2014): 677-686.
- [14] Weiner, Steve, and H. Daniel Wagner. "The material bone: structure-mechanical function relations." *Annual review of materials science* 28.1 (1998): 271-298.
- [15] Rafieian, D., *et al.* "Controlled formation of anatase and rutile TiO₂ thin films by reactive magnetron sputtering." *AIP advances* 5.9 (2015): 097168.
- [16] Ramoul, C., *et al.* "Surface performances of PVD ZrN coatings in biological environments." *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces* 13.1 (2019): 12-19.
- [17] Esguerra-Arce, A., *et al.* "An approximation of tribological behavior of Ti_{1-x}Al_xN coatings against animal bone in ringer's solution." *Revista mexicana de física* 60.3 (2014): 222-226.
- [18] Gui, Yunfang. *Mise au point par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisations mécaniques et tribologiques de revêtements de phases Magnéli de titane (Ti_nO_{2n-1})*. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2014).
- [19] Chien, Ch., *et al.* "Effect of nitride film coatings on cell compatibility." *Dental materials* 24.7 (2008): 986-993.
- [20] Grosso, Stéphane. *Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiO élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable: relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage*. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes, (2017).
- [21] Link, D. P., *et al.* "Evaluation of the biocompatibility of calcium phosphate cement/PLGA microparticle composites." *J Biomed Mater Res A* 87 (2008): 760-769.
- [22] Lee, D. H., *et al.* "Chemotactic migration of human mesenchymal stem cells and MC3T3-E1 osteoblast-like cells induced by COS-7 cell line expressing rhBMP-7." *Tissue engineering* 12.6 (2006): 1577-1586.
- [23] Lou, J., *et al.* "Involvement of ERK in BMP-2 induced osteoblastic differentiation of mesenchymal progenitor cell line C3H10T1/2." *Biochemical and biophysical research communications* 268.3 (2000): 757-762.
- [24] Biggs, Manus JP, *et al.* "Interactions with nanoscale topography: adhesion quantification and signal transduction in cells of osteogenic and multipotent lineage." *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian*

Références bibliographiques du Chapitre III

- Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials 91.1 (2009): 195-208.
- [25] A. Roguska, M. Pisarek, A. Belcarz, L. Marcon, M. Holdynski, M. Andrzejczuk, M. Janik-Czachor, Improvement of the bio-functional properties of TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 775–785. doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.128.
- [26] H. Tsuchiya, J.M. Macak, L. Müller, J. Kunze, F. Müller, P. Greil, S. Virtanen, P. Schmuki, Hydroxyapatite growth on anodic TiO₂ nanotubes, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 77A (2006) 534–541. doi:10.1002/jbm.a.
- [27] J. Kunze, L. Müller, J.M. Macak, P. Greil, P. Schmuki, F.A. Müller, Time-dependent growth of biomimetic apatite on anodic TiO₂ nanotubes, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6995–7003. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.027.
- [28] H.C. Hsu, S.C. Wu, S.K. Hsu, Y.C. Chang, W.F. Ho, Fabrication of nanotube arrays on commercially pure titanium and their apatite-forming ability in a simulated body fluid, *Mater. Charact.* 100 (2015) 170–177. doi:10.1016/j.matchar.2014.12.023.
- [29] T. Dey, P. Roy, B. Fabry, P. Schmuki, Anodic mesoporous TiO₂ layer on Ti for enhanced formation of biomimetic hydroxyapatite, *Acta Biomater.* 7 (2011) 1873–1879. doi:10.1016/j.actbio.2010.11.011.
- [30] Lowenstam, Heinz A., and Stephen Weiner. *Biom mineralization processes*. Oxford University Press, (1989).
- [31] Vishwakarma, V., *et al.* "Bacterial adhesion and Hemocompatibility behavior of TiN, TiO₂ Single and TiN/TiO₂ Multilayer Coated 316L SS for Bioimplants." *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*. Vol. 25. Trans Tech Publications Ltd, (2015).
- [32] Fey, Paul D., and Michael E. Olson. "Current concepts in biofilm formation of *Staphylococcus epidermidis*." *Future microbiology* 5.6 (2010): 917-933.
- [33] Otto, Michael. "*Staphylococcus epidermidis* — the 'accidental' pathogen." *Nature reviews microbiology* 7.8 (2009): 555-567.
- [34] Harmsen, M., *et al.* "An update on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm formation, tolerance, and dispersal." *FEMS Immunology & Medical Microbiology* 59.3 (2010): 253-268.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale & perspectives

Au cours de ce travail, nous nous sommes fixés pour tâche la synthèse et la caractérisation des dépôts à base de Ti réalisés par voie PVD. Notre travail avait les objectifs suivants :

- La mise au point de revêtements capables de répondre aux sollicitations de l'environnement
- l'obtention de surfaces multifonctionnelles ayant une bio-réactivité.
- Comprendre les mécanismes mis en jeu au cours du contact de ces surfaces avec des tissus biologiques (os, fluides corporels) via des tests in vitro standards.

L'idée importante qui doit ressortir de ce travail est la mise au point de surfaces multifonctionnelles capable d'interagir avec son environnement dans le but d'éviter une biodégradation de l'implant et de protéger le porteur contre les effets néfastes des produits de cette biodégradation que ce soit le largage d'ions métalliques, la production de débris d'usure ou l'attaque microbienne.

La synthèse des matériaux par voie PVD se caractérise souvent par l'existence de gradients de microstructures (défauts, cristallinité ...) et de gradients de contraintes résiduelles dans les films de TiN et de TiO₂. Ces défauts et ces contraintes sont souvent mis en cause dans les faibles performances des biomatériaux conçus pour le biomédical. Un parfait biomatériau se doit d'être non toxique durant son implantation et ne doit pas gêner, empêcher ou supprimer toute activité biologique des cellules.

La revue bibliographique montre que les revêtements multicouches ont l'avantage d'avoir moins de défauts surfaciques. Le nombre de couches permet d'obstruer les pores à travers lesquels l'électrolyte arrive en contact du substrat et le détruit. La configuration multicouche a également l'avantage de réduire de manière importante l'action des contraintes longitudinales rendant « l'édifice », c'est-à-dire le matériau en multicouche, plus résistant à la déformation par compression et à la propagation des fissures en transversal.

Les méthodes utilisées pour caractériser les spécimens élaborés ont été choisies à la base d'un protocole d'investigation basé sur : en premier lieu les propriétés du substrat (métallique) et en deuxième lieu les propriétés du revêtement (alternance céramique/métal). Nos investigations avaient pour but de caractériser les performances mécaniques et les performances tribologiques.

Conclusion générale & perspectives

Nous avons aussi consacré le dernier sous/chapitre à la biocompatibilité des surfaces de TiN et de TiO₂.

Dans cette étude nous avons opté pour un biomimétisme tiré de la nature celui de la nacre ou de la coquille de l'ormeau – Haliotis ; un mollusque dont la coquille est constituée de milliers de couches dures (aragonite) alternées par des protéines. Nous avons donc alterné des couches dures (nitrure de titane) avec des couches ductiles (titane pur). Nous avons également cherché l'influence de l'oxygène sur les propriétés finales.

L'analyse des résultats expérimentaux révèlent une supériorité apparente des surfaces de TiN sur les surfaces de TiO₂.

L'analyse des résultats expérimentaux des tests de corrosion par polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel) et confirmés par des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a montré que tous les spécimens testés dans la solution de Hank à 37°C présentent une résistance élevée à la corrosion. Les performances les plus élevées ont été révélées dans l'échantillon ayant TiN comme couche extérieure.

Les tests de tribologie, évolution du coefficient de frottement (COF) et taux spécifique d'usure, montrent également cette supériorité du TiN comme couche extérieure. Dans tous les cas, l'usure par abrasion à trois corps a été le principal mécanisme d'usure en frottement par glissement. La couche extérieure de TiO₂ ne semble jouer aucun rôle dans l'inhibition de la corrosion ni aucun rôle de lubrification.

Les tests de biocompatibilité entrepris consistent en la détermination de la capacité à former de l'hydroxyapatite d'une part et à la résistance contre l'infection microbienne d'autre part. Deux souches ont été testées (S. Aureus et E. Coli). Contrairement aux résultats tribologiques et électrochimiques, les spécimens ayant TiO₂ pour couche supérieure présentent les meilleures performances.

Perspectives d'avenir

A l'issue des résultats obtenus dans le cadre de ce travail, nos projets pour l'avenir seront des études sur les interfaces tissus osseux/implant via des études approfondies sur la bio réactivité. Notre expérience dans le domaine des biomatériaux en couches minces nano structurés sera mise à profit pour relancer des études sur l'incorporation des éléments Ag et Cu sur des multicouches Ti/TiN.