HAL
open science

Elaboration et caractérisation structurale d'alliages Ti45Zr38Ni17 hypertrempés. Etude physico-chimique pour applications biomédicales.

Hélène Lefaix

To cite this version:

Hélène Lefaix. Elaboration et caractérisation structurale d'alliages Ti45Zr38Ni17 hypertrempés. Etude physico-chimique pour applications biomédicales.. Engineering Sciences [physics]. Chimie ParisTech, 2008. English. NNT : . pastel-00003962

HAL Id: pastel-00003962

https://pastel.hal.science/pastel-00003962

Submitted on 16 Jul 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole doctorale de Chimie-Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par

Mlle Hélène LEFAIX

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Elaboration et caractérisation structurale d'alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempés. Etude physico-chimique pour applications biomédicales.

Soutenue le 27 juin 2008

devant le jury composé de :

M Philippe BARBOUX	Professeur à l'Université Paris VI	Président du Jury
Mme Marie-Danielle NAGEL	Professeur à l'UTC	Rapporteur
M Denis GRATIAS	Directeur de recherches CNRS (ONERA)	Rapporteur
M Peter SVEC	Directeur de recherches SAV (Bratislava)	Examinateur
M Lindsay GREER	Professeur à l'Université de Cambridge	Examinateur
M Frédéric PRIMA	Maître de conférences à l'ENCSP	Encadrant
M Richard PORTIER	Professeur à l'ENSCP	Directeur de thèse
M Jean-Michel SAUTIER	Professeur à l'Université Paris VII	Directeur de thèse
M Shekar CHANDRASEKARAN	PDG de la société SMATEC	Invité
M Philippe MARCUS	Directeur de recherches CNRS (ENSCP)	Invité

Cette thèse a été préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, en partenariat avec le CNRS, l'INSERM et la société SMATEC.

"Mais dis-donc ! On n'est tout de même pas venus pour beurrer les sandwichs"

Raoul Volfoni, Les Tontons Flingueurs (1963)

A mes parents,

Parce que souvent, dans votre regard, j'ai lu que je devais suivre ce cap,

A Pierre,

Pour les petites disputes et les grands fous rires qui ont rythmé notre enfance,

A Nicolas,

A l'absent de toujours.

Remerciements

Trois ans déjà : trop court pour développer pleinement un sujet largement pluridisciplinaire, trop court aussi pour apprendre à connaitre toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Tant de kilomètres parcourus du haut en bas de la montagne Sainte Geneviève, de Paris à Bratislava. J'en ai rencontré des têtes, des brunes, des blondes, des chauves aussi…Chacune d'elles m'a beaucoup appris, véritable profusion d'échanges et d'amitié.

Je souhaite remercier Marie-Danielle NAGEL et Denis GRATIAS d'avoir jugé ce travail en acceptant d'en être rapporteurs, Philippe BARBOUX, président de ce jury ainsi que Peter SVEC et Lindsay GREER pour avoir participé au jury.

Quelques coups de pédale séparaient mes deux laboratoires parisiens : le laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces-Groupe de Métallurgie Structurale de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) et le laboratoire de Biologie Oro-faciale et Pathologie de l'Institut des Cordeliers. Je remercie le Professeur Philippe MARCUS ainsi que le Professeur Ariane BERDAL de m'avoir accueillie dans leurs équipes et de m'avoir fait confiance dans la réalisation de ce projet.

Ce travail a fait l'objet d'un financement CNRS – Entreprise. Je tiens à remercier la société SMATEC, plus particulièrement Monsieur CHANDRASEKARAN, de son soutien financier qui m'a permis de mener à bien ce projet.

Je remercie chaleureusement le Professeur Richard PORTIER ainsi que le Professeur Jean-Michel SAUTIER d'avoir accepté la direction de ce travail de thèse. Vous avez su vous montrer disponibles. La confiance que vous m'avez témoignée et l'autonomie dont j'ai pu jouir pendant toute ma thèse, tout en bénéficiant de vos conseils tant scientifiques que techniques, auront été des points importants de ma formation.

Frédéric PRIMA…. Remerciements d'abord pour sa disponibilité, ses nombreux et précieux conseils. Je le remercierai surtout pour son esprit critique qui m'a beaucoup apporté au cours de ce travail, pour les encouragements dans les moments de doute. Sans compter toutes les rencontres qu'il m'a permis de faire à Paris, Rennes, Bratislava ou Kyoto... de Brassens à Audiard.

Dans la famille Métallo, je demande maintenant le microscopiste hors pair : Philippe VERMAUT. Ce fut un plaisir de travailler à ses côtés dans une constante bonne humeur!

Mes connaissances en Slovaque ne seraient pas ce qu'elles sont sans mes deux mentors : Peter SVEC et Dusan JANIKOVIC du Département de Physique de l'Académie des Sciences de Bratislava. Je les remercie pour leur accueil et leur soutien scientifique et technique au cours de mes multiples séjours…sans parler des "multilayers" et de l'admirable surnom qu'ils m'ont prêté… Je n'oublie pas non plus Emilia ILLEKOVA qui a été d'une précieuse aide.

Je remercie également le laboratoire de l'INSA de Rennes et plus particulièrement Thierry GLORIANT pour le libre accès aux techniques d'élaboration dont j'ai pu bénéficier.

Côté surface, je remercie chaleureusement Sandrine ZANNA et Anouk GALTAYRIES pour les expériences XPS, Mickaël TATOUILAN pour les mesures d'angles de contact et Laurence JORDAN pour la profilométrie ainsi que pour l'opportunité qu'elle m'a donnée d'enseigner.

Côté cellules, un grand merci à Audrey ASSELIN pour les moments passés au laboratoire des Cordeliers et pour tout le savoir-faire que j'ai acquis grâce à sa patience et à sa disponibilité. Mes connaissances en biologie doivent aussi aux discussions que j'ai pu avoir avec les membres du laboratoire de l'INSERM. Je pense plus particulièrement à Ahmad et Juliane pour nos matinées "dissection de rattes". Je tiens aussi à remercier David MONTERO pour son aide à la préparation et à l'observation des cellules au MEB. Enfin, je n'oublie pas non plus mes p'tites cellules : s'il fallait tenir compte des services rendus à la science, les rats occuperaient bien souvent la première place !

Je n'oublie pas non plus l'ensemble des membres des différents laboratoires que j'ai fréquentés, ni toutes les autres personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail : Lionel pour la découpe des échantillons, Luis pour sa bonne humeur, Marie-José pour les cas administratifs "délicats" ainsi que mes stagiaires Bilinda, M'Barka et Alexandre.

Un petit mot également pour les membres du bureau de l'ATCP, Hélène, Asmae, Rémy, Anh et Arnaud, pour avoir pardonné mes retards aux réunions. Un grand merci aussi au comité des Anciens Elèves de CP pour sa bonne humeur et ses coups de gueule, ses goûters, son "famous website" qui fonctionne très bien depuis quelques temps et tous les projets que j'ai eu l'occasion de réaliser avec ses membres.

Clin d'œil enfin à tous mes amis de Beauce et d'ailleurs: Laurence, éternellement sereine, Yann mon petit Genevois, Charlotte, Nicolas, Diane, Mélanie, Anaïs, Louise et Laurie, Anne et Myriam en souvenir de nos années rennaises ; Marie et Marie, Virginie, Solène, Alexia, Julie l'Australienne et Philippe ("T'ite pause cappuccino ?"). Merci aussi à Juju, Milie, Hélène, Aurel, Fred, Squeeze (et son chat), Isa pour vos encouragements.

Je remercie tendrement Nicolas qui a supporté mes humeurs et mes déplacements, pour sa confiance, ses conseils scientifiques et les autres, son génie informatique, sa lutte acharnée pour mettre en place les 300 pages de ce manuscrit en suivant un cahier des charges très précis (trop précis), pour les week-ends à la campagne et à la mer…Prochaine aventure : le Grand Nord avec les ch'tis !

Je n'aurai jamais les mots assez justes pour vous remercier, Maman, Papa et Pierre, de votre amour, de vos encouragements et de la patience que vous avez eu à m'écouter baragouiner des heures sur mes recherches.

Tendres pensées pour J. Lepaven qui m'a beaucoup apporté par son éternel courage.

"On est de son enfance comme on est d'un pays." (A. de St Exupéry)

Résumé :

Elaboration et caractérisation structurale d'alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempés. Etude physico-chimique pour applications biomédicales.

Ce travail porte sur l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ qui a la particularité de former des structures amorphes et quasicristallines (QC) par refroidissement rapide. Reconnus pour leur excellente résistance à l'usure et leur dureté, ces matériaux sont des candidats potentiels pour améliorer les propriétés tribologiques des implants métalliques. Toutefois, la caractérisation des structures non périodiques au regard des critères de biocompatibilité n'a, à ce jour, jamais été effectuée.

La première étape a consisté en l'élaboration des phases amorphes et quasicristallines par hypertrempe sur roue. La caractérisation microstructurale des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ a mis en évidence la possibilité de contrôler la nature des phases présentes en fonction des conditions de trempe, depuis une structure amorphe avec dispersion de précipités nanométriques cubiques centrés β jusqu'à une structure mixte β/QC. D'après les analyses thermiques, la dévitrification de la matrice est associée à la précipitation de quasicristaux et les précipités β évoluent de la même façon qu'un matériau β-métastable massif, avec formation de sous-domaines ω isotherme. Les QCs obtenus par traitement thermique développent certaines relations d'orientation avec les particules β/ω_{iso}.

A la surface des alliages, quelle que soit la structure sous-jacente, la couche d'oxyde est essentiellement constituée de TiO_2 et ZrO_2, Ni étant ségrégé dans la sous-couche métallique. Les ostéoblastes adoptent le même comportement quelle que soit la microstructure. Le développement cellulaire suit un processus classique d'adhésion, prolifération et différenciation, mettant ainsi en évidence la biocompatibilité de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ à moyen terme.

Mots Clés : *titane, hypertrempe, quasicristal, amorphe, biomatériau, oxydation, cultures cellulaires*

Abstract:

Synthesis and structural characterisation of rapidly-quenched $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ alloys developed in the frame of biomedical applications.

This work deals with the $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ alloy which is able to form amorphous phase as well as quasicrystals (QC) by rapid-quenching techniques. Their high wear resistance and hardness make them potential candidates for improving tribological properties of metallic implants. Up to far, no studies have dealt with the biocompatibility of such non periodical structures.

In order to control and to understand the formation of amorphous and quasicrystalline structures, we characterize first the microstructures of planar-flow cast $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ribbons, using different quenching rates. Microstructural analyses highlight the possibility, by adapting elaboration parameters to control the as-quenched structure from nanostructured amorphous to β + QC states. From thermal analysis, it was found that decomposition process of rapidly quenched ribbons consists of several independent reactions involving, for amorphous + β composite, the precipitation of nanoscale icosahedral particles. The β particles adopted also the same temperature dependence as bulk β-metastable alloys. Accurate observations showed existence of orientation relationships between nanometric QCs and as-quenched β solid-solution particles. It is finally important to notice that QCs can be prepared directly by rapid-quenching or by subsequent heat-treatment of amorphous phase.

At the surface of these nanostructured ribbons, the oxide layer is composed by TiO_2 and ZrO_2. Ni is mainly present at the oxide/alloy interface. The osteoblastic cells, cultured on $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, have the same behavior whatever the microstructure. The cellular development from adhesion to differentiation evidences the middle-term biocompatibility of $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

Keywords *: titanium, rapid-quenching, quasicrystal, amorphous, biomaterial, oxidation, cells cultures*

Table des matières

AVANT-PROPOS 17
CHAPITRE I 23
Les Alliages de Titane 23
I. 1 Sur les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages 28
I.1-1. Les caractéristiques du titane et de ses alliages 28
I.1-2. Les structures hors équilibre dans les alliages base Ti 33
I.1-3. Conclusion 47
I. 2 Les alliages de titane : des biomatériaux de choix 49
I.2-1. Les biomatériaux 50
I.2-2. La biofonctionnalité des alliages de titane 57
I.2-3. Intérêt des structures non périodiques vis-à-vis de la biocompatibilité 62
I.2-4. Conclusion 71
I. 3 Présentation de l'étude 72
Références du Chapitre I. 75
CHAPITRE II 85
Matériels et Méthodes Expérimentales. 85
II. 1 Elaboration des échantillons 89
II.1-1. Fusion et homogénéisation de l'alliage-mère 90
II.1-2. Les techniques de solidification rapide 91
II.1-3. Les traitements thermiques 95
II. 2 Les outils de la caractérisation structurale des matériaux 95
II.2-1. Caractérisation structurale 96
II.2-2. Méthodes d'analyse des transformations de phases 99
II. 3 Les outils de la caractérisation surfacique des matériaux 103
II.3-1. Préparation des surfaces 103
II.3-2. Mesure de la rugosité : la profilométrie 104
II.3-3. Mesure de l'énergie de surface par la technique de l'angle de contact 106
II.3-4. Spectroscopie des photoélectrons X 112
II.3-5. Protocole d'adsorption de la fibronectine 125
II. 4 Techniques de cultures cellulaires et d'analyse de la biocompatibilité de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 126
II.4-1. Modèle expérimental de cultures primaires d'ostéoblastes 126
II.4-2. Suivi qualitatif des cultures cellulaires 130
II.4-3. Mesure de l'activité cellulaire :dosage de la phosphatase alcaline (ALP) 135
Références du Chapitre II. 137
CHAPITRE III 139
Analyse des conditions d'élaboration d'alliages Ti-Zr-Ni hypertrempés. 139
III. 1. Influence des paramètres de trempe sur la microstructure 144

III.1-1. Caractérisation de l'alliage-mère 144
III.1-2. Influence de l'alliage-mère sur la microstructure des alliages hypertrempés 145
III.1-3. Caractérisation de l'alliage hypertrempé : influence de la vitesse de la roue sur la microstructure trempée 150
III.1-4. Influence de la température du liquide sur la microstructure brute d'hypertrempe 159
III.1-5. Influence de l'atmosphère de travail : la trempe sous vide 163
III.1-6. Conclusion 166
III. 2. Evolutions thermiques des structures trempées : mécanisme de formation et stabilité des quasicristaux 168
III.2-1. Précipitation de la phase icosaédrique à partir d'un état amorphe partiellement cristallisé β: évolution thermique et identification des transformations microstructurales.. 169
III.2-2. Etude de l'orientation cristallographique des quasicristaux après un traitement isotherme 189
III.2-3. Précipitation et croissance de quasicristaux à partir d'un état trempé amorphe nanoquasicristallisé 200
III. 3. Vers un alliage massif : utilisation de technique de solidification semi-rapide 206
Références du Chapitre III. 210
CHAPITRE IV 217
Etude de la biocompatibilité de microstructures $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempées. 217
Analyse de la réponse cellulaire et caractérisation physico-chimique de l'interface matériau/milieu biologique 221
IV. 1 Comportement des cellules ostéoblastiques en présence de trois microstructures de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 222
IV.1-1. Rappel sur les mécanismes de différenciation ostéoblastique 222
IV.1-2. Biocompatibilité générale 225
IV.1-3. Biocompatibilité à court terme : interactions matériaux/ostéoblastes 228
IV.1-4. Expression du phénotype osseux à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 239
IV. 2 Caractérisation physico-chimique de la surface des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ... 243
IV.2-1. Caractérisation physique de la surface 243
IV.2-2. Caractérisation chimique de la couche superficielle sur les substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 251
IV.2-3. Réactivité de surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$: adsorption de la fibronectine suivie par XPS 275
Références du Chapitre IV. 290
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES 297
ANNEXES 305
Abréviations 329
Index des figures 331
Index des tableaux 343

AVANT-PROPOS

Avant-propos

Il y a peu de thérapeutiques chirurgicales qui ne fassent appel à des biomatériaux, que ce soit le traitement chirurgical des traumatismes, les conséquences cardiovasculaires, ophtalmologiques ou articulaires du vieillissement, les maladies dégénératives… Les techniques médicales de reconstruction par utilisation de cellules souches sont encore loin d'être totalement maitrisées et pour soulager le handicap des patients, la médecine fait appel à des matériaux artificiels de plus en plus performants. Dans le cas des biomatériaux implantés, se pose le problème de leur sécurité et de leur devenir dans l'organisme. De plus, le vieillissement de la population, le refus croissant chez l'homme des pays développés d'accepter le handicap et la douleur exigent un continuel perfectionnement des matériaux, à la fois sur le plan des propriétés mécaniques et sur celui de la compatibilité biochimique.

Le titane et ses alliages sont reconnus depuis une cinquantaine d'années comme des matériaux de choix pour les implants de suppléance fonctionnelle. La réalisation de prothèses (notamment de hanche) et autres visseries chirurgicales en titane pur et alliages de titane est désormais courante en remplacement des traditionnels aciers inoxydables et du chrome-cobalt. L'alliage de référence dans ce domaine est le Ti-4Al-6V (TA6V), qui, bien que développé au départ pour des applications aéronautiques, représente aujourd'hui l'essentiel du marché du fait de la bonne maîtrise de sa métallurgie et en dépit de ses médiocres performances en termes de biocompatibilité. Deux axes d'amélioration des matériaux base titane sont actuellement à l'étude : d'une part, l'abaissement du module élastique pour que l'implant s'adapte mieux à l'environnement hôte, d'autre part, l'augmentation de la résistance à l'usure.

Le travail effectué s'inscrit dans cette seconde problématique. Les solutions les plus souvent envisagées pour améliorer les caractéristiques tribologiques des implants base titane font essentiellement appel à des traitements chimiques de la surface (nitruration). Aucune étude, à ce jour, n'a cherché à modifier la microstructure superficielle du matériau. A travers ce projet, nous souhaitons mettre en place les bases d'une stratégie innovante conduisant au

développement d'une nouvelle génération d'alliages base titane spécifiquement dédiés aux applications biomédicales. Des études récemment menées sur les phases amorphes et quasicristallines ont mis en avant leurs excellentes propriétés tribologiques, mais aussi leur grande sensibilité à la composition chimique et aux paramètres d'élaboration. Nous souhaitons aujourd'hui élargir ces travaux en étendant le champ d'investigation à l'intégration des structures apériodiques dans le domaine biomédical. L'objectif global du projet est la réalisation d'implants à fonctionnalité graduelle dans lesquels la microstructure évoluerait du cœur de l'implant vers sa surface, depuis un état cristallisé vers ces nouvelles phases non périodiques, le but étant d'adapter au mieux les propriétés de l'implant à celles de son milieu d'accueil. La fonctionnalisation structurale d'un implant nécessite dès lors l'utilisation de techniques telles que le dépôt plasma ou encore la trempe laser.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ reconnu pour sa capacité à former des quasicristaux. La formation de telles phases est un processus délicat, dont la maîtrise n'est pas toujours complète. Notre stratégie initiale s'est principalement basée sur l'utilisation de méthodes d'élaboration non conventionnelles permettant d'engendrer des microstructures hors équilibre (phases amorphes, quasicristallines, nanophases). La technique d'élaboration choisie, l'hypertrempe sur roue, nous permet de simuler les traitements thermiques des trempes laser ou dépôt plasma, impliquant un refroidissement rapide directement depuis l'état liquide. Nous nous sommes attachés à déterminer l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ par l'intermédiaire d'études structurales.

De plus, si l'aptitude des alliages de titane à la biointégration est désormais connue, très peu de travaux ont mis en évidence le rôle précis des microstructures sur les propriétés surfaciques de ces matériaux. Le second axe de cette présente étude vise donc à analyser l'influence des différents paramètres microstructuraux des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ sur leur comportement à l'oxydation et leur réactivité vis-à-vis de molécules d'intérêt biologique. Des cultures de cellules ostéoblastiques ont aussi été effectuées pour évaluer la biocompatibilité de l'alliage et mesurer l'influence de la microstructure sur le développement cellulaire.

Le présent manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- ✓ Le **chapitre I** permet de situer le contexte de l'étude à la fois côté métallurgie et côté biochimie. Dans une première partie, les principales phases du titane et de ses alliages sont ainsi résumées avec un large accent sur les nouvelles structures non périodiques, amorphes et quasicristaux. La seconde partie du chapitre décrit brièvement les critères structuraux et biochimiques de biocompatibilité et fait un état de l'art de l'avancée des recherches en termes de nouveaux biomatériaux afin de justifier le choix du système $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

- ✓ Le **chapitre II** présente les différentes techniques utilisées pour élaborer les matériaux étudiés au cours de cette thèse, ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre pour les caractériser d'un point de vue structural, physico-chimique et biologique.
- ✓ Le **chapitre III** représente la plus grande partie de travail effectué pendant la thèse. Il est consacré à la métallurgie du matériau et s'attache essentiellement à comprendre la relation entre les paramètres d'élaboration et la structure finale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempé. L'influence de la vitesse de la roue, de la température ou encore de l'atmosphère est ainsi étudiée et fait émerger une multitude de microstructures non observées jusqu'à présent. Les conditions d'apparition des quasicristaux ont été particulièrement analysées dans le cas de l'hypertrempe et des traitements thermiques d'un alliage amorphe nanostructuré.
- ✓ Dans le **chapitre IV**, les résultats ayant trait aux propriétés de surface de quelques-uns des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17,}$ décrits dans le précédent chapitre, sont présentés. L'accent est essentiellement mis sur le développement des cellules ostéoblastiques à la surface des microstructures $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ainsi que sur le comportement des matériaux nanostructurés à l'oxydation ou vis-à-vis de l'adsorption de la fibronectine. Ce chapitre nous permet en outre de conclure sur l'influence de la microstructure superficielle des alliages sur ses propriétés de surface et sur le développement ostéoblastique.

Dans ce projet, les volets métallurgie et biochimie du matériau auraient pu faire l'objet de deux thèses indépendantes. Néanmoins, la collaboration et les échanges entre les différents laboratoires impliqués dans ce travail ont été d'une grande richesse et ont permis le développement d'une culture commune entre les différents acteurs, métallurgistes et biologistes.

Avertissement au lecteur : Ce manuscrit s'adresse à un public très varié. Certaines notions ont donc été plus particulièrement détaillées pour en faciliter la compréhension. Les chapitres sont indépendants les uns des autres, il est donc aisé au lecteur averti de passer quelques pages.

CHAPITRE I

Bibliographie :
Les Alliages de Titane

De par ses propriétés mécaniques et physico-chimiques, le titane est un élément de choix pour les biomatériaux orthopédiques et dentaires. Ce chapitre dresse un bilan des principales structures accessibles dans les alliages base Ti, depuis les phases cristallines classiques (α, β) jusqu'aux nouveaux matériaux quasicristallins. Les principaux paramètres gouvernant le développement et le choix des biomatériaux sont aussi succinctement présentés.

Note au lecteur : Ce chapitre s'adresse à un public issu de disciplines scientifiques variées, la métallurgie du titane ainsi que les critères de biocompatibilité sont détaillés de telle sorte que chacun puisse y trouver les renseignements nécessaires à la compréhension globale du manuscrit.

Chapitre I. 27
Les Alliages de Titane 27
I. 1 Sur les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages 28
I.1-1. Les caractéristiques du titane et de ses alliages 28
I.1-1.a. ***Le titane pur*** 28
I.1-1.b. ***Les alliages de titane*** 30
I.1-2. Les structures hors équilibre dans les alliages base Ti 33
I.1-2.a. ***Les amorphes métalliques*** 33
I.1-2.b. ***Les quasicristaux*** 39
I.1-3. Conclusion 47
I. 2 Les alliages de titane : des biomatériaux de choix 49
I.2-1. Les biomatériaux 50
I.2-1.a. ***Définition générale de la biocompatibilité*** 50
I.2-1.b. ***Biocompatibilité structurale*** 51
I.2-1.c. ***Biocompatibilité surfacique*** 53
I.2-1.d. ***Bilan des critères de biocompatibilité*** 56
I.2-2. La biofonctionnalité des alliages de titane 57
I.2-2.a. ***Propriétés mécaniques et biocompatibilité structurale*** 58
I.2-2.b. ***Propriétés biochimiques et biocompatibilité surfacique*** 60
I.2-3. Intérêt des structures non périodiques vis-à-vis de la biocompatibilité 62
I.2-3.a. ***Propriétés des amorphes vis-à-vis des critères de biocompatibilité*** 62
I.2-3.b. ***Propriétés des quasicristaux vis-à-vis des critères de biocompatibilité*** 67
I.2-4. Conclusion 71
I. 3 Présentation de l'étude 72
Références du Chapitre I. 75

Chapitre I.

Les Alliages de Titane

Si le domaine des biomatériaux demeure plus que jamais un champ d'applications de prime importance pour le titane (cpTi) et ses alliages, notamment en chirurgies dentaire et orthopédique, il convient désormais de trouver de nouveaux matériaux pour améliorer les propriétés de l'alliage qui demeure la référence dans ce domaine : Ti-4Al-6V (TA6V). En effet, développé au départ pour l'aéronautique, ce dernier représente l'essentiel du marché du titane dans le domaine biomédical. Cette situation s'explique du fait de la bonne maîtrise de la métallurgie du TA6V et de l'importante capacité de production mondiale. Néanmoins, ses qualités en termes de biocompatibilité restent médiocres.

La compréhension des mécanismes associés à l'interaction matériau/milieu physiologique constitue un défi dont les clés se situent au carrefour de la biologie, de la physicochimie des surfaces et de la science des matériaux. Le développement de nouveaux biomatériaux requiert en amont un apprentissage des exigences de chaque discipline et une homogénéité des langages scientifiques. Il est intéressant, afin de pouvoir interpréter l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude, de se familiariser avec les différentes phases accessibles dans les alliages base titane ainsi qu'avec l'ensemble des paramètres sous-jacents à la notion de biocompatibilité.

I. 1 Sur les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages

Le titane est un des éléments les plus abondants dans l'écorce terrestre (le neuvième dans l'ordre d'abondance). Longtemps retardée par des difficultés d'extraction, l'utilisation du titane et de ses alliages est aujourd'hui présente dans des domaines aussi variés et riches que l'aéronautique [1], l'automobile [2], la chimie ou encore la médecine. Les recherches entreprises sur ces matériaux ont mis en avant leurs qualités et ont constamment permis de les adapter aux exigences spécifiques à chacun de ces domaines. Cette adaptation fonctionnelle est généralement obtenue en faisant varier la composition chimique initiale des alliages et en modifiant les paramètres du procédé d'élaboration. Il est ainsi possible de contrôler la proportion et la morphologie des phases en présence et d'obtenir des états métallurgiques répondant à des besoins spécifiques [3].

Cette première partie recense les différentes microstructures accessibles dans les systèmes base titane, depuis les plus connues jusqu'aux nouveaux états plus "exotiques" (amorphes et quasicristallins).

I.1-1. Les caractéristiques du titane et de ses alliages

I.1-1.a. ***Le titane pur***

Métal de transition léger (ρ = 4510 kg.m^{-3}) et de configuration électronique [Ar] 4s^2 3d^2 (colonne IVB), le titane pur présente deux formes allotropiques α et β (Fig. I.1).

La **phase alpha α**, stable à basse température, est une structure cristalline de type hexagonal compact dont les paramètres sont : a_α = 2,95 Å et c_α = 4,68 Å [3]. Ces valeurs conduisent à un rapport c_α/a_α = 1,587, inférieur au rapport de compacité idéale (c/a = 1,633). Le plan basal perd alors sa caractéristique de plan le plus dense au profit des plans prismatiques et pyramidaux. Il en résulte une multiplicité de plans de glissement ou de maclage qui confère au titane α une ductilité accrue comparée aux autres métaux hexagonaux tel que le zinc ou le magnésium.

La phase α est stable jusqu'à la température de transformation de phase appelée transus β : T_β = 882°C. Au-delà de cette limite, la structure cristalline stable est la **phase cubique centrée β** de paramètre de maille a_β = 3,32 Å. Cette dernière est stable jusqu'à 1670°C, température de fusion du titane pur.

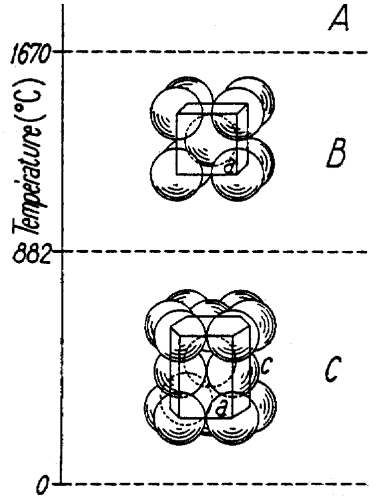


Figure I.1 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température [4]

A : Etat liquide

B : Phase β cubique centrée (a = 3,32 Å)

C : Phase α hexagonale compacte (a = 2,95 Å; c = 4,68 Å; c/a = 1,587)

La transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ est une transformation de type martensitique. Le passage de la phase haute température à la phase basse température se déroule via un déplacement coordonné des atomes (sur une distance inférieure à la distance interatomique) et un léger réarrangement atomique. Du point de vue cristallographique, il a été mis en évidence l'existence de relations d'orientation particulières entre ces deux phases α et β, caractérisées par [5] :

Plan : $\{110\}_\beta // \{0001\}_\alpha$

Direction : $<111>_\beta // <11\text{-}20>_\alpha$

Ce mécanisme, schématisé sur la figure I.2, montre qu'une direction compacte $<111>_\beta$ peut alors devenir une des trois directions compactes hexagonales $<11\text{-}20>_\alpha$. Ce mécanisme n'implique donc aucun mécanisme de diffusion de manière directe.

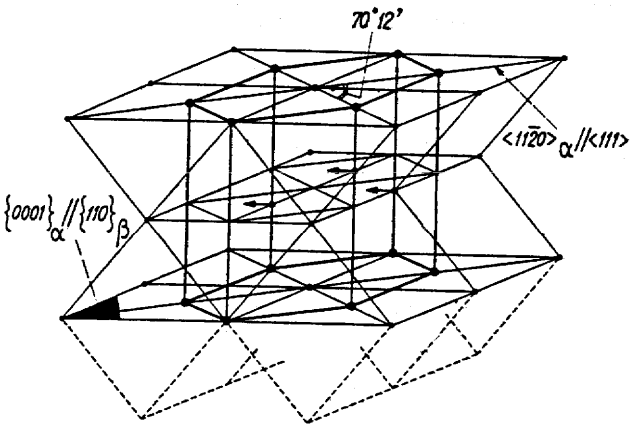


Figure I.2 : Représentation schématique de la transformation allotropique β↔α [3]

Néanmoins, certaines études ont montré que les relations d'orientation étaient conservées même lorsque les vitesses de transformation étaient lentes. Ceci implique donc la présence de mécanismes diffusionnels avec une apparition de la nouvelle phase activée par un mécanisme de germination et une croissance plus classique, mettant en jeu des déplacements atomiques sur des plus longues distances. Ainsi, la transformation CC → HC dans le titane serait le produit d'une germination de nature athermique (via un mécanisme de cisaillement

impliquant des déplacements atomiques à courte distance) et d'une croissance de type isotherme, contrôlée par un processus diffusionnel [6].

I.1-1.b. ***Les alliages de titane***

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments, que ce soit par insertion ou par substitution. Les éléments alliés, ainsi que les traitements thermo-mécaniques associés, confèrent aux alliages de titane des propriétés extrêmement modulables, liées à la proportion relative des phases α et β.

Suivant la tendance de l'élément d'alliage à stabiliser l'une ou l'autre des deux formes allotropiques, il est dit soit alphagène, soit bétagène, soit neutre [4,6].

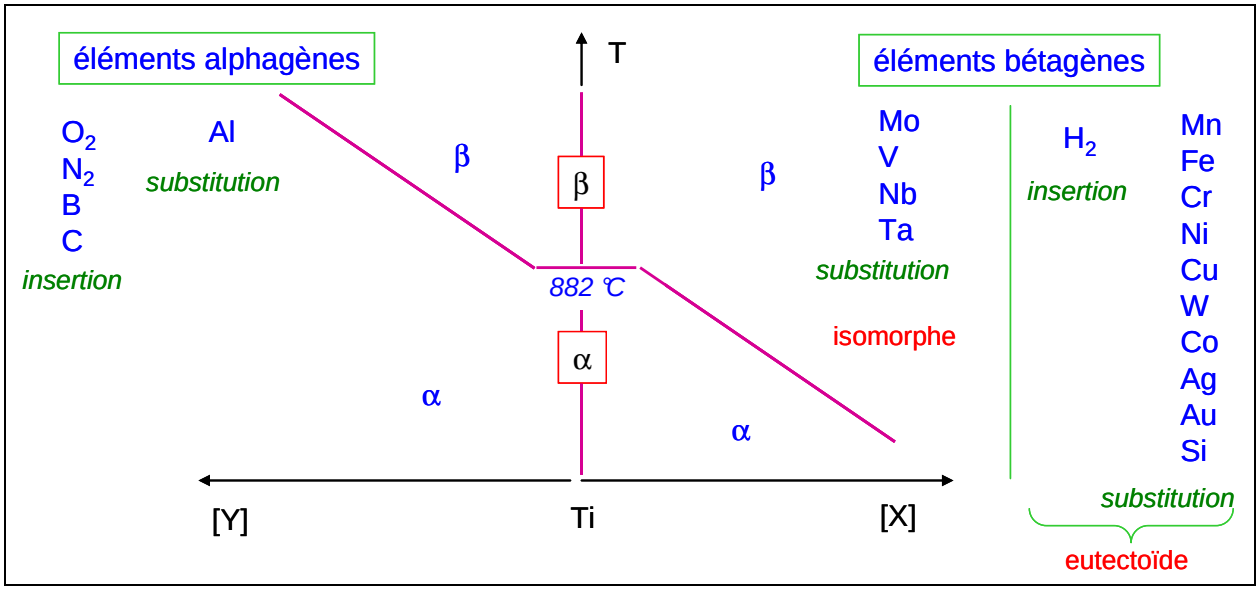


Tableau I.1 : Classement des éléments d'alliages selon leur capacité à retenir la phase α ou β.

* Au sein des éléments bétagènes, on distingue les éléments isomorphes conduisant à une solution solide continue, des éléments eutectoïdes qui favorisent la formation de composés intermétalliques [7,8].

L'influence des éléments d'addition se manifeste selon deux types d'effets :

- ***stérique*** : la nature de la solution solide dépend de la taille de l'élément impliqué. Pour les faibles rayons atomiques (O, H, C, B), l'atome s'insère dans le réseau cristallin du titane et forme une solution solide d'insertion. Pour les éléments plus gros (Al, V, Fe,

Ni, Mo…), l'atome se substitue à un atome de titane d'un site occupé du réseau dans le respect de la règle des 15%.

- ***électronique*** : le caractère alpha- ou beta-gène d'un élément peut s'expliquer en considérant le nombre d'électrons de valence n. Les éléments de valence supérieure à 4 (valence du titane) stabilisent la phase β, i.e. abaissent la température T_β, dans le cas contraire, la phase α est stabilisée.

L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en équivalent Molybdène ou $\%Mo_{éq}$ [9] selon la formule suivante, Mo étant considéré comme la référence :

$$\%Mo_{éq.} = 1.\ Mo + 0.67\ V + 0.44\ W + 0.28\ Nb + 0.22\ Ta + 2.9\ Fe + 1.6\ Cr... - 1.0\ Al$$

Dans cette équation, la constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère bétagène de l'élément considéré et le caractère bétagène de la référence (c'est-à-dire Mo). On peut donc constater que le fer est l'élément le plus bétagène alors que l'aluminium présente une valeur de coefficient négative traduisant sa tendance à stabiliser la phase α [4,10].

A partir de ce paramètre, il est possible de classer les alliages de titane selon la nature de leur composition chimique. Il est usuel de raisonner d'une façon simplifiée sur un diagramme pseudo-binaire où l'on a confondu les effets des différents éléments d'alliages. Trois grandes catégories peuvent ainsi être distinguées (Fig. I.3). Selon le degré de stabilité de la phase cubique centrée (bcc) et la nature de la microstructure obtenue par trempe à partir du domaine β, les alliages peuvent être classés soit "alpha", soit "alpha/beta" si les deux phases coexistent, soit "beta" lorsque la phase β est assez stable pour être retenue après trempe.

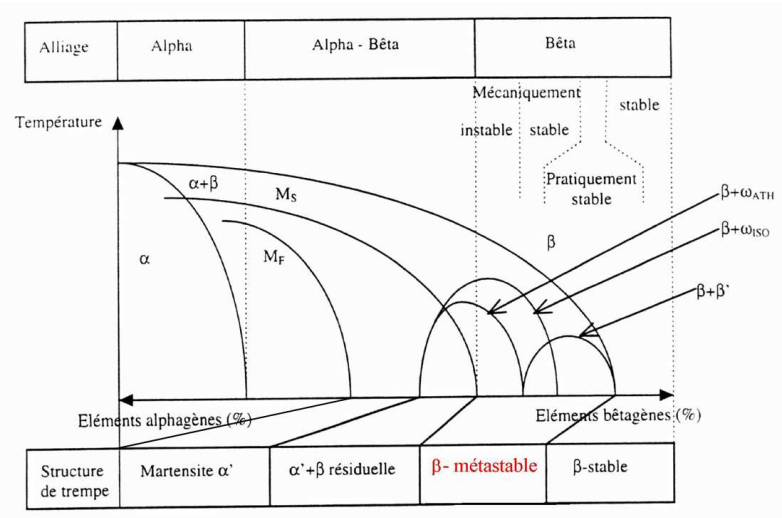


Figure I.3 : Diagramme pseudo-binaire, classification des alliages de titane selon leur composition chimique [8]. (Ms : température de début de transformation martensitique; Mf : température de martensite complète).

- **Les alliages "alpha"**

Composés de suffisamment d'éléments alphagènes (Al, O, Sn) (Tableau I.1), ces alliages sont exclusivement formés de phase α. La phase β ne peut être retenue à température ambiante. Selon le traitement effectué, l'alliage peut présenter des grains équiaxes riches en éléments alphagènes, des plaquettes alpha ou des zones pseudo-alpha avec ajout d'une faible proportion en éléments bétagènes.

- **Les alliages "beta"**

Cette deuxième classe d'alliages est obtenue avec des éléments bétagènes tels que Nb, Mo, Ta, Cr, Fe, V (Tableau I.1). La température de transus T_β est alors abaissée. Si la teneur en éléments bétagènes est suffisante, il est possible de retenir 100% de phase β après trempe : on parle alors d'alliages β stables ou β métastables. Dans le cas des alliages métastables, il est possible d'observer la formation de phase omega ω, elle-aussi métastable. Elle peut se présenter sous deux formes distinctes :

- la phase ω athermique (ω_{ath}) formée de façon athermique par trempe depuis le domaine β. Un mécanisme de type displacif, sans diffusion conduit à une structure hexagonale, de même composition que la phase β.

- la phase ω isotherme (ω_{iso}) formée au cours d'un maintien isotherme (traitement de recuit dans un domaine de température s'étalant généralement de 200°C à 500°C), a la même structure hexagonale que ω_{ath}. Le mécanisme de croissance de cette phase inclut une diffusion à courte distance des éléments de l'alliage [8].

Une phase de structure orthorhombique α" peut aussi être obtenue par transformation martensitique pour les alliages β les moins stables [8].

- **Les alliages "alpha-beta"**

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alphagènes et bétagènes sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine (α+β) et de fait, une plus grande diversité de microstructures est possible à température ambiante. Les microstructures dépendent fortement de la composition, de la température de mise en solution (en dessous de Ms, au dessus de T_β ou entre Ms et T_β) ainsi que de la vitesse de refroidissement (Fig. I.3). Ainsi, pendant le refroidissement, la phase β peut se décomposer partiellement en phase α ou en martensites α' (hexagonale) ou α" (orthorhombique) selon la vitesse de trempe. Les traitements de mise en solution dans le domaine α/β conduisent à des structures bimodales constituées de grains α primaires dans une matrice "β-transformée". La fraction volumique de chacune des phases varie dans une large mesure en fonction de la température du traitement thermique. Pour les alliages les plus stables, la phase β métastable, retenue à température ambiante, contient parfois de la phase ω

formée de façon athermique lors de la trempe (ω_{ath}). Des traitements thermiques ultérieurs peuvent alors modifier cette structure métastable. La phase β résiduelle se transforme généralement partiellement de façon isotherme en phase ω (ω_{iso}) [11]. Une séparation de β en phase riche en soluté (β) et pauvre en soluté (β') a également été observée. Ces phases intermédiaires sont métastables et subissent généralement de nouvelles transformations au cours des traitements ultérieurs pour aboutir aux phases α et β dans les proportions correspondant à l'équilibre thermodynamique [12]. Ainsi, selon la nature des procédés thermomécaniques entrepris, la proportion et la morphologie des phases obtenues à l'équilibre peuvent être facilement modulées.

I.1-2. Les structures hors équilibre dans les alliages base Ti

La première partie a mis en avant la multiplicité des microstructures qu'offrent le titane et ses alliages. Néanmoins, toutes les phases que nous avons recensées appartiennent à la cristallographie classique. Les recherches menées ces vingt dernières années ont permis de faire émerger de nouvelles microstructures. Ainsi, en dehors des structures cristallines classiques, le titane peut former avec certains métaux, notamment le zirconium et le nickel, des **structures apériodiques** particulières : **les amorphes métalliques** et **les quasicristaux**. Ces deux classes de matériaux offrent un panel de propriétés très attractif pour de nombreuses applications technologiques. Une rapide description de leurs structures et un état de l'art des recherches menées ces dernières décennies sont nécessaires pour comprendre l'intérêt grandissant de ces composés, notamment dans le cadre des applications biomédicales.

I.1-2.a. *Les amorphes métalliques*

Un alliage métallique amorphe est un matériau **non cristallin** (au sens large) dont le réseau atomique ne présente **pas d'ordre topologique à grande distance**. Dans le cas où le matériau amorphe présente aussi une transition vitreuse (réorganisation partielle du solide pour atteindre un état de plus faible énergie interne), on parle de verre métallique, par analogie avec le verre de silicate dont la structure est celle d'un liquide.

- **Des rubans amorphes aux verres massifs : évolution et conditions de formation**

Les matériaux métalliques amorphes sont relativement récents, produits pour la première fois dans les années 60 sous forme de rubans par trempe sur roue (10^4-10^6 $K.s^{-1}$) [13]. Les dimensions des matériaux amorphes, dont l'épaisseur n'excédait pas quelques dizaine de microns, donnaient assez peu d'espoir d'applications. Le développement des verres

métalliques dans les années 70 a permis d'élaborer des alliages amorphes à des vitesses critiques de trempe inférieures à 10^3 $K.s^{-1}$ (Pd-Cu-Si [14], Pd-Ni-P [15]). Dès 1988, un nombre croissant de matériaux amorphisables est découvert, en premier lieu dans les systèmes base Mg, puis Zr, Fe et Co (Fig. I.4). Depuis la fin des années 80, le développement de nouvelles techniques d'élaboration et la formulation de nouvelles compositions ont permis d'aboutir à des échantillons massifs ou *bulk metallic glasses* (BMG) (Fig. I.5). Il faut cependant préciser que le terme "massif" peut être abusivement interprété et que l'épaisseur maximale encore aujourd'hui atteinte est à peu près de 40 mm pour les alliages à base de Zr [16,17] et de 70 mm pour les alliages de Pd [18] qui présentent la meilleure propension à l'amorphisation par trempe à partir du liquide (Fig. I.5-b). L'obtention de verres métalliques massifs a entrainé un énorme engouement pour ce domaine de recherche dont le champ d'application s'est considérablement élargi.

Même si les verres métalliques base titane ont été reportés pour la première fois en 1977 [19], leur stabilité n'a été obtenue qu'au début des années 90 avec des alliages de type Ti-Zr-TM (le plus souvent Cu) que nous décrirons ultérieurement [20-22].

BMG system	Years
Pd–Cu–Si	1974
Pt–Ni–P	1975
Au–Si–Ge	1975
Pd–Ni–P	1982
Mg–Ln–Cu (Ln = lanthanide metal)	1988
Ln–Al–TM (TM = group transition metal)	1989
Zr–Ti–Al–TM	1990
Ti–Zr–TM	1993
Zr–Ti–Cu–Ni–Be	1993
Nd(Pr)–Al–Fe–Co	1994
Zr–(Nb, Pd)–Al–TM	1995
Cu–Zr–Ni–Ti	1995
Fe–(Nb, Mo)–(Al, Ga)–(P, C, B, Si, Ge)	1995
Pd–Cu(Fe)–Ni–P	1996
Co–(Al, Ga)–(P, B, Si)	1996
Fe–(Zr, Hf, Nb)–B	1996
Co–Fe–(Zr, Hf, Nb)–B	1996
Ni–(Zr, Hf, Nb)–(Cr, Mo)–B	1996
Ti–Ni–Cu–Sn	1998
La–Al–Ni–Cu–Co	1998
Ni–Nb	1999
Ni–(Nb, Cr, Mo)–(P, B)	1999
Zr-based glassy composites	1999
Zr–Nb–Cu–Fe–Be	2000
Fe–Mn–Mo–Cr–C–B	2002
Ni–Nb–(Sn, Ti)	2003
Pr(Nd)–(Cu, Ni)–Al	2003

Figure I.4 : Exemples de verres métalliques massifs (BMG) et leurs années de développement [20]

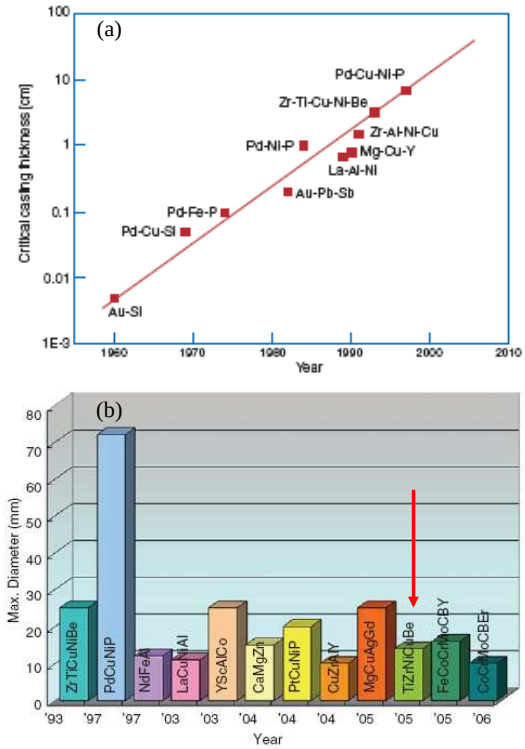


Figure I.5 : **(a)** Evolution de l'épaisseur critique d'élaboration en fonction de l'année de découverte du verre métallique [23]. En 40 ans, l'épaisseur critique a été multipliée par 10^3. **(b)** Evolution des dimensions des BMG [24].

La plupart des alliages amorphes sont obtenus à partir de l'état liquide par solidification, même si des techniques par voie solide ou par dépôt peuvent aussi permettre

d'aboutir à un état topologiquement désordonné. Les règles permettant de repousser la cristallisation de l'alliage fondu au moment de sa solidification suivent essentiellement deux critères :

- **suppression de la germination** en augmentant l'énergie interfaciale liquide/solide,
- **suppression de la croissance cristalline** en rendant difficile les réarrangements des atomes à longue distance (diffusion).

Suite à la découverte de nombreux systèmes amorphisables, quatre règles empiriques ont été énoncées par Inoue [25] et résument quelques-uns des critères d'amorphisation d'un alliage métallique :

1) la composition doit contenir **au moins trois éléments métalliques** (le plus souvent cinq) : cela augmente le nombre de configurations possibles dans le système (ΔS plus grand) ainsi que l'énergie interfaciale solide/liquide,

2) la différence de **rayons atomiques** entre les trois principaux éléments doit être supérieure à 12 % : l'empilement atomique aléatoire est alors plus dense, les atomes moins mobiles et la viscosité plus importante,

3) l'**enthalpie de mélange** des trois composants principaux doit être négative,

4) la composition retenue est proche d'un **eutectique profond** pour avoir un liquide stable à basse température.

A ces règles, qui ne constituent pas les uniques critères de formation d'amorphes métalliques, s'ajoutent celles énoncées par Egami [26] ou encore Miracle [27] sur l'existence de contraintes internes déstabilisant la structure cristallisée. La **composition chimique de l'alliage** apparaît donc primordiale pour préparer de verres métalliques. Ces derniers, obtenus de façon empirique, possèdent en général un grand $\Delta T=T_x-T_g$ (T_x : température de début de cristallisation et T_g : température de transition vitreuse) (Fig. I.6) ou encore une température réduite de transition vitreuse T_g/T_m supérieure à 0,6 (T_m : température de fusion de l'alliage) [28].

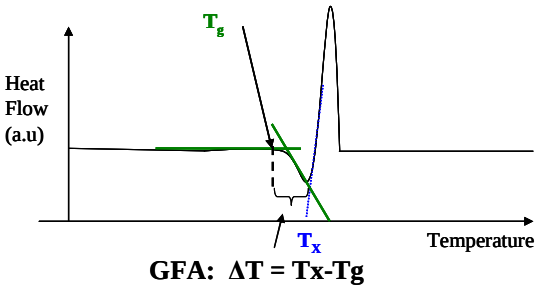


Figure I.6 : Représentation schématique d'un scan de matériau amorphe obtenu par DSC.
T_g = température de transition vitreuse
T_x = température de début de cristallisation
GFA = *glass forming ability*

Avec l'approche empirique précédemment décrite, il a été possible de produire des verres métalliques par différentes méthodes d'élaboration, en tenant compte de la vitesse critique de trempe pour figer à température ambiante la structure du liquide (Fig. I.7-a).

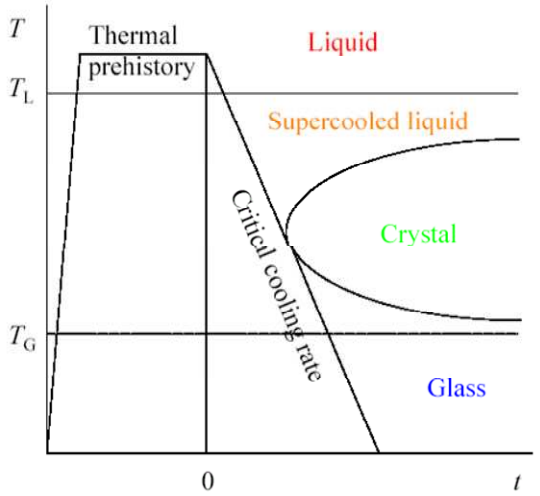


Figure I.7-a : Diagramme TTT qui met en évidence l'importance du couple Température/temps (T/t) pour figer la structure du liquide sans observer de germination de cristaux.

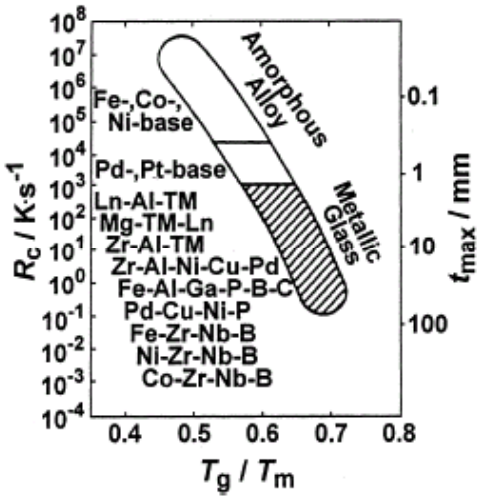


Figure I.7-b : Relation entre la température réduite de transition vitreuse (Tg/Tm), la vitesse critique de trempe Rc et la taille maximale t accessible pour avoir un matériau amorphe ou un verre métallique [25]. (T_m : température de fusion)

Les techniques les plus fréquemment utilisées pour produire des matériaux amorphes sont les hypertrempes sur roue tels que le *melt-spinning* (orifice circulaire) ou le *planar flow casting* (orifice rectangulaire) qui permettent d'avoir des rubans. Par *twin roll casting* ou trempe entre deux rouleaux, il est possible d'avoir des tôles de plusieurs centaines de micromètre d'épaisseur. Les barres sont élaborées par *rod casting* mais exigent un bon GFA (*glass forming ability*) pour retenir la structure amorphe dans toute l'épaisseur (Fig. I.8). La technique de fusion laser (*pulsed laser quenching*) permet d'amorphiser la surface d'un matériau sur une épaisseur d'environ 100 nm, le faisceau laser focalisé sur la surface permettant sa fusion pendant quelques picosecondes. A part le refroidissement rapide depuis l'état liquide, d'autres techniques peuvent être utilisées pour former des structures amorphes. Les procédés de déposition par voie vapeur (évaporation, pulvérisation) ou par voie liquide (électrodéposition) peuvent être apparentés à une hypertrempe dans laquelle le solide se forme quand la mobilité atomique est considérablement réduite. Le broyage mécanique (*mechanical alloying*), l'irradiation (électrons ou ions) sont aussi des techniques d'amorphisation mais par voie solide : l'énergie qu'elles impliquent suffit à détruire l'ordre cristallin du matériau. L'absence de passage par un liquide ne conduit pas à un verre métallique mais simplement à une structure topologiquement désordonnée [29].

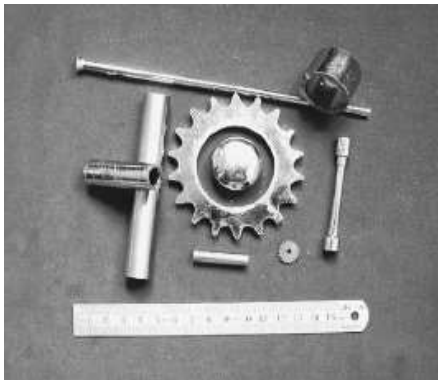


Figure I.8-a : Plusieurs formes d'un alliage amorphe Vitreloy ou Vit1 ($Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$) obtenues par différentes techniques de trempe.

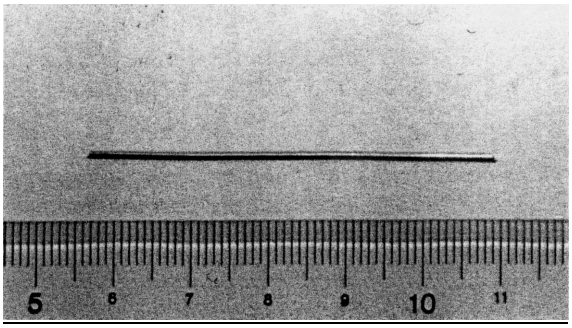


Figure I.8-b : Barre amorphe $Ti_{50}Ni_{24}Cu_{20}B_1Si_2Sn_3$ obtenue par coulage dans un moule en cuivre (le diamètre de la barre est 1 mm) [30].

Du point de vue de la structure des amorphes, s'il est clair qu'aucun ordre topologique n'existe à grande distance, les nombreuses études menées depuis 40 ans sur les matériaux amorphes ont permis de mettre en évidence, dans ces structures, l'existence d'un **ordre local** à courte et moyenne distances (respectivement SRO, *short range order* et MRO, *medium range order*). Ces derniers qui se développent dans une portée de l'ordre de 0,5 nm (SRO) et 1 nm (MRO), permettent aux atomes d'accéder localement à une meilleure configuration énergétique (plus stable). Parmi les trois configurations atomiques définies par Inoue pour décrire la structure des amas atomiques dans les amorphes, les alliages de titane ont une configuration de type métal-métal (Fig. I.9). Cette dernière se caractérise par une très large concentration de **clusters icosaédriques** [20]. Les structures avec des symétries de rotation d'ordre 5 permettent un remplissage plus dense de l'espace. Cette organisation de la matière amorphe la stabilise, en augmentant la barrière de nucléation des structures cristallisées dont les réseaux périodiques possèdent uniquement des symétries d'ordre 2, 3, 4 ou 6.

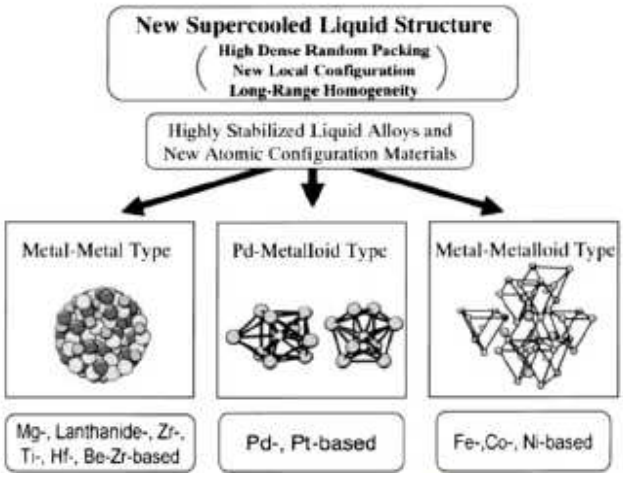


Figure I.9 : Les différentes configurations atomiques établies dans les verres métalliques. Les alliages de Ti sont décrits par une organisation de type métal-métal avec une grande concentration de clusters icosaédriques. Le type d'amas atomique appelé "métal-métalloïde" est formé d'un prisme trigonal et celui comprenant Pd consiste en l'association de 2 gros clusters (1 prisme trigonal et 1 dodécaèdre tétragonal). [20]

La structure amorphe reste néanmoins un état métastable susceptible d'évoluer plus ou moins rapidement par traitement thermique ou mécanique. Il est ainsi possible de faire croître une grande fraction volumique (pouvant en théorie aller de 0 à 100 %) de particules nanométriques (taille inférieure à 20 nm). Lors de la cristallisation de la phase amorphe, l'ordre local a une grande influence sur la nature des particules dispersées dans la matrice. L'existence de clusters icosaédriques favorise la formation des quasicristaux comme premier produit de dévitrification [20].

- **Les matériaux amorphes à base de Ti**

$Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ est l'un des premiers verres métalliques à base de titane obtenu sous forme de ruban dès 1977 par Tanner *et al.* [19]. Ce n'est qu'après 1990 que les alliages amorphes massifs base Ti se sont multipliés, attirant rapidement l'attention des scientifiques en raison de leurs caractéristiques physiques (faible densité, module d'Young bas, résistance mécanique élevée) et de leur faible coût. Les recherches ont permis de faire émerger différentes familles d'alliages tels que Ti-Be-Zr [19], Ti(Zr)-Cu-Ni, Ti(Zr)Cu-Ni-Sn, Ti-Cu-Ni-Co, Ti(Zr)-Cu-Ni-Si-B et Ti–Ni–Cu–Al [22,31,32], toutes basées sur les quatre règles d'or d'Inoue. Cependant, en raison de leur médiocre propension à former un amorphe (faible GFA), ces matériaux ont longtemps été accessibles uniquement sous forme de rubans [33].

Les recherches se focalisent depuis 2002 sur l'amélioration du GFA des alliages base Ti. L'introduction du béryllium ou encore du chrome dans des compositions du type Ti(Zr)Cu-Ni-Sn a donné de nouveaux matériaux dont la propension à l'amorphisation est telle qu'il est possible de fabriquer des barres de plusieurs millimètres de diamètre (1 à 8 mm) [22,33,34] (Fig. I.10).

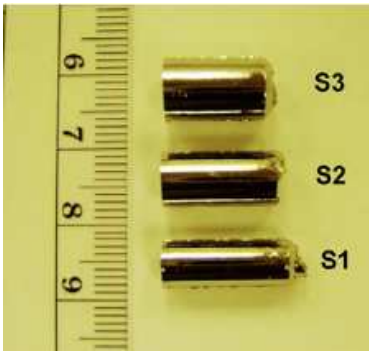


Figure I.10: Matériaux amorphes massifs :
S1 = $Ti_{45}Zr_{20}Be_{35}$ (Ø 6 mm),

S2 = $Ti_{45}Zr_{20}Be_{30}Cr_5$ (Ø 7 mm),

S3 = $Ti_{40}Zr_{25}Be_{30}Cr_5$ (Ø 8 mm) [33].

De récentes études ont mis en évidence la possibilité par ajout d'éléments réfractaires (Ta, Nb) d'obtenir des matériaux composites soit directement après trempe soit à la suite d'une première cristallisation de la matrice amorphe. Les phases ainsi formées sont

principalement des dendrites β. Il est aussi possible d'observer dans la matrice amorphe restante une fine dispersion d'une ou plusieurs autres structures nanométriques (quasicristaux, Ti_2Ni, phase tétragonale TiCu) [35] (Fig. I.11).

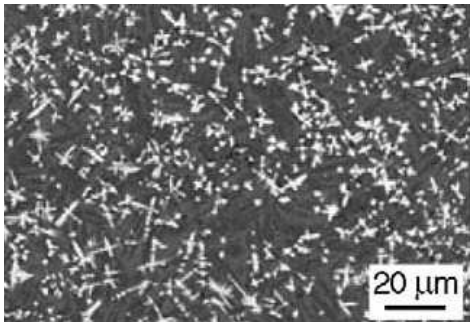


Figure I.11 : Image MEB de l'alliage composite Ti-Ni-Cu-Zr-Ta. Trois phases ont été identifiées au sein de la matrice amorphe (dendrites β, γ TiCu et α') [35].

L'intérêt scientifique pour ces matériaux est d'autant plus grand que la formation de nanostructures (cristaux ou quasicristaux) au sein de la matrice amorphe confère au matériau des propriétés remarquables que nous résumerons dans la partie I.2-3.a [25].

I.1-2.b. ***Les quasicristaux***

Découverts en 1982 par D. Shechtman (Israël) dans un alliage Al-Mn, la première publication sur les quasicristaux date de 1984 [36]. Depuis, de nombreuses recherches se sont focalisées sur cette classe de matériaux de nature si particulière. Les quasicristaux possèdent un ensemble de propriétés assez inhabituel pour les systèmes métalliques si bien que, simple étrangeté cristallographique au départ, ils sont devenus extrêmement attractifs pour des domaines aussi divers que l'aérospatial, les batteries, les revêtements ou encore les catalyseurs [37-40].

- **Définition des quasicristaux**

Qu'est réellement un quasicristal ? Ces composés métalliques ne peuvent se classer du point de vue de la cristallographie traditionnelle. Pour comprendre ce problème, il est nécessaire de revenir sur la notion de périodicité. Dans un solide métallique, la régularité avec laquelle les atomes sont organisés permet de ranger les structures en différentes catégories. Si les sites atomiques sont parfaitement ordonnés et se répètent périodiquement dans tout le solide, on parle de ***cristal***. La notion de périodicité appliquée à la maille et le pavage total de l'espace qui en résulte impose alors des axes de symétrie uniquement binaires, ternaires, quaternaires ou hexagonaux. A l'opposé, lorsque les sites atomiques sont placés de façon totalement aléatoire, la structure désordonnée obtenue est dite ***amorphe***. Comme décrit dans le paragraphe précédent, cette dernière ne présente aucun ordre à grande distance. Dans le cas des ***quasicristaux*** (QC), les atomes s'organisent de manière topologiquement ordonnée sans symétrie de translation. Leurs clichés de diffraction sont constitués de pics de Bragg bien que

leurs symétries de rotation d'ordre 5, 8, 10 ou 12 soient en théorie interdites par la cristallographie classique [37,41]. La structure formée est donc respectivement composée d'icosaèdres, d'octaèdres, de décaèdres ou de dodécaèdres réguliers, qui ne peuvent en aucun cas remplir tout l'espace par translation d'une maille élémentaire (Fig. I.12).

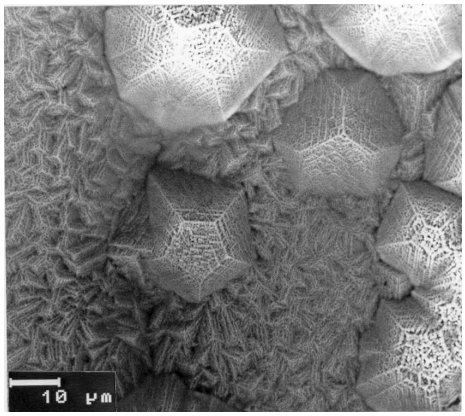


Figure I.12-a : Morphologie de surface de rubans hypertrempés Al-Mn-Si (MEB), dodécaèdres pentagonaux.

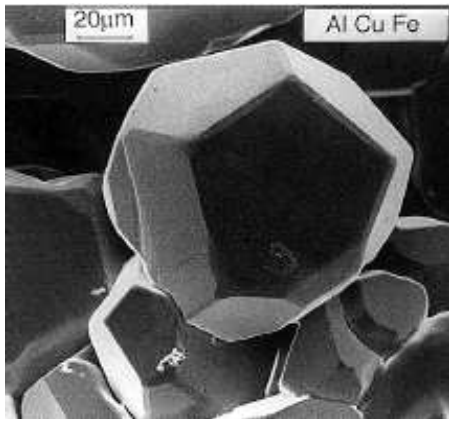


Figure I.12-b : Grains de phase icosaédrique dans l'alliage Al-Cu-Fe (cliché de A. Quivy, CECM-CNRS, Vitry) [42].

Les travaux de Fibonacci (XIIIème siècle) et de Penrose [43] (XXème siècle) ont mis en évidence la possibilité de paver totalement l'espace à l'aide de "briques", copies de plus d'un pavé prototype. Ainsi, en supprimant la symétrie de translation, il est possible de faire apparaître des symétries locales nouvelles et un ordre topologique global. La démarche effectuée par les deux scientifiques, respectivement à 1D et 2D, est détaillée dans l'annexe A.1 et permet d'illustrer de façon intuitive ce qui se produit dans des structures atomiques quasicristallines 3D réelles. Si les quasicristaux n'ont pas de symétrie de translation comme les cristaux, ils n'en sont pas moins organisés à grande distance. La position des plans et des atomes au sein de la structure est déterminée par la méthode de coupe et de projection à partir de l'hyperespace (Annexe A.1). La figure I.13 met en évidence la présence d'un ordre topologique parfait sans symétrie de translation dans le cas d'un quasicristal icosaédrique Al-Mn. Sur le cliché de diffraction électronique au centre de la figure I.13, la symétrie pentagonale est ainsi reproduite à l'infini autour du point central, le rapport de longueur entre deux points d'une même rangée étant lié au nombre irrationnel, le **nombre d'or τ** = $2\cos(\pi/5) = (1+\sqrt{5})/2 = 1.618034\ldots$[39].

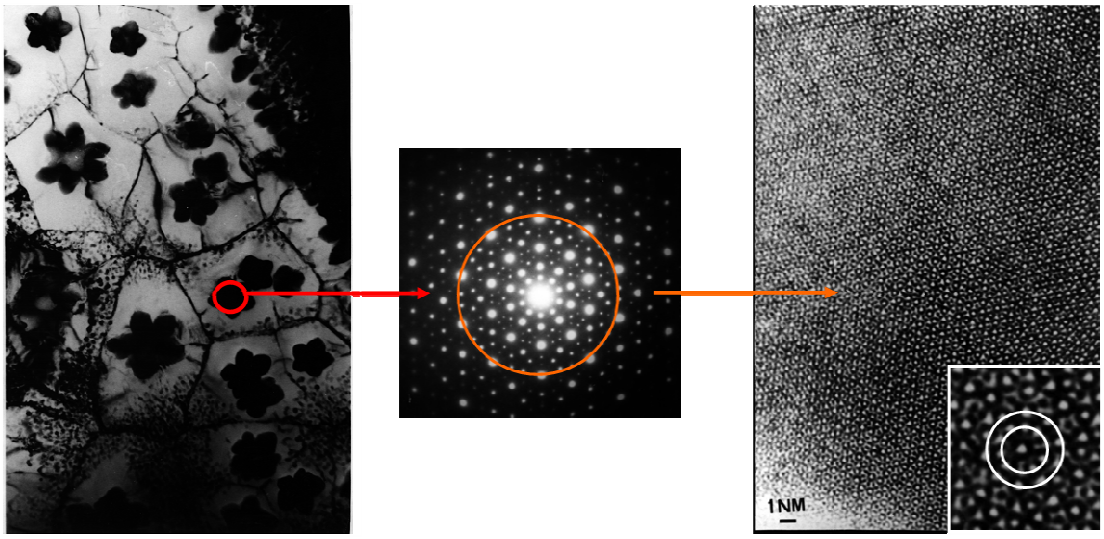


Figure I.13 : Mise en évidence de la topologie parfaite d'un quasicristal Al-Mn.

A gauche : image de microscopie électronique en champ clair, au centre : axe d'ordre 5 obtenu par diffraction électronique d'un quasicristal. A droite image haute résolution avec l'organisation des atomes selon un axe quinaire (encadré). Le rapport des diamètres des deux cercles blancs est équivalent au nombre d'or. Ces deux images sont directement issues des travaux originaux du Professeur R. Portier

Notons que, parmi l'ensemble des quasicristaux reconnus, seuls les QC icosaédriques ont une quasipériodicité dans les trois directions de l'espace. Les autres familles quasicristallines, octaédriques, décaédriques ou dodécaédriques, sont quasipériodiques dans deux directions et périodiques dans la troisième (parallèlement à l'axe quasipériodique) [39]. Cette notion d'ordre sans périodicité a donné lieu à une remise en cause de la notion même de cristal, défini jusqu'à la découverte des quasicristaux comme un solide de structure atomique triplement périodique. Aujourd'hui, l'Union Internationale de Cristallographie a élargi la définition d'un cristal à celle d'"**un solide possédant un spectre de diffraction essentiellement discret**" afin d'inclure les quasicristaux !

Depuis leur découverte, les quasicristaux ont été observés dans plus d'une centaine de systèmes métalliques, la plupart dans des alliages base Al [37] ou Zr [37,44,45]. Les importantes recherches menées ont aussi permis de répertorier des quasicristaux dans le cas des alliages de métaux aussi divers que Ti [37,46,47], Cu [48], Ni, Mg [49], Ta [50] ou encore Zn [39] (Tableau I.2, Fig. I.14).

Structure of quasicrystal	Alloys
Icosahedral	Al–Cu–Fe, Al–Mn, Al–Mn–Si, Al–Mn–Cu, Al–Mn–Zn, Al–Cu–Ru, Al–Cu–Os, Al–Cr, Al–V–Si, Al–Pd–Ru, Al–Pd–Mn, Al–Pd–Re, Al–Pd–Mg, Al–Li–Cu, Al–Mg–Zn, Al–Rh–Si, Ti–Fe–Si, Ti–Zr–Ni, Mg–Li–Al, Mg–Zn–Y, Mg–Zn–Ho, Cd–Mg–Tb
Octagonal	Ni–Cr–Si, Ni–V–Si, Mn–Si
Decagonal	Al–Mn, Al–Fe, Al–Pd, Al–Pd–Fe, Al–Pd–Ru, Al–Pd–Os, Al–Os, Al–Co–Ni, Al–Cu–Co, Al–Cu–Fe–Co, Al–Cu–Co–Si, Al–Co–Fe–Cr–O, Al–Cr–Si, Al–Ni–Fe, Al–Ni–Rh, Al–Cu–Rh, Zn–Mg–Y, Zn–Mg–Sm, Zn–Mg–Ho
Dodecagonal	Ni–Cr, Ni–V, Ni–V–Si, Ta–Te, Co–Cu, Al–Co–Fe–Cr

Tableau I.2 : Exemple d'alliages présentant une structure quasicristalline de symétrie icosaédrique, octogonale, décagonale ou dodécagonale [39].

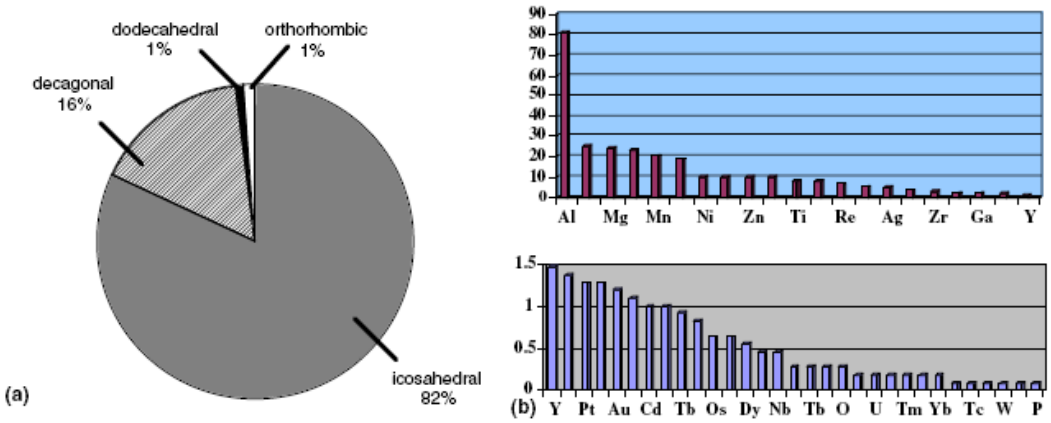


Figure I.14 : Données statistiques concernant les phases quasicristallines connues en 1999 [51] **(a)** Distribution des QCs selon leur structure, **(b)** Distribution des éléments dans les phases quasicristallines connues en 1999. Selon les graphes, 80 % des QCs contenaient Al et 24 % Mg.

Dès le début des années 90, des modèles atomiques plausibles ont pu être proposés mais toutefois sans jamais atteindre la précision des déterminations cristallographiques usuelles. La difficulté réside dans le fait que la description d'un quasicristal requiert un hyperespace, de dimension 6 pour les structures icosaédriques (Annexe A.1), en sorte que les paramètres définissant la structure atomique sont beaucoup plus nombreux (*a priori* en nombre infini) que ceux nécessaires à caractériser un cristal ordinaire. Il faut émettre un certain nombre d'hypothèses physiques et géométriques pour pouvoir traiter numériquement ce problème qui, même réduit à la vision idéale la plus simple du "quasicristal parfait", reste d'une redoutable complexité. La question est donc encore ouverte de savoir la ou lesquelles de ces hypothèses doivent être modifiées pour conduire à un meilleur accord avec les données expérimentales. Quelques points sont cependant solidement établis. Ainsi, les quasicristaux

réels et les pavages quasipériodiques partagent des propriétés essentielles telle que celle dite d'uniformité : **toute partie finie du pavage se répète quasipériodiquement un nombre infini de fois dans le pavage**. Les conséquences directes de cette propriété sont que le nombre de configurations différentes contenues dans une boule (de rayon fini) est fini et que quelle que soit la position de cette boule dans la structure, les configurations locales qu'elle contiendra sont les mêmes [42]. On peut alors donner une description simplifiée des structures atomiques en décrivant les quelques types amas atomiques les plus fréquents. Par exemple, près de 95% des atomes des structures icosaédriques AlCuFe et AlPdMn se répartissent sur les deux amas prototypes dits amas de Bergman (33 atomes) et amas de Mackay (50 atomes). Ces amas sont en fait des ensembles d'atomes contigus formant un édifice compact de haute symétrie et que l'on rencontre avec une grande fréquence dans le solide. Ce ne sont pas des briques élémentaires. Ils s'intersectent les uns les autres pour conduire à un assemblage quasipériodique complexe dont la symétrie moyenne est celle de l'icosaèdre.

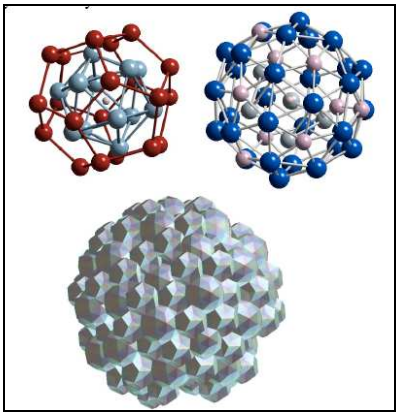


Figure I.15 : Les deux amas atomiques du haut (de gauche à droite, Bergman et Mackay) constituent les configurations atomiques les plus fréquentes des structures icosaédriques AlPdMn et AlCuFe.

Ces amas s'interconnectent dans l'espace pour donner, sur l'image du bas, un ensemble dense ordonné d'atomes dont la compacité est proche de celle des métaux et alliages CFC.

Les amas de Bergman et de Mackay sont considérés comme les clusters thermodynamiquement les plus stables. Récemment, deux autres types d'amas atomiques ont été ajoutés : Kuo et Tsai. Le premier s'appliquerait essentiellement aux structures impliquant un métal de transition issu des colonnes de gauche (Ti, Zr, Hf) avec un métal de transition issu des colonnes de droites (Ni, Pd, Pt). Le modèle de Tsai s'applique aux quasicristaux base Cd et Ag, impliquant des éléments de la famille des Terres-Rares [52].

En fonction des modèles de formation du quasicristal, la structure finale contient une proportion différente en sites octaédriques et tétraédriques ce qui peut modifier sa réactivité. Si les structures de type Mackay contiennent à la fois les sites octaédriques et tétraédriques, celles de type Bergman n'ont que des sites de coordinence 4.

- **Conditions de formation des quasicristaux**

Beaucoup des structures obtenues ne sont pas stables. La préparation des quasicristaux nécessite donc le respect de certaines conditions sur la composition chimique de l'alliage ainsi que l'utilisation de techniques d'élaboration particulières, soit directement depuis l'état solide, soit par solidification rapide depuis l'état liquide.

Quel que soit le système utilisé, la formation des quasicristaux dépend dramatiquement de la composition chimique de l'alliage. Les études concernant les quasicristaux base Al ont mis en évidence l'existence de critères empiriques pour rechercher la composition la plus stable. Ces paramètres sont regroupés dans la **règle** dite de **Hume-Rothery**. Cette dernière implique une relation directe entre **le ratio e/a et la stabilité de la structure**, e étant le nombre total d'électrons de valence et a le rayon atomique. Le calcul donne ainsi la concentration en électrons de valence, supportée par chaque atome de la structure [39]. La découverte de quasicristaux stables dans de nombreux alliages a permis de confirmer l'application de la règle de Hume-Rothery aux QCs, complétée depuis quelques années par le modèle de Pettifor qui prend en compte la taille de l'atome majoritaire dans le calcul de stabilité [52].

Les techniques mises en œuvre pour élaborer des QCs sont similaires à celles utilisées dans le cas des structures amorphes. A l'état solide, on retrouve le broyage mécanique des métaux purs (*mechanical alloying*) auquel s'ajoutent les traitements thermiques depuis l'état amorphe (*annealing*) ou encore le frittage (*sintering*). La première voie, qui fait intervenir échauffement mécanique et interdiffusion entre éléments purs au cours des chocs, donne une poudre très fine dont la composition et la structure dépendent des conditions appliquées (temps et vitesse de broyage, nature des billes et du bol) [53]. La seconde méthode d'élaboration provoque simplement une dévitrification partielle ou totale de la phase amorphe. Cette technique peut s'appliquer sur des poudres ou des éléments plus massifs. Néanmoins, le contrôle de la structure est assez délicat. Enfin, le frittage consiste à chauffer de la poudre environ 100°C en dessous du point de fusion de l'alliage. L'espace libre entre les particules est réduit pas évaporation et diffusion ce qui permet d'obtenir des éléments plus massifs [40].

Les quasicristaux sont généralement élaborés directement depuis l'état liquide par les techniques de solidification rapide. La formation de la plupart d'entre eux implique une réaction péritectique entre les phases cristallines stables à haute température et le liquide résiduel. Néanmoins, comme ce processus est lent, il faut ajuster les paramètres de solidification pour ne pas conserver de phases cristallines au sein de la structure quasicristalline. Selon la technique de solidification rapide utilisée, la forme finale est différente. L'atomisation gazeuse (*gas atomisation*) permet d'obtenir de la poudre extrêmement fine (150 μm) [41,39,54]. Les techniques d'hypertrempe sur roue donnent des rubans (*melt-spinning, planar flow casting*) ou des plaques (*twin roll casting*) d'épaisseurs pouvant aller de 20 μm à 500 μm, selon les conditions de trempe (atmosphère, vitesse de roue, pression et température d'éjection) [39,55,56]. Le tableau I.3 compare les principales techniques de fabrication de quasicristaux.

	Fusion / solidification	Melt-spinning	Gas atomisation	Broyage mécanique
Stabilité des QCs	Stable	Métastable	Métastable	Métastable
Produits obtenus	QCs*	QCs (directement après trempe ou après traitements thermiques)		
Aspect du matériau	Forme du moule	Ruban fin	Poudre (<150 μm)	Poudre très fine
Qualité des QCs	Grande	Défauts possibles (phasons)	Généralement grande	Défauts (phasons + éventuels cristaux)
Sources possibles de contamination	Air	Air	Air	Air, matériau des billes ou du bol
Post-Traitements envisageables	Traitement thermique	Traitement thermique, broyage	Spray thermique, frittage, broyage mécanique, compaction	Compaction, spray thermique

Tableau I.3 : Comparaison des processus les plus courants pour la fabrication des QCs [39]
(*généralement obtenus après plusieurs traitements thermiques)

Quel que soit le mode d'élaboration, le contrôle des paramètres physiques mais aussi chimiques (présence d'oxygène notamment) est essentiel puisque la stabilité et la pureté des quasicristaux en dépend largement. Ces matériaux, dont nous développerons les propriétés dans la partie I-2.3-b, peuvent ensuite être utilisés dans le cadre de revêtement à faible frottement ou pour isolation thermique, comme ajout dispersoïde (poudre) à effet durcissant dans des métaux à basse température de fusion, ou pour l'obtention de pièces massives quasicristallines aussi bien en tant que matériaux de structure (socles d'axes de petits rotors rapides) que matériaux de fonction pour leurs propriétés électroniques (thermo-résistances basse température).

Si 60-70% des quasicristaux stables comportent l'aluminium comme élément principal, le système ternaire Ti-Zr-Ni constitue le deuxième plus grand groupe de QCs stables.

- **Le système Ti-Zr-Ni**

Reporté pour la première fois en 1990 [21], le système ternaire Ti-Zr-Ni s'est avéré très intéressant, les quasicristaux formés étant stables et bien ordonnés [57-59]. Au-delà de l'intérêt de la structure icosaédrique, l'attention des scientifiques s'est rapidement focalisée sur l'excellente capacité d'absorption de l'hydrogène qui fait de ces alliages des éléments potentiels de stockage applicables aux matériaux pour l'énergie [57-60]. Cependant, la diversité des phases accessibles et leur grande sensibilité aux conditions d'élaboration limitent encore l'utilisation de ce système dans les domaines de haute technologie. Les différentes études menées sur les structures accessibles dans ce système ternaire ont permis de recenser des solutions solides (α, β), des intermétalliques (Ti_2Ni, Zr_2Ni), des phases à grande maille

type phases de Laves (C14, C15), des quasicristaux icosaédriques et des phases approximant ces structures (phase 1/1W) [57,61,62].

Phase	Crystallographic data/nm	
α-(Ti,Zr)	hP2, $P6_3/mmc$	α-(Ti): $a = 0.295$, $c = 0.468$ α-(Zr): $a = 0.326$, $c = 0.515$
β-(Ti,Zr)	cI2, Im $\bar{3}$ m,	β-(Ti): $a = 0.3306$ β-(Zr): $a = 0.3545$
Ti_2Ni	cF96, Fd $\bar{3}$ m, $a = 1.1278$	
Zr_2Ni	tI12, I4/mcm, (0.6477, 0.5243)	
1/1-W phase	cI162, Im $\bar{3}$, $a = 1.4317$	
C14-TiZrNi	hP12, $P6_3/mmc$, $MgZn_2$ type	$a = 0.5142–0.5191$ $c = 0.8433–0.8520$
B-IQC	Metastable icosahedral phase	
I phase	Low-temperature stable Icosahedral	$a_R = 0.512$ $a_R = 0.516$

Tableau I.4 : Phases observées dans le système Ti-Zr-Ni et paramètres associés [62].

A partir des données expérimentales, il a été démontré que Ti-Zr-Ni respecte la règle de Hume-Rothery. En associant à chaque métal une contribution en électrons de valence (N_{Ni}= 0, N_{Ti} = +1,5, N_{Zr} = +1,5), le ratio e/a, favorable à l'obtention de QCs stables, est égal à 1,20 [62]. La fenêtre de stabilité des quasicristaux dans ce système apparait dès lors assez étroite (Fig. I.16). La composition idéale, déterminée comme l'intersection de la ligne constante e/a = 1,20 et des deux droites liant Ti_2Ni à Zr et Zr_2Ni à Ti, correspond à l'alliage $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ [62].

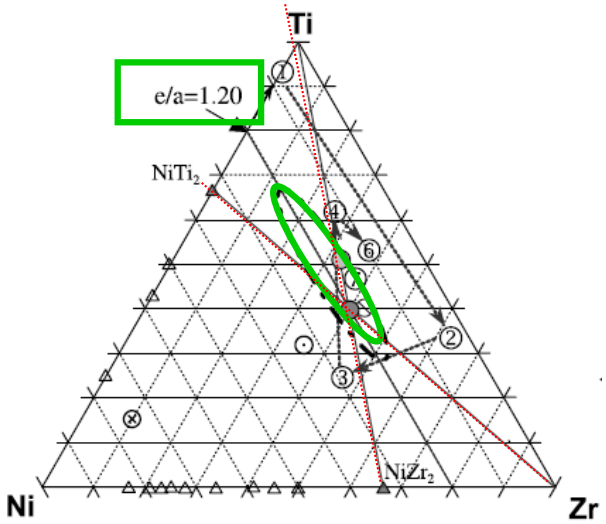


Figure I.16 : Diagramme de phases du ternaire TiZrNi [62].

L'ellipse verte délimite la fenêtre de stabilité pour les QCs, les droites en pointillés rouges sont les variants e/a et la droite e/a = 1,20 est la constante de Hume-Rothery.

Les triangles indiquent les composés binaires, les numéros encerclés donnent les compositions des différents clusters impliqués dans le QC.

Trois compositions ont été particulièrement analysées pour leur capacité à former des quasicristaux : $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ (composition idéale), $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$, et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. A partir des

études menées par Kelton *et al.* [63], un diagramme de phases pseudo-binaire a été établi et une coupe de celui-ci correspondant à une proportion égale en Zr et Ti est représentée Fig. I.17.

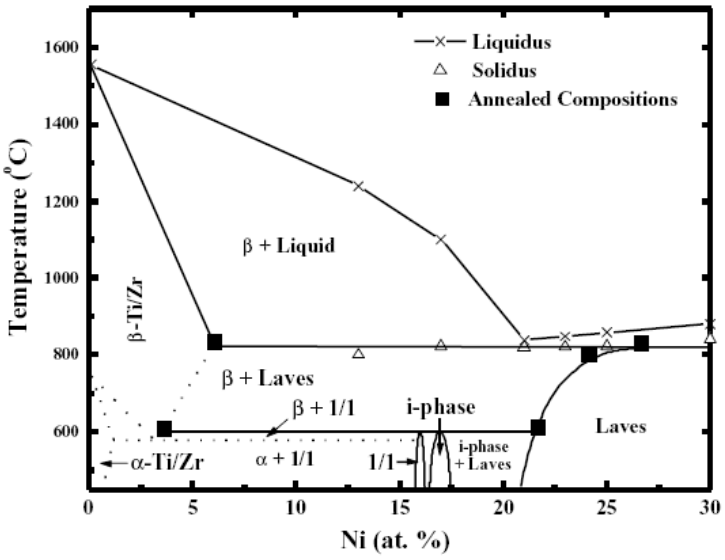


Figure I.17 : Section verticale du diagramme de TiZrNi le long d'une ligne équiatomique en Ti et Zr [63].

Les phases en équilibre sont indiquées pour chaque zone. α = solution solide hexagonale, β = solution solide cubique, 1/1= approximant QC, i-phase = phase quasicristalline icosaédrique, Laves = phase de type C14.

Ce diagramme montre clairement que la précipitation d'une phase icosaédrique est possible à basse température pour un domaine de composition étroit, autour de 17% de Ni. De nombreuses techniques ont été utilisées pour synthétiser les quasicristaux du système Ti-Zr-Ni que ce soit depuis l'état liquide par *melt-spinning* [57,58,63-65], par *suction-casting* [66] ou directement à l'état solide [60]. Les travaux les plus récents de Takasaki *et al.* [53] ont montré que l'alliage **$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$** était à même d'engendrer une **phase quasicristalline stable par solidification rapide** (atomisation gazeuse).

I.1-3. Conclusion

Les alliages base titane offrent un large panel de microstructures dont nous avons brièvement rappelé les caractéristiques générales. La très grande majorité des études portant sur le titane en tant que biomatériau concerne les alliages conventionnels α + β. Au-delà des phases cristallines classiques, les phases non périodiques, amorphes ou quasicristallines, sont actuellement largement analysées tant du point de vue de leur élaboration et caractérisation que dans le souci d'une éventuelle application. Cependant, la fenêtre de compositions chimiques à l'origine de telles structures dans les alliages de titane est très étroite et les microstructures relativement complexes. La maîtrise de la formation de ces structures métastables et leur compréhension constituent un axe fort et prometteur. Des avancées significatives dans ce domaine pourraient ainsi permettre l'utilisation des amorphes et des quasicristaux essentiellement dans les secteurs à haute valeur ajoutée (militaire, médical) ou du luxe. La commercialisation de ces structures n'en est qu'à ses balbutiements : si les phases amorphes ont déjà fait leur apparition dans les transformateurs, les têtes de lecture, les articles

de sport (raquettes de tennis, club de golf) ou encore dans les composants électroniques, les quasicristaux devraient trouver une niche technologique dans un avenir proche, pourvu qu'un certain nombre d'obstacles soit définitivement franchi [23].

Résumé de la Partie I.1 :

Les alliages de titane peuvent présenter une multitude de microstructures:

- ***les alliages cristallins*** : Selon la nature des éléments alliés, la structure cristalline peut être hexagonale compacte (α) et/ou cubique centrée (β). D'autres phases sont aussi accessibles selon la composition chimique et l'histoire du matériau (traitement thermo-mécanique) comme la phase hexagonale simple ω.

- ***les alliages quasicristallins*** : Leur structure est topologiquement ordonnée sans présenter de périodicité (pas de symétrie de translation). Le principal système permettant d'obtenir des QCs stables base Ti est le ternaire Ti-Zr-Ni. La phase quasicristalline est alors icosaédrique (I).

- ***les alliages amorphes***: Obtenus pour des fenêtres de composition très étroites et par des techniques d'élaboration particulières, ces matériaux ne présentent aucun ordre topologique à grande distance. Leur caractère métastable permet la précipitation de nanostructures (cristallines ou quasicristallines) au sein de la phase amorphe par des traitements thermiques contrôlés.

I. 2 Les alliages de titane : des biomatériaux de choix

Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves, victimes de blessures ou de brûlures. Dès l'Antiquité, les populations ont eu recours aux métaux à des fins thérapeutiques. Néanmoins, l'utilisation en médecine de biomatériaux métalliques ne s'est généralisée qu'au cours des deux siècles passés avec l'essor de la chirurgie aseptique. Depuis une cinquantaine d'années, l'allongement de l'espérance de vie, le développement des techniques d'élaboration et de stérilisation ont contribué à l'intensification des recherches pour concevoir de nouveaux biomatériaux [67]. Aujourd'hui, le domaine des biomatériaux représente des enjeux économiques et sociaux importants si l'on se réfère d'une part au marché mondial et d'autre part à la population concernée. Les champs d'application sont nombreux : matériaux de réparation tissulaire, matériaux implantables pour l'ophtalmologie, le dentaire, l'orthopédie, la chirurgie cardio-vasculaire, etc (Tableau I.5).

Biomatériau	Nombre de biomatériau posé par an dans le monde	Matériau impliqué
Lentille intraoculaire	7 000 000	PMMA
Lentille de contact	75 000 000	Silicone, acrylate
Prothèse de hanche et genou	1 000 000	Titane, PE
Cathéter	300 000 000	Silicone, Téflon®
Valve cardiaque	200 000	Valve de porc traitée
Stent	> 2 000 000	Acier inox, NiTi
Implant mamellaire	300 000	Silicone
Implant dentaire	500 000	Titane
Pacemaker	200 000	Polyuréthane
Matériel de dialyse	25 000 000	Cellulose

Tableau I.5 : Marché des biomatériaux dans le monde en 2004 [68].

Concernant plus spécialement les matériaux orthopédiques (vis, ligaments artificiels, implants de genou, hanche ou épaule), leurs ventes dominent le marché global des biomatériaux (27 %) avec un chiffre d'affaire mondial de 14 milliards de dollars en 2002, dont 1,1 milliards $ pour l'Europe. Leur croissance est prévue de 7 à 9 % par an jusqu'en 2013.

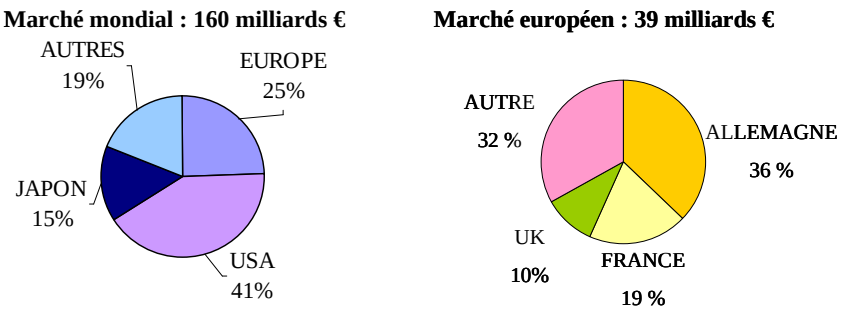


Figure I.18 : Répartition du marché des biomatériaux dans le monde et en Europe en 2002 [69].

Dans un tel contexte, le biomatériau doit impérativement répondre à des critères spécifiques de fonctionnalité et présenter une réactivité vis-à-vis des tissus vivants environnant compatible avec une implantation à long terme. Partant de la définition de la biocompatibilité et de la présentation de l'ensemble des paramètres structuraux, surfaciques et biochimiques qui en découlent, nous mettrons en avant les propriétés phares du titane et de ses alliages, qui s'affirment dans ce domaine comme des matériaux de choix.

I.2-1. Les biomatériaux

La récente prise de conscience (depuis environ 30 ans) qu'il n'y a pas de matériau complètement inerte dans le corps humain a conduit à définir le concept de biocompatibilité. En effet, la compatibilité biologique des matériaux prothétiques humains a longtemps été réduite à l'absence de processus de corrosion et de dégradation. Aujourd'hui, l'étude de la biocompatibilité consiste à analyser les mécanismes interactifs existant entre un matériau et le milieu biologique l'environnant. Il est alors possible d'apporter les bases d'une appréciation de la sûreté et de l'efficacité à long terme d'un matériau dans la situation thérapeutique envisagée.

I.2-1.a. *Définition générale de la biocompatibilité*

Plusieurs définitions permettent de clarifier le mot biocompatibilité. Dès mars 1986, la Société Européenne des Biomatériaux, réunie à Chester (Grande-Bretagne), définit les biomatériaux comme des "matériaux, vivants ou non, utilisés et conçus pour interagir avec des systèmes biologiques" [70]. Sont donc à la fois regroupés les éléments qui entrent dans la conception de dispositifs d'assistance corporelle (prothèses) et ceux qui interviennent à l'extérieur du milieu biologique (matériel médical). En 1992, la définition de la biocompatibilité est élargie à "la capacité d'un matériau à être utilisé avec une réponse appropriée de l'hôte pour une application spécifique". La définition la plus récente et

certainement la plus détaillée date de 1998 et débouche sur la notion très actuelle de bioactivité. La biocompatibilité n'est alors plus seulement perçue en termes négatifs (propriétés que le matériau ne doit pas avoir) mais comprend aussi les effets positifs souhaités (réponse induite). Nous retiendrons donc la définition suivante : "**la biocompatibilité d'un matériau est l'ensemble des interrelations entre ce matériau et le milieu environnant, et leurs conséquences biologiques locales ou générales, immédiates ou différées, réversibles ou définitives**".

La compatibilité biologique d'un matériau est régie par deux mécanismes : **les effets du matériau sur le milieu,** et **les effets du milieu sur le matériau.** Il faut suivre l'évolution de l'un et l'autre, sans oublier leur interface. Ces interactions se manifestent non seulement autour du matériau mais également à distance, suivant les éléments relargués. Elles se manifestent à court, moyen ou long terme suivant le type de matériau. Ces interactions peuvent être intenses ou modérées, brèves ou permanentes ou bien apportant soit une cicatrisation complète, soit une nuisance chronique. La complexité de l'étude de biocompatibilité repose donc directement sur la multiplicité des interactions qui ont lieu après l'introduction d'un matériau dans un milieu biologique, c'est-à-dire au cours des processus d'intégration et de régénération tissulaire. Il convient donc de les observer en détail pour pouvoir définir les exigences en termes de biocompatibilité que ce soit d'un point de vue **structural** ou **surfacique** [71,72]. Ces multiples facettes nécessitent de se doter d'outils d'évaluation capables de les appréhender. Différentes normes ont été mises en place pour uniformiser les critères de recherche internationaux regroupés dans l'ensemble ISO 10993/EN 30993 [73]. Néanmoins, comme nous ne disposons d'aucun paramètre quantitatif, représentatif en valeur absolue de la biocompatibilité d'un matériau, il nous faut effectuer des évaluations comparatives avec un matériau de référence utilisé couramment en clinique.

I.2-1.b. ***Biocompatibilité structurale***

La biocompatibilité structurale résulte d'une adéquation entre les propriétés de la structure introduite et celle du milieu biologique hôte. Le biomatériau doit ainsi pouvoir s'insérer dans l'organisme sans créer de contraintes particulières.

Eliminons dans un premier temps le problème de la forme de l'implant qui se doit évidemment d'être en accord avec l'environnement d'accueil. Les procédés de mise en forme (forgeage, coulée, injection de polymères…) peuvent toutefois avoir une influence non négligeable sur les propriétés du produit fini.

La biocompatibilité structurale est surtout basée sur les **propriétés mécaniques** du matériau considéré. En effet, à l'interface, le transfert des contraintes entre l'implant et les tissus biologiques peut occasionner des modifications locales. Dans le cas de l'os, il a été montré que les cellules osseuses étaient très sensibles à leur mode de sollicitation : en traction,

les ostéoblastes, précurseurs d'os, stimulent la production de Ca^{2+} et favorisent l'ostéointégration. A l'inverse, en compression, la structure osseuse se ramollit et il est possible d'observer une résorption osseuse. Il est nécessaire de s'assurer que les cellules osseuses sont suffisamment contraintes pour éviter les phénomènes de *stress-shielding* (ostéoformation retardée). Le transfert des contraintes à l'interface matériau/tissus sera d'autant meilleur que le module d'Young E de l'implant est voisin de celui de l'hôte : c'est le principe d'**isoélasticité** (continuité d'élasticité). Dans le cas des implants mécaniques à visée orthopédique, il convient donc d'abaisser le module d'Young au niveau de celui de l'os voisin (20 GPa). Différentes voies sont actuellement à l'étude pour abaisser le module d'Young des matériaux. Pour avoir une rigidité moindre sur l'ensemble du matériau, les recherches portent essentiellement sur la formulation de nouveaux alliages base Ti β-métastables (§ I-1.1). Pour améliorer le transfert de contraintes directement à l'interface os/implant, le développement de surfaces poreuses est aussi en cours puisque les céramiques et les métaux voient leur module évoluer avec la porosité p : $E_p = E_0\ (1\text{-}1{,}21.p^{2/3})$ [74] (Fig. I.19). La porosité permet à la fois de diminuer le module élastique et d'améliorer la cicatrisation de l'os qui se développera directement dans les pores (meilleure adhésion os/implants) (Fig. I.20).

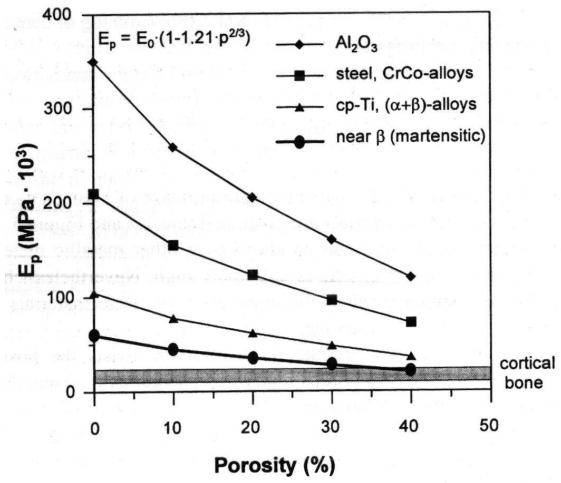


Figure I.19 : Evolution du module d'Young en fonction de la porosité pour différents biomatériaux [74]

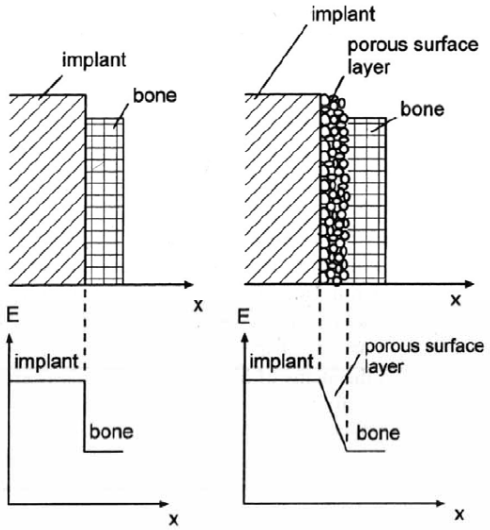


Figure I.20 : Evolution du module d'Young au niveau de l'interface os/implant pour une surface lisse et une surface poreuse [74]

Le tableau I.6 donne un panel des propriétés mécaniques des matériaux utilisés en orthopédie qu'ils soient métalliques (Acier, Co-Cr, Ti) ou céramiques (ZrO_2, Al_2O_3). Les données relatives à l'os cortical sont aussi présentées pour comparaison.

Matériaux	Densité	E (GPa)	σ_e (MPa)	A (%)	Hv (MPa)	$R_f/E(10^{-3})$	K_{IC} ($N.mm^{-3/2}$)
Acier inox 316L	8	210	Min 180	> 40	1700-2200	1,2	2400-2700
CpTi	4,51	100	170-500	22-30	1150-1250	1,8	2080-2320
TA6V	4,4	105	897-1034	8-15		5,2	350-650
Co-Cr	8,5	230	448-841	8-14	1600-3700	1,5-2,3	1500-1850
ZrO_2	5,56-6,1	201	7500*c* 420*t*	<1	5500-15750	0/2,6 *c*	160-250
Al_2O_3	3,9	380	3790*c* 310*t*	<1	25000	0/1,05 *c*	95-250
Os (cortical)	0,7	14-22 *t*		/	26,5		/

Tableau I.6 : Propriétés mécaniques des principaux matériaux utilisés dans le cadre des implants orthopédiques. (E :module d'Young, G : module de cisaillement, σ_e : limite d'élasticité, A : allongement maximal, Hv : dureté Vickers, R_f résistance à la fatigue, K_{IC} ténacité) *t* : en tension, *c* : en compression [68,74-76].

A partir de ces données, il est possible de mettre en évidence quelques propriétés des matériaux actuellement utilisés dans le biomédical. Les céramiques (Al_2O_3 et ZrO_2) ont une meilleure stabilité mécanique que les métaux en raison de leur limite élastique et leur résistance mécanique élevées. Mais elles restent fragiles (faible ténacité) et n'ont aucune ductilité. La résistance à la fatigue R*f* est aussi essentielle dans le choix du biomatériau souvent soumis à un régime de contraintes fortes et discontinues [76]. Afin de prendre en compte ce paramètre, il est usuel de déterminer le rapport de biofonctionnalité BF = R*f*/E (Tableau I.6).Les alliages métalliques sont alors supérieurs à Al_2O_3 et ZrO_2. Par contre, dans un environnement où les frottements sont importants (têtes fémorales), les céramiques peuvent s'avérer extrêmement intéressantes étant donnée leur grande dureté.

Pour l'ensemble des propriétés mécaniques énoncées, les alliages de titane apparaissent supérieurs aux chrome-cobalt et aux aciers dans le cas des applications à visée orthopédique.

I.2-1.c. ***Biocompatibilité surfacique***

La biocompatibilité surfacique peut se définir par la capacité d'un matériau à favoriser ou non les interactions avec les tissus environnants. Lorsqu'un biomatériau est au contact du milieu biologique, la première étape correspond à l'adsorption de bioéléments à la surface du matériau (Fig. I.21).

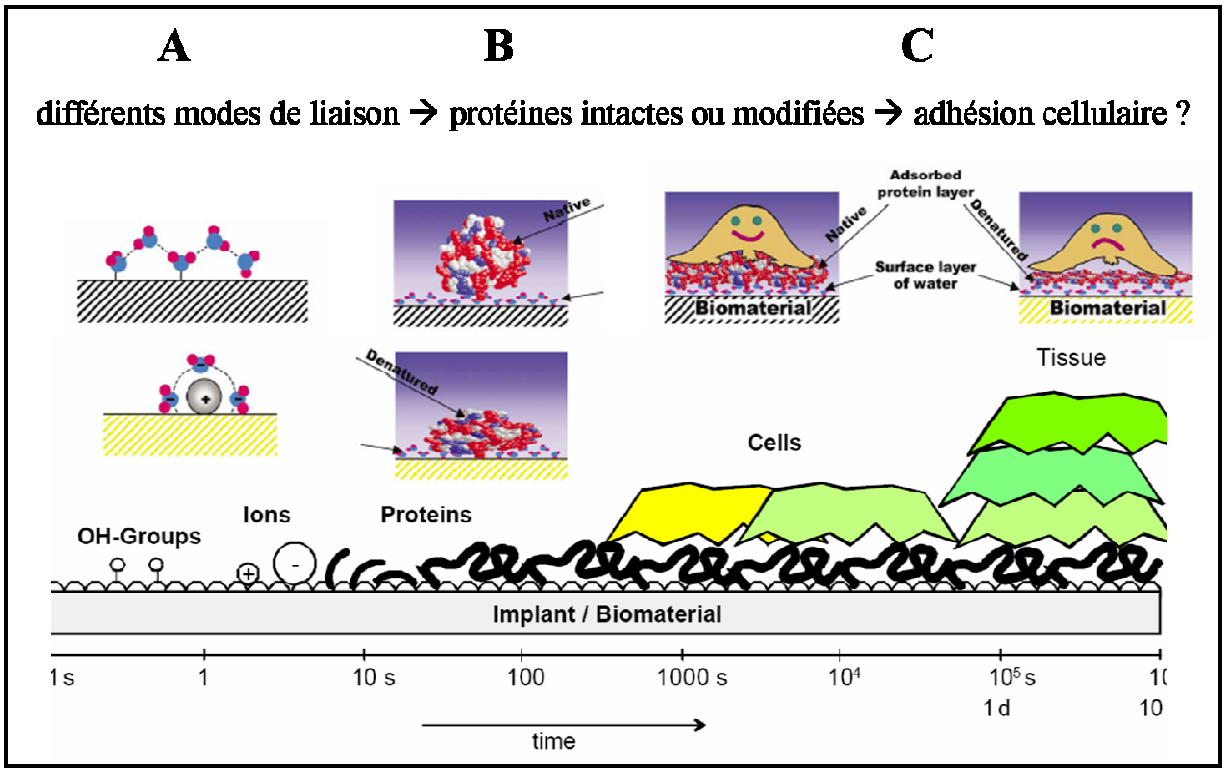


Figure I.21 : Illustration schématique des premières étapes d'intégration d'un biomatériau en fonction du temps. [73,77]

Cette première étape d'adhésion des petites molécules puis des protéines est fondamentale : elle conditionne en grande partie la suite du schéma réactionnel qui contrôle la qualité de l'intégration du matériau (acceptation, encapsulation, inflammation, rejet). La couche protéique (fibrines) formée dès l'implantation dans la zone interfaciale sert d'interlocutrice pour une nouvelle vague d'acteurs : les protéines et glycoprotéines péricellulaires, médiatrices de l'adhésion et de la croissance des cellules (Fig. I.21). En cas de dénaturation de la première couche, c'est-à-dire si les protéines perdent leurs structures spatiales (secondaire et tertiaire), la médiation ne peut se dérouler correctement et l'adhésion cellulaire devient impossible [77].

Néanmoins, plusieurs critères peuvent modifier le comportement des cellules (et des protéines adsorbées initialement) à la surface d'un implant : la **topographie** (critère physique) et la **biochimie de surface** qui regroupe composition, résistance à la corrosion, à l'usure…Or il est bien connu qu'au niveau de la surface d'un matériau, les atomes étant privés d'une partie de leur coordinence deviennent très réactifs ce qui confère à cette fine zone (quelques angströms) des propriétés physico-chimiques particulières.

- **Les critères topographiques**

La topographie d'une surface peut se définir comme sa géographie, son relief. Ce paramètre est le plus souvent évalué par profilométrie, technique permettant de distinguer les surfaces lisses des surfaces rugueuses. De nombreuses études ont été menées ces 20 dernières

années pour évaluer l'influence de la topographie sur l'interaction os/implant et ont permis de mettre en évidence une corrélation entre le critère de rugosité moyenne (Ra) et la morphologie cellulaire (forme, orientation), donc la force d'adhésion à l'interface [78-81]. Cependant, les résultats diffèrent en fonction des cellules impliquées (fibroblastes ou ostéoblastes) [82] et de la géométrie du substrat en terme de répartition spatiale (microtopographie, nanotopographie, stries, pores…).

Dans le cas des ostéoblastes, l'influence de la rugosité est généralement apparue positive pour l'adhésion cellulaire quand la rugosité moyenne est comprise entre 0,5 et 8,5 µm (avec une linéarité parfaite pour 1<Ra<8,5 µm) [78]. Les fibroblastes semblent mieux s'adapter aux surfaces lisses. Les cellules épithéliales et les ostéoblastes de souris (MC3T3) seraient plus sensibles à l'organisation des sillons et des pores. Selon Zinger *et al.* [83], la divergence des résultats s'explique par les différences entre les méthodes employées pour produire cette rugosité (sablage, polissage mécanique ou chimique), pouvant induire des modifications chimiques en surface (mouillabilité, hydrophobicité). La périodicité et l'échelle des effets topographiques influencent aussi la réponse cellulaire. Les cellules seraient ainsi plus affectées par la nanotopographie que par la microtopographie [84,85]. En effet, l'échelle de taille et de répartition du relief déforme le cytosquelette et modifie alors le développement des cellules, dicté par une cascade de réactions dont les acteurs vont des intégrines en contact avec le matériau jusqu'aux protéines de synthèse de l'ADN (mécanisme de transduction).

- **Les critères biochimiques**

Les propriétés biochimiques d'un matériau regroupent essentiellement la résistance à la corrosion et à l'usure ainsi que l'inertie chimique, le but étant de conserver l'intégrité du matériau dans un milieu aussi agressif et corrosif que le corps humain.

La présence en surface de certains **composés chimiques** issus soit d'un traitement préalable, soit de la dégradation du matériau, conditionne son intégration dans le milieu biologique. Certains éléments sont reconnus pour leur toxicité (Cu, Co, V, Ni), d'autres tolérés (Ti, Zr, Nb, Ta, Pd, Pt). La composition de la surface est donc primordiale [86] afin de ne provoquer aucune réaction immunitaire.

La **résistance à l'usure** doit aussi être maximale, notamment dans le cas des implants articulaires (têtes fémorales), pour éviter la formation de débris et leur accumulation dans l'organisme [87].

L'interaction d'un corps étranger avec les tissus peut aussi donner lieu à un ensemble de phénomènes réactionnels tels que **la corrosion ou l'hydratation** dont la succession d'étapes peut conduire au rejet. Les métaux de transition (Ti, Zr, Al, Cr…) s'oxydent spontanément. Il est alors important de connaître la stabilité des oxydes formés à la surface,

ainsi que leur résistance à la corrosion. Deux critères sont à considérer : l'enthalpie de formation ΔH_f° de l'oxyde qui doit être la plus petite possible ainsi que le potentiel de rupture de la couche passivante qui doit, au contraire, être élevé pour assurer une bonne protection du matériau. Dans de nombreux cas (Ti, Zr, Al), la couche d'oxyde formée (TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3) est stable et adhérente et permet de ralentir la corrosion. Le métal sous-jacent est protégée par une couche dite **passivante** [88].

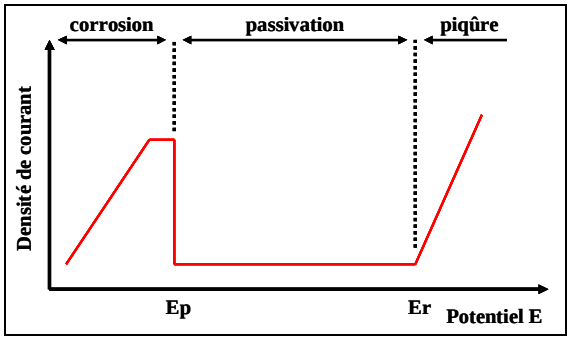


Figure I.22 : Caractéristique anodique d'un matériau passivable (Ti, Al, Fe…). Ep = potentiel de début de passivation; Er = potentiel de rupture de la couche passivante.

D'autres paramètres surfaciques jouent aussi un rôle dans la biocompatibilité d'un matériau. Nous citerons simplement la **mouillabilité** (plus généralement l'énergie de surface) et le **point isoélectrique** (PZC ou *potentiel of zero charge*). Ces deux éléments influencent le mode d'adsorption des biomolécules (eau, protéines) et le type d'interactions (hydrophobe, Van der Waals, électrostatique…) développées à l'interface [86].

I.2-1.d. ***Bilan des critères de biocompatibilité***

Au regard de l'ensemble de ces critères de biocompatibilité, la médecine orthopédique et dentaire a développé une grande variété de biomatériaux métalliques cristallins : les alliages à base de métaux nobles (Pt, Pd, Au, Ag), les aciers inoxydables (316L), les alliages chrome-cobalt, les alliages base Ni (NiCr) et les alliages base Ti (CpTi, TA6V, Ti5Al2,5Fe). Les recherches actuelles se portent essentiellement sur la conception de matériaux non plus inertes mais bioactifs afin d'interagir directement avec le milieu biologique et de favoriser la cicatrisation.

Parmi les différents classes de biomatériaux métalliques, il convient dès lors de distinguer (Fig. I.23) :

- les matériaux bioincompatibles (Ni, V) qui libèrent des ions néfastes pour les tissus environnants et provoquent des réactions immunitaires (allergie, inflammation, nécrose)
- les matériaux biotolérés qui sont dès le départ encapsulés dans un tissu conjonctif, les séparant du reste de l'organisme. Toutefois, ce cocon protecteur n'est pas toujours étanche et il peut subsister des échanges entre la surface du matériau et les fluides biologiques

- les matériaux bioinertes qui ne libèrent aucune substance toxique, n'ont aucun échange avec l'organisme et ne participent à aucun processus biologique. C'est le cas du titane et de ses alliages.

- les matériaux bioactifs qui jouent un rôle direct sur les processus d'adhésion et de prolifération cellulaire. C'est le cas des matériaux dits ostéoinducteurs comme l'hydroxyapatite qui favorise la reconstruction osseuse.

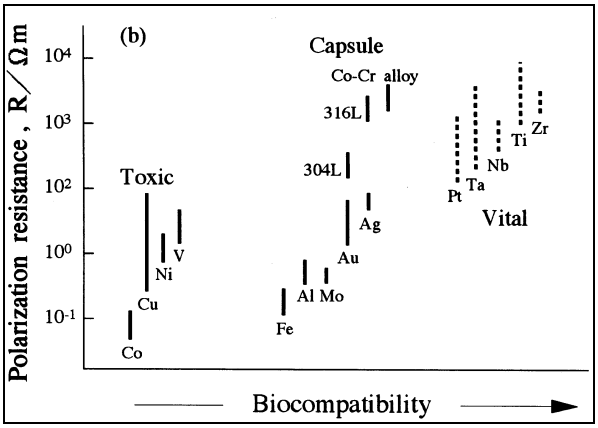


Figure I.23 : Résistance à la corrosion et réaction tissulaire de différents biomatériaux métalliques [89].

Dans ce contexte, le titane s'est rapidement imposé en raison de sa grande résistance mécanique et de son caractère biocompatible.

I.2-2. La biofonctionnalité des alliages de titane

Le titane et ses alliages se sont imposés comme des matériaux de choix pour la conception de nouveaux biomatériaux en remplacement des tissus durs (dent, squelette). En effet, les caractéristiques mécaniques et biochimiques justifient d'une part l'engouement du monde chirurgical pour ces éléments et d'autre part l'intérêt scientifique qu'ils suscitent. Cette deuxième partie met en relief les propriétés des alliages base titane en parallèle des critères précédemment évoqués.

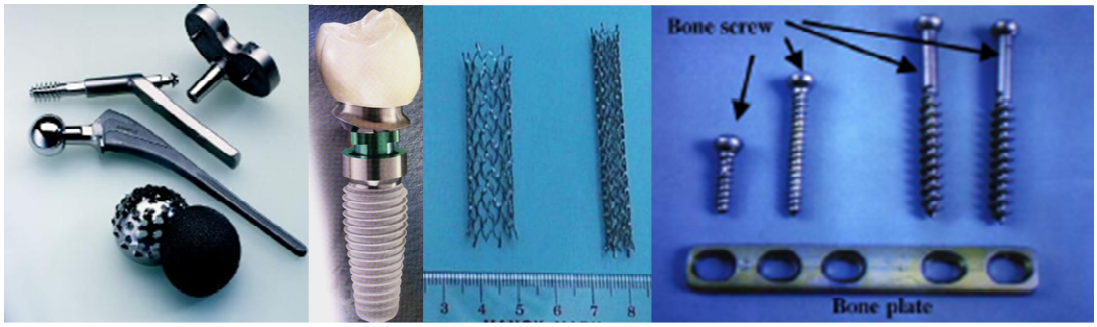


Figure I.24 : Exemples d'utilisation des matériaux à base de Ti dans le domaine biomédical. De gauche à droite : implants orthopédiques pour hanche et épaule, implant dentaire, stents cardiovasculaires, plaques et vis orthopédiques.

I.2-2.a. ***Propriétés mécaniques et biocompatibilité structurale***

Les propriétés mécaniques des alliages de titane permettent une bonne intégration des implants au sein de l'organisme. Les données mécaniques présentées dans le tableau I.6 mettent en avant la supériorité du titane et de ses alliages par rapport à ses concurrents métalliques et céramiques. Ils se caractérisent en effet par un module élastique plus faible que celui des aciers ou des alliages à base de chrome, peu à peu délaissés en médecine orthopédique. Les alliages de type α/β (TA6V) offrent des propriétés avantageuses vis-à-vis du squelette. Outre leur module élastique qui se rapproche de celui de l'os (principe d'isoélasticité pour le transfert des contraintes), leur résistance à la fatigue (Fig. I.25) et notamment le facteur de biofonctionnalité (BF = R_f/E) sont particulièrement élevés (Tableau I.6).

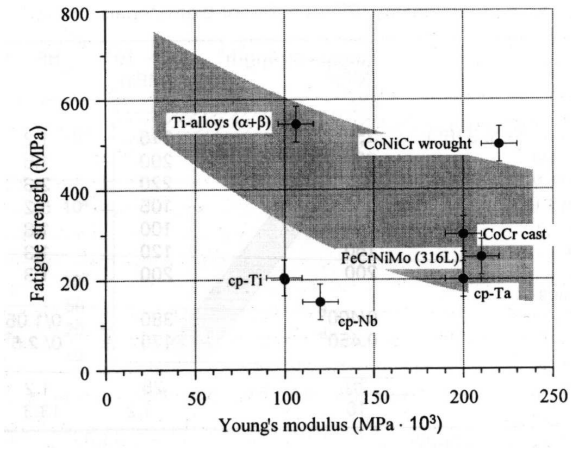


Figure I.25 : Comparaison de résistances à la fatigue en fonction du module d'élasticité pour un ensemble de biomatériaux métalliques [74].

Ces propriétés mécaniques (Tableau I.6), essentiellement associées à la phase hexagonale compacte α, sont modulées par la phase cubique centrée β. Cette dernière confère au matériau une meilleure formabilité à froid et le rend plus ductile.

En jouant sur la proportion de chaque forme allotropique, il est aussi possible de moduler favorablement les propriétés mécaniques des matériaux base Ti. Ceci justifie les récentes études sur les alliages β-métastables. Outre leur module élastique inférieur à celui des alliages conventionnels α/β, leur structure métastable offre la possibilité de modifier par traitement thermomécanique la proportion entre les phases α et β. Les récentes études ont fait émerger de nouveaux alliages essentiellement composés d'éléments non toxiques (Nb, Ta, Zr, Sn) [89] dont les modules élastiques sont largement diminués (Tableau I.7). Par exemple, Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT) a un module d'Young de l'ordre de 55 à 60 GPa, soit seulement un peu plus du double de celui de l'os (E_{os} = 20 GPa). A ce jour, le module élastique le plus bas pour un alliage base titane est 43 GPa obtenu pour le ternaire Ti-25,5Nb-9,4Sn [90].

Alliage	Microstructure	E (GPa)	σ_e (Mpa)	σ_r (Mpa)
CpTi	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	α - β	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb	α - β	105	921	1024
Ti-5Al-2,5Fe	α - β	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β métastable	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β métastable	82	771	812
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	β métastable	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0,4O	β métastable	66	976	1010
Ti-25,5Nb-9,4Sn	β métastable	43	/	1017

Tableau I.7 : Propriétés des nouveaux alliages β-métastables à bas module.

En parallèle des études menées sur les alliages β-métastables, l'autre axe de recherche porte sur l'élaboration de matériaux base titane poreux. Il est actuellement possible de fabriquer des mousses à partir de procédés métallurgiques impliquant des poudres [91]. A une porosité de 30 %, le module élastique du matériau est équivalent à celui de l'os cortical (Fig. I.26). Comme nous l'avons déjà souligné, les pores présents en surface favorisent aussi la cicatrisation de l'os en assurant un meilleur transfert des contraintes et une bonne adhésion des cellules osseuses. Mais l'augmentation de la porosité d'un matériau est aussi délétère à sa résistance mécanique (Fig. I.27). Pour améliorer celle-ci des études sont en cours, notamment en utilisant des polymères ou d'autres matériaux comme l'hydroxyapatite pour remplir les pores [92].

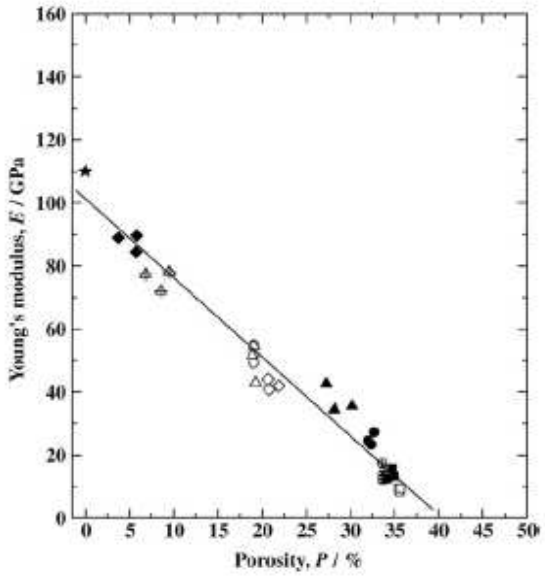


Figure I.26 : Relation entre la porosité du Ti (poudre compactée) et son module d'Young [93]

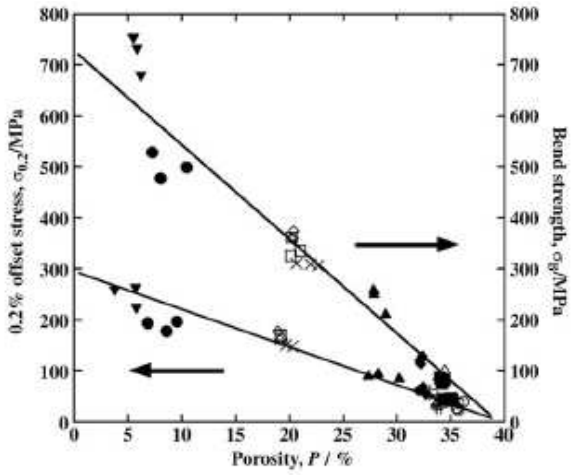


Figure I.27 : Relation entre la porosité du Ti (poudre compactée) et sa résistance en flexion trois points ou sa résistance en compression [93]

Plusieurs techniques d'amélioration de la résistance mécaniques des alliages base titane ont aussi été mises au point : l'insertion d'éléments d'alliage par substitution (Cu, V, Fe, Mo [94]) ou par insertion (O, H, N) pour augmenter la dureté [95], les traitements thermiques des microstructures α/β ou β-métastables pour faire précipiter les phases α', α'' ou ω ou encore les méthodes de texturation. Vis-à-vis d'une implantation à long terme, la faible résistance à l'usure des matériaux base titane, inférieure aux alliages Co-Cr et aux aciers, constitue encore actuellement le principal inconvénient de ces matériaux. Les techniques actuellement utilisées pour améliorer la dureté des alliages base titane sont essentiellement basées sur la formation de TiN à la surface par voie humique ou par Déposition Physique en phase Vapeur (PVD), plasma, laser [96] ou encore bombardement ionique N^+ [95].

Le contrôle de la microstructure permet ainsi d'améliorer la biocompatibilité structurale (R*f*, E, ductilité, ténacité…). Il faut toutefois trouver le compromis entre la réduction du module d'Young et l'amélioration des autres propriétés mécaniques sans pour autant perdre en biocompatibilité chimique.

I.2-2.b. ***Propriétés biochimiques et biocompatibilité surfacique***

Le potentiel normal du titane est très négatif ($E°_{Ti^{4+}/Ti}$ = -1,75 V/ECS) ce qui favorise sa réaction avec l'oxygène présent dans l'air ou dans les liquides physiologiques. La fine couche d'oxyde formée en surface (~ 4 nm) réduit au minimum les échanges électroniques entre le milieu biologique et le matériau : le processus de corrosion est stoppé. L'oxyde TiO_2

est aussi chimiquement stable. Son potentiel de rupture est suffisamment élevé (E_r = 2,4 V/ECS) pour assurer une protection ou passivation du métal contre la corrosion (caverneuse ou par piqûre), contrairement aux cas des aciers inox dont le potentiel normal est supérieur ($E°_{316L}$ = 0,2-0,3 V/ECS).

Néanmoins, en cas de disparition de la couche d'oxyde par usure, la vitesse de formation ou vitesse de repassivation est extrêmement élevée (40 ms). Elle peut donc se reformer immédiatement en intégrant des éléments du milieu vivant (Fig. I.28) ce qui offre alors la possibilité pour d'autres espèces d'interagir (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}…). L'interface s'enrichit ensuite en espèces d'intérêt biologique, améliorant la biocompatibilité de ces matériaux.

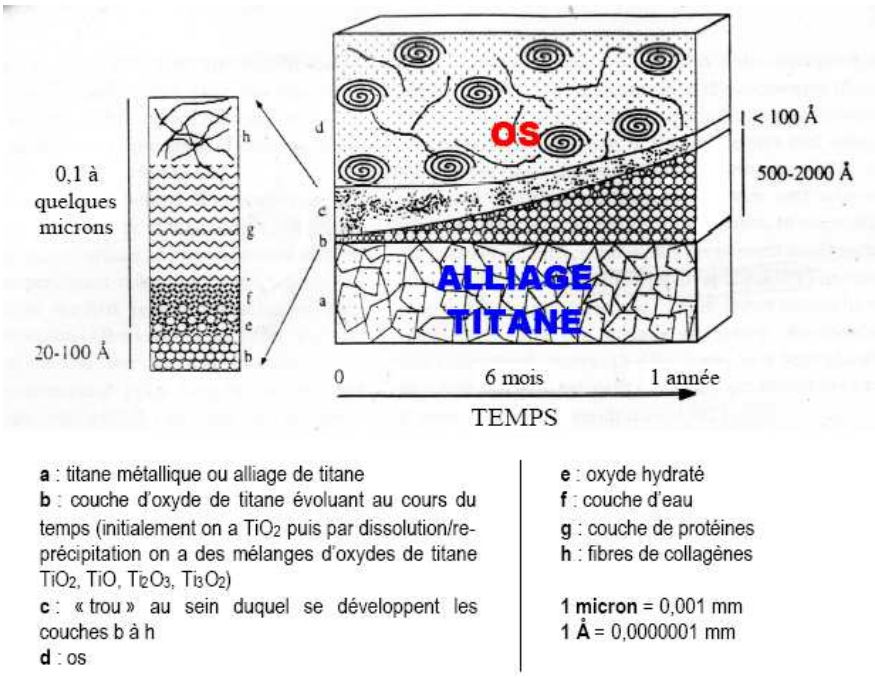


Figure I.28 : Evolution de la couche passivante sur un implant en titane [97].

Au contact du milieu physiologique, l'oxyde de titane TiO_2, bien que stable, peut se dissoudre suite à des agressions ponctuelles (frottement, variations de pH ou de potentiel) ou continues (hydrolyse). C'est en réponse à ces agressions que le titane révèle sa supériorité par rapport aux autres biomatériaux métalliques, ses propriétés étant en accord avec les applications biologiques. Ainsi, par hydrolyse, l'oxyde peut former $Ti(OH)_4$, hydroxyde très stable en milieu physiologique (pH = 7,4) qui évite le relargage d'espèces ioniques délétères pour l'implantation. L'espèce chargée $Ti(OH)_3^+$, qui se forme aussi en conditions physiologiques, est à une concentration suffisamment basse (~0,1nM) pour la négliger par rapport à l'ion H^+ du milieu biologique (40 nM à pH 7,4)

Par ailleurs, la couche TiO_2 limite cependant les échanges électroniques et ioniques entre le matériau et les tissus en raison de ses propriétés isolantes: le titane n'est pas reconnu

comme corps étranger par l'organisme ce qui favorise son intégration [98]. La constante diélectrique de cet oxyde (ε (TiO_2) = 110), largement supérieure à celle des oxydes de chrome – cobalt (ε (Cr-Co) = 12) favorise les liaisons de type Van der Waals : les molécules organiques (protéines, acides aminés…) prennent alors le rôle d'adhésif entre le matériau et les cellules ce qui améliore la stabilité mécanique de l'interface os/implant [82].

I.2-3. Intérêt des structures non périodiques vis-à-vis de la biocompatibilité

Les paragraphes précédents ont mis en évidence les propriétés mécaniques et biochimiques du titane et de ses alliages ainsi que la supériorité de ces matériaux dans le cas des applications orthopédiques. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre I.1-2, au delà des structures cristallines classiques α ou β, qui composent actuellement les biomatériaux base titane (CpTi, TA6V, Ti-Mo…), de nouvelles structures sont à l'étude depuis une dizaine d'années. Pour comprendre l'intérêt que pourraient avoir les amorphes métalliques ou les quasicristaux base Ti dans le cadre des biomatériaux, décrivons tout d'abord leurs propriétés si particulières.

I.2-3.a. ***Propriétés des amorphes vis-à-vis des critères de biocompatibilité***

L'utilisation de matériaux amorphes dans le domaine biomédical en est encore qu'à son commencement. La société Liquidmetal®, spécialisée dans la fabrication de l'alliage Vitreloy ou Vit 1 ($Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$) depuis une dizaine d'années, s'est associée au fabriquant d'implants orthopédiques DePuy Orthopaedic (filiale de Johnson&Johnson) pour développer de nouvelles prothèses de genou et de hanche. En effet, l'alliage Vit1 est reconnu pour sa biocompatibilité, sa résistance à la corrosion et à l'usure. D'autres applications sont en cours, notamment le matériel chirurgical tels que les scalpels ophtalmiques Surgical Specialties dont la surface est recouverte de Vitreloy. Ce revêtement amorphe est d'excellente qualité, bien moins cher que le diamant, plus durable que l'acier et de production facile [23]. D'autre part, les amorphes sont déjà utilisés dans d'autres domaines à haute valeur ajoutée tels que le militaire, les télécommunications ou encore les articles de sport et le luxe.

Ces premiers essais commerciaux laissent à penser que la mise au point de revêtements amorphes nanostructurés avec d'excellentes propriétés constitue un nouveau challenge pour le domaine biomédical.

La famille des matériaux amorphes base Ti est actuellement largement étudiée tant du point de vue mécanique que chimique. Ils combinent à la fois les caractéristiques des alliages à base de Ti (grande résistance mécanique, faible module d'Young, passivité) et les propriétés uniques des verres métalliques que nous allons à présent développer.

- **Les propriétés mécaniques des verres métalliques**

Ce sont essentiellement les propriétés mécaniques des amorphes qui ont attiré l'attention des scientifiques. En effet, en comparant les amorphes à plusieurs familles de matériaux cristallins (Fig. I.29, Tableau I.8), il apparait que les verres métalliques ont des propriétés mécaniques supérieures à celles des structures cristallines en terme d'élasticité. Comme la structure d'un amorphe est dense, le déplacement des atomes, notamment au cours de la déformation plastique, est limité. L'énergie élastique absorbée par le matériau est donc moindre et le retour à l'état initial par relâche élastique plus facile. Les verres métalliques présentent, à température ambiante, des **contraintes à la rupture très élevées** (jusqu'à 2 GPa pour un verre base Zr comme Vit1) avec une **déformation élastique importante** (supérieure à 3 %). Le module d'Young associé à cette déformation est 20 à 30 % plus faible que celui du cristal de même composition chimique.

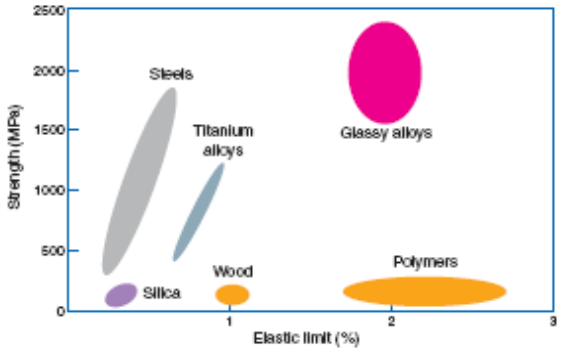


Figure I.29 : Représentation simplifiée de la carte d'Ashby reliant la déformation élastique maximale (%) et la résistance mécanique pour différentes classes de matériaux [23].

Les matériaux amorphes ont une plus grande limite élastique que les alliages cristallins avec l'allongement élastique des polymères.

Propriétés	Vit1 BMG *	LM-010 BMG **	CoCrMo	TA6V	Acier 316L
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	6,1	5,1	8,3	4,43	7,8
Limite d'élasticité en traction (GPa)	1,9	1,79	0,45-1,03	0,76-1,05	0,19-0,69
Limite de la déformation élastique (%)	2	2	0,18	0,67	0,34
Résistance spécifique ($kN.m.kg^{-1}$)	320	351	51-58	172-237	24-27
Ténacité Kc ($MPa.m^{1/2}$)	20-140				50-154

Tableau I.8 : Propriétés de deux alliages amorphes Vit 1 et LM-010 et de matériaux cristallins utilisés dans le cadre des biomatériaux orthopédiques. * $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ [23]** $Ti_{43,3}Zr_{21,7}Ni_{7,5}Be_{27,5}$ [99]

Les formulations les plus récentes des verres métalliques à base de Ti ont fait émerger des alliages extrêmement légers tels que $Ti_{45}Zr_{20}Be_{35}$ et $Ti_{45}Zr_{20}Be_{35}Cr_5$. Avec des densités ne dépassant pas 4,8, la résistance spécifique de ces éléments est 20 à 40 % plus élevée que celle de Vit1 [33] et 100 % plus importante que celle de TA6V, autre alliage léger.

L'ensemble de ces propriétés rend les matériaux métalliques amorphes attractifs dans le cadre des implants. Leur module d'Young, légèrement inférieur aux structures cristallines ($E_{Ti\text{-}Zr\text{-}Be}$ ~ 98 GPa [33], E_{Vit} ~ 96 GPa [23]), présente un fort intérêt pour répondre au problème actuel de transfert des contraintes os/implant qui, comme nous l'avons déjà souligné, est un élément de recherche majeur depuis plusieurs années afin d'éviter le descellement des prothèses et ainsi améliorer l'intégration des biomatériaux base titane. La résistance mécanique élevée, ainsi que la grande limite élastique des verres métalliques sont aussi des points positifs dans un environnement aussi dynamique que le corps humain et soumis à de lourdes charges (les hanches peuvent supporter jusqu'à 4 fois le poids du corps à la marche ce qui donne une pression sur la tête fémorale de 16 kg/cm²).

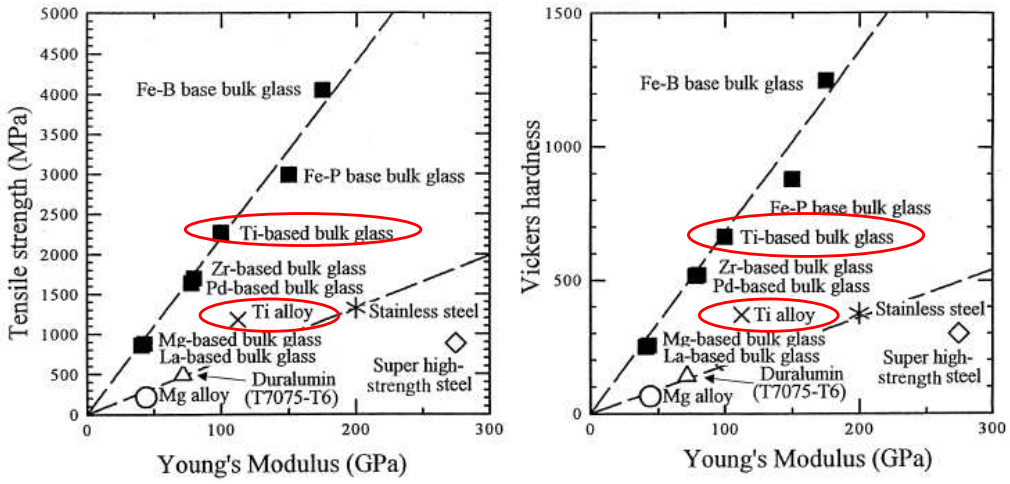


Figure I.30 : Relation entre la résistance mécanique ou la dureté et le module d'Young de plusieurs matériaux massifs amorphes et cristallins [100].

Néanmoins, les amorphes massifs restent des matériaux fragiles. Les verres métalliques base Ti sans Be atteignent des contraintes de rupture de l'ordre de 2000 MPa (Fig. I.30) mais sans aucune déformation plastique (< 0,5 %) [22,101]. L'ajout de Be a montré qu'il était possible d'avoir une certaine ductilité de l'ordre de 1 à 5 % mais la rupture se produit pour une contrainte plus faible (1750 MPa) [101]. La très faible déformation plastique (hétérogène) les rend vulnérables à l'application de contraintes répétées ce qui limite leur résistance à la fatigue. L'utilisation de telles structures en tant que matériau structural ne peut donc être envisagée. Toutefois, comme dans le cas de Vit1, ce sont les propriétés de surfaces des amorphes qui sont mis à profit dans le domaine des biomatériaux. Avec une plus grande ténacité que les céramiques, les matériaux amorphes ont aussi une **grande dureté** et une **bonne résistance aux frottements** et à l'usure (Fig. I.30).

- **Les propriétés chimiques des verres métalliques**

La structure désordonnée et dense qui gêne le mouvement des atomes ainsi que l'absence de joints de grain permettent d'avoir une très **grande résistance à la corrosion** ce qui est favorable à leur utilisation dans un milieu agressif comme les fluides biologiques. Les études menées sur les alliages amorphes base Ti tels que $Ti_{43,3}Zr_{21,7}Ni_{7,5}Be_{27,5}$ (LM-010) [99], en milieu salin (PBS) dans les conditions physiologiques (pH = 7, 37°C), ont montré que leur résistance à la corrosion est équivalente à celle des autres verres métalliques et biomatériaux cristallins (Fig. I.31-a). Ils se passivent rapidement en se recouvrant d'une couche d'oxyde majoritairement formée de TiO_2 très stable. Les matériaux amorphes (LM-010 ou Vit1) peuvent toutefois se montrer plus sensibles à la corrosion par piqûres que les matériaux cristallins CoCr ou TA6V dès que leur surface présente localement des inclusions ou tout défaut. Mais leur vitesse de corrosion ou vitesse de pénétration reste faible, seulement 2,9 µm/an pour LM-010 [99] et 1 µm/an pour $Ti_{41,5}Zr_{2,5}Hf_5Cu_{42,5}Ni_{7,5}Si_1$ [102] ; une repassivation est possible (Fig. I.31-b).

Les matériaux amorphes sont aussi caractérisés par d'autres propriétés telles qu'une perméabilité magnétique et une résistivité électrique élevées ou encore une instabilité thermique au dessus de la température de transition vitreuse [103]. Nous ne développerons pas ces points qui n'entrent pas en jeu dans le cas du développement d'un biomatériau.

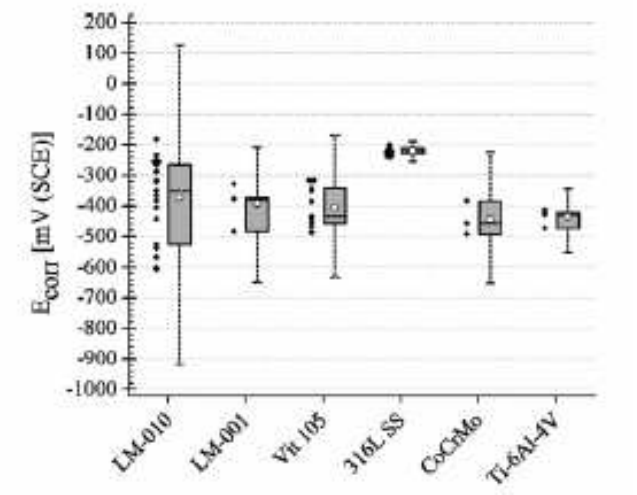


Figure I.31-a : Potentiel de corrosion en circuit ouvert de plusieurs alliages amorphes et biomatériaux cristallins [99].

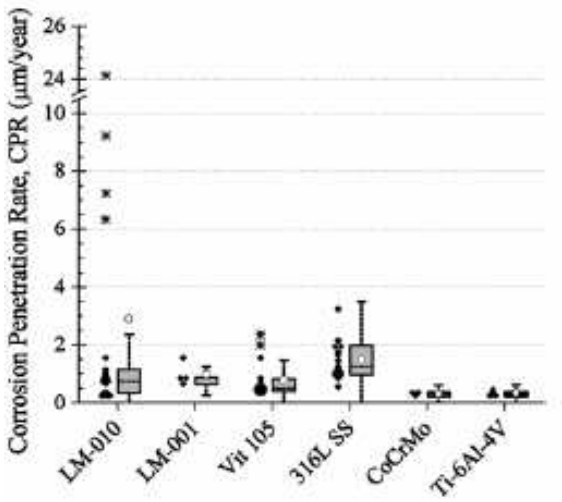


Figure I.31-b : Vitesses de pénétration ou vitesses de corrosion pour plusieurs alliages amorphes et biomatériaux cristallins [99].

Alliages amorphes (BMG) : LM-010 = $Ti_{43,3}Zr_{21,7}Ni_{7,5}Be_{27,5}$, LM-001 = $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$, Vit105=$Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$. 316L Acier inox AISI. Les cercles blancs représentent le E_{corr} ou le CPR moyen pour chaque matériau, la ligne pointillée dans la boîte est la médiane, les moustaches les premier et dernier quartiles.

- **Cas des amorphes nanostructurés**

Les recherches menées ces dernières années ont aussi mis en avant l'intérêt d'avoir au sein de la matrice amorphe une dispersion de particules nanométriques (cristallines ou quasicristallines). Ces nanocomposites présentent en général des propriétés mécaniques supérieures à celle de la matrice initiale. Les résultats obtenus sur des alliages base Zr démontrent par exemple que la précipitation de nanocristaux d'environ 30 nm dans une matrice amorphe a pour effet d'augmenter la résistance à la traction et à la compression, la ductilité ainsi que la dureté [104,105]. En ce qui concerne les propriétés tribologiques, Wang *et al.* [106] ont récemment démontré que les verres métalliques massifs à base de Zr possédant les meilleures propriétés d'usure sont ceux constitués d'une distribution homogène de nanoparticules cristallines ou quasicristallines. En dehors des amorphes à base de Zr, largement étudiés ces dernières années pour leur propension à la nanostructuration, d'autres alliages ont montré le même type de comportement. La figure I.32 met ainsi en évidence pour un alliage base Al l'amélioration de la résistance à l'usure avec la précipitation de nanocristaux [107].

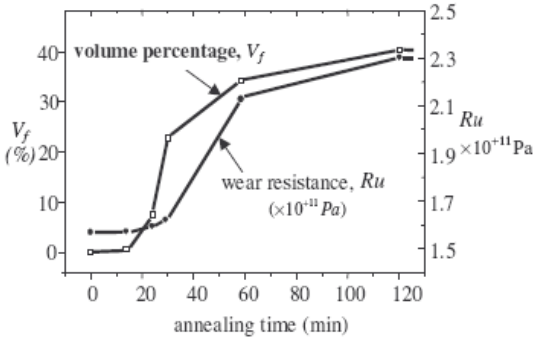


Figure I.32: Relation entre la fraction volumique de nanophase cristallisée Vf et l'augmentation de la résistance à l'usure Ru pour l'alliage $Al_{88}Ni_4Sm_8$ recuit à 225 °C [107].

Les amorphes à base de Ti nanostructurés conduisent aux mêmes résultats. Les matériaux composites possèdent une contrainte à la rupture meilleure que celle des verres, de l'ordre de 2600 MPa pour une déformation plastique pouvant dépasser 2 % [32,101,108,109]. En ajoutant 40 % de Ti_3Ta ou Ti_3Nb, Ti et Ta (Nb) étant totalement miscibles, dans un alliage $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$, He *et al.* [110] ont obtenu un composite consistant en une dispersion de dendrites β-Ti(Ta, Sn) ductiles dans une matrice amorphes. Le matériau ainsi élaboré atteint une résistance mécanique en compression de 2400 MPa avec une déformation plastique de 14,5% ce qui permet d'envisager une application structurale. Enfin, l'ajout d'un élément chimique tel que le tungstène peut aussi améliorer la dureté [111].

Toutes ces propriétés, mécaniques, structurales et biochimiques, font des amorphes des candidats potentiels pour les applications biomédicales, notamment dans le cadre de **revêtements pour les biomatériaux orthopédiques**, les pacemakers ou encore les ventricules cardiaques [99]. Mais, les compositions mentionnées contiennent le plus souvent

des métaux potentiellement toxiques pour l'organisme comme le béryllium, le nickel, l'aluminium ou encore le cuivre (Fig. I.23). Même si la forte proportion en titane favorise la formation d'une couche d'oxyde stable et protectrice vis-à-vis des tissus environnant, de nouveaux alliages sont depuis peu à l'étude comme Ti-Zr-Cu-Pd-Sn ou Ti-Zr-Cu-Pd [32].

I.2-3.b. ***Propriétés des quasicristaux vis-à-vis des critères de biocompatibilité***

Le titane peut former avec certains éléments (Ni, Zr) des quasicristaux stables (§ I.1-2). Si d'un point de vue mécanique, ces structures atypiques ne peuvent être envisagées en tant que matériaux structuraux, leurs propriétés surfaciques, largement influencées par le caractère quasicristallin, en font d'excellents candidats pour d'éventuels revêtements. Il est cependant important de noter que peu d'études ont été réalisées sur les propriétés tant mécaniques que biochimiques des QCs base Ti. La plupart des recherches s'est focalisée sur les QCs base Al en raison de leur stabilité et de leur facilité d'élaboration. Les éléments présentés ci-après résument donc les propriétés générales des QCs connues à ce jour.

- **Les propriétés mécaniques des quasicristaux**

Les quasicristaux sont à la fois **durs et fragiles**. Le tableau I.9 donne quelques valeurs relatives aux propriétés mécaniques des QCs, comparées à celles d'autres matériaux.

Dureté (Hv)	Ténacité (MPa.m$^{1/2}$)	Module d'Young (GPa)
6000-10000 (Diamant)	4 (Aluminium)	224 (Acier inox)
750-1200 (Silice)	1,5 (Silice)	**203 (i-AlPdMn)**
800-1000 (i-AlCuFe)	**1 (i-AlCuFe)**	133 (Cuivre)
700-800 (i-AlPdMn)	**0,3 (i-AlPdMn)**	**43-100 (i-TiZrNi)***
70-200 (Acier (faible teneur en C))		70 (Aluminium)
		63 (i-Al-Cu-Fe)
40-105 (Cuivre)		
25-45 (Aluminium)		

Tableau I.9 : Valeurs relatives aux propriétés mécaniques des quasicristaux comparées avec celles d'autres matériaux (valeurs obtenues à température ambiante) [112] * Selon le type d'expérience (ultra sons [113] ou traction [114]).

A température ambiante, les dislocations, responsables de la déformation plastique, sont peu ou pas mobiles compte tenu du nombre de réarrangements atomiques locaux nécessaires à leur propagation et des désaccords paramétriques qu'elles laisseraient derrière elles. Par contre, les quasicristaux présente une excellente transition ductile/fragile à haute température (Fig. I.33-b), lorsque la mobilité atomique devient suffisante pour permettre aux dislocations de bouger laissant sur leur sillage un désordre local. Les quasicristaux acquièrent alors une certaine plasticité [39,115] : un phénomène d'adoucissement est visible sur la courbe déformation/contrainte qui permet d'atteindre une déformation de plus de 100 % sans rupture et sans que la structure atomique quasicristalline s'en trouve dégradée (Fig. I.33-a).

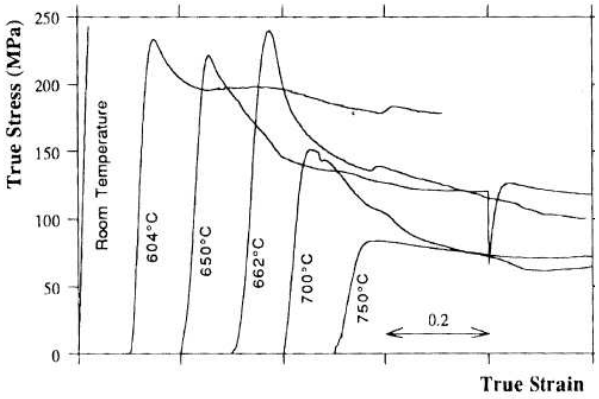


Figure I.33-a : Courbe contrainte/déformation obtenue pour un alliage quasicristallin Al-Cu-Fe via un test de compression effectué pour des températures comprises entre 25°C et 750°C [117].

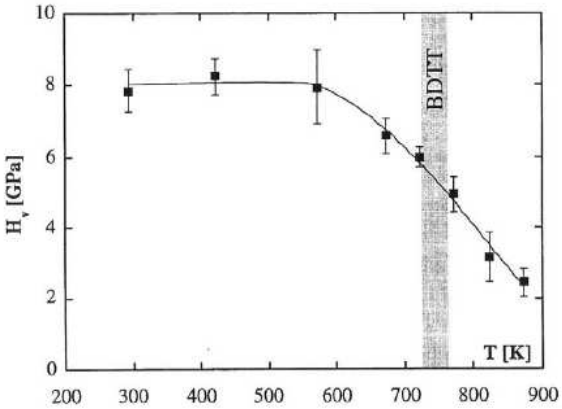


Figure I.33-b : Evolution de la microdureté Vickers d'un alliage quasicristallin Al-Cu-Fe en fonction de la température [118]. La zone grisée met en évidence la transition ductile/fragile pour cette structure.

Bien que l'élasticité des quasicristaux, isotrope [55], soit une propriété intéressante, leur fragilité et leur faible ténacité à température ambiante limitent leur utilisation dans le cadre d'applications structurales (Tableau I.9).

- **Les propriétés de surface**

Les quasicristaux se sont surtout fait remarquer pour les propriétés de surface qui en font des matériaux de choix pour de nombreux revêtements.

D'un point de vue mécanique, la surface des quasicristaux se caractérise par une **grande dureté**, un très **faible coefficient de friction** (jusqu'à trois fois plus petit que celui d'un acier enrichi en carbone) [115] et une **bonne résistance à l'usure**. Ces caractéristiques offrent un atout dans le développement de biomatériaux, souvent soumis à des frottements importants. La figure I.34 reporte les résultats des tests de friction obtenus par Dubois *et al.* [116] pour un ensemble d'alliages base Al. Il apparait clairement que la structure

quasicristalline pure et son approximant orthorhombique (O1) ont un coefficient de friction équivalent à celui des matériaux les plus durs tel que l'alumine. Pour un quasicristal dont la module d'Young vaut environ 100 GPa, le coefficient de frottement est estimé à μ=0,03, c'est-à-dire proche de celui de l'acier le plus dur mais dont le module d'Young est le double [40].

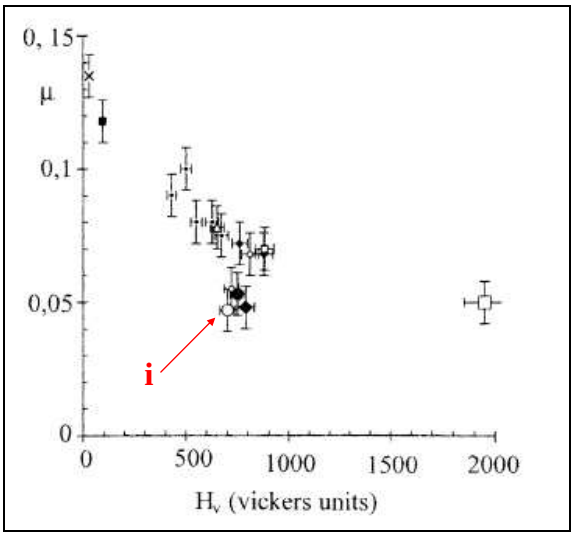


Figure I.34 : Coefficients de friction μ mesurés par le passage d'une pointe diamant à la surface de matériaux de différentes duretés Hv [40].

Symbols are as follows: (○) twinned icosahedral quasicrystal i-$Al_{70.5}Pd_{21}Mn_{8.5}$; (●) sintered $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$; (⊙) tetragonal ω-$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$, orthorhombic O1-$Al_{71.2}Cu_{9.8}Fe_{8.5}Cr_{11}$ and monoclinic λ-$Al_{73.5}Cu_3Fe_{23.5}$ ($Al_{13}Fe_4$-type); (◉) AlCuFe β-cubic CsCl-type (≤5% in volume); (◆) sintered AlCuFe icosahedral + β-cubic; (◆) sintered single-phase i-$Al_{59}B_3Cu_{25.5}Fe_{12.5}$; (×) f.c.c.-Al; (□) sintered cubic alumina; (▣) hard Cr-steel; (■) f.c.c.-copper; (△) window glass.

Un champ très actif de recherche sur les quasicristaux concerne l'étude de leurs modes d'oxydation et des propriétés physico-chimiques de leurs surfaces. Il a été établi que, sous réserve d'une préparation soignée et d'un recuit conséquent, la surface des quasicristaux était elle-même quasipériodique. Dubot *et al.* [119] ont montré que la couche d'oxyde qui se forme à la surface des quasicristaux au contact de l'air est influencée par la structure électronique de l'alliage : l'ionicité de l'oxyde est élevée ce qui réduit sa réactivité, propriété des **surfaces anti-adhésives**. L'énergie de surface peut alors être comparable à celle du polytétrafluoroéthylène (Téflon®). Les quasicristaux auraient en fait un comportement plus proche des matériaux covalents, plutôt apolaires [38], que des matériaux métalliques. Ces caractéristiques surfaciques ont été corrélées à la faible densité d'états au niveau de Fermi $n(E_F)$.

La figure I.35 met ainsi en évidence la relation entre cette structure électronique et l'énergie d'adhésion de l'eau : les QCs correspondent au point le plus bas des deux courbes (la différence entre ces deux familles d'alliages base Al est le type d'électrons considérés dans le calcul de $n(E_F)$ [38]). L'énergie de surface d'un quasicristal base Al est de l'ordre de γ_s = 24-25 $mJ.m^{-2}$ (i-AlPdMn), contre 50 $mJ.m^{-2}$ pour l'alumine pur et 17-18 $mJ.m^{-2}$ pour le Téflon [112].

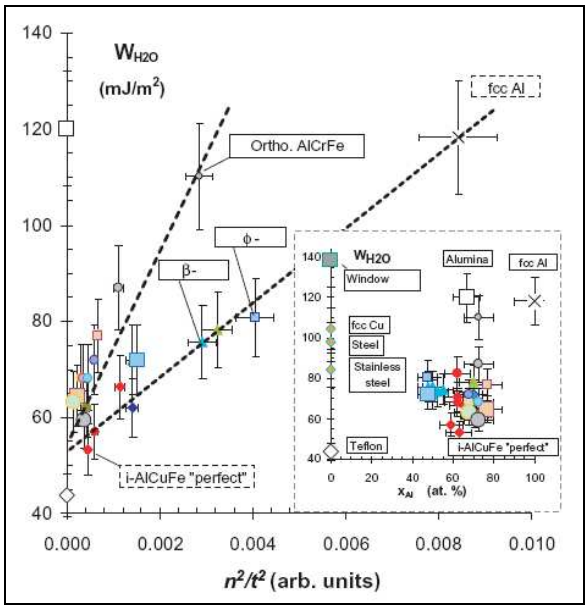


Figure I.35 : Evolution de l'énergie d'adhésion de l'eau en fonction de la concentration en Al (encart) ou du ratio n^2/t^2 avec n la densité électronique au niveau de Fermi et t l'épaisseur de l'oxyde [38].

De cette localisation des électrons, provient un certain nombre des propriétés surfaciques très particulières des QCs, peu d'électrons étant accessibles pour interagir avec les molécules proches de la surface [40,120,121].

Enfin, du point de vue de la corrosion, la structure quasicristalline ne présente pas un comportement différent de celui du matériau cristallin [122].

- **Autres propriétés remarquables des quasicristaux**

Il est intéressant de souligner l'existence d'autres propriétés remarquables des structures quasicristallines mises en évidence ces vingt dernières années, même si elles n'interviennent pas directement dans la conception des biomatériaux.

Bien que formés d'éléments métalliques, les QCs sont caractérisés par l'existence d'un gap au niveau de Fermi. Celui-ci induit une plus grande résistivité et une faible conductivité thermique par rapport aux métaux classiques dans lesquels les électrons sont délocalisés [123]. Ce comportement est d'autant plus marqué que l'absence de défauts est important (conduction $\Omega \sim 10^7$ à 10^8 fois plus faible que les métaux [123,124]). L'évolution thermique de la conduction au sein des quasicristaux reste néanmoins différente de celle des semi-conducteurs : les électrons y semblent plus localisés, sans pour autant que ces matériaux deviennent isolants [125]. Cette propriété rend les quasicristaux intéressants pour l'élaboration de barrières thermiques.

De plus, l'organisation quasi-périodique augmente le nombre de sites tétraédriques par rapport à un cristal de même composition. Cette caractéristique, essentiellement marquée dans le cas de la symétrie icosaédrique, favorise l'absorption de petits éléments tel que

l'hydrogène. Ainsi l'alliage quasicristallin $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ peut stocker de façon réversible une concentration H/M = 1,7 (ratio du nombre d'éléments hydrogène sur le nombre d'atomes métalliques par pseudo-maille), ce qui est presque le double de la capacité de stockage de $LaNi_5$ actuellement utilisé pour les batteries [53,60,126,127]. Ces résultats sont particulièrement prometteurs dans le cadre du développement de matériaux pour le stockage de l'énergie.

Parmi les propriétés énoncées, le caractère anti-adhésif des surfaces quasicristallines ainsi que leur dureté peut présenter un intérêt dans le cadre des biomatériaux au contact du sang afin d'éviter l'usure du matériau ainsi que l'adsorption de protéines et les thromboses qui en résultent. Une autre application possible est leur utilisation comme revêtement des instruments chirurgicaux pour réduire l'adsorption de contaminants à leur surface (et ainsi le problème des maladies nosocomiales). Il n'en reste pas moins que les quasicristaux sont encore des matériaux mystérieux dont la physique est loin d'être évidente.

I.2-4. Conclusion

La biocompatibilité englobe un nombre important de critères tant structuraux que biochimiques qu'il est nécessaire de prendre en compte pour établir le cahier des charges d'un nouvel implant. Parmi tous les matériaux métalliques utilisés en implantologie, le titane et ses alliages classiques (α/β) se sont affirmés comme des éléments de choix. Toutefois, certaines propriétés constituent encore des obstacles à sa complète utilisation tels que son module d'élasticité, plus élevé que celui de l'os, et sa faible résistance aux frottements. C'est dans ce contexte que les nouvelles structures amorphes et quasicristallines pourraient trouver leur place. Leurs caractéristiques mécaniques les rendent extrêmement attractives pour renforcer la surface des biomatériaux base Titane. A notre connaissance, aucune analyse biologique n'a été menée à ce jour pour observer le comportement des cellules à la surface de quasicristaux.

Résumé de la Partie I.2 :

La biocompatibilité est décrite par deux principaux critères :

- les critères structuraux : forme de l'implant, propriétés mécaniques pour s'adapter à un environnement mécanique particulier (squelette, dent, articulation…) soumis à de nombreuses contraintes.
- les critères physico-chimiques : composition non toxique, topographie, propriétés de surface (résistance à l'usure, à la corrosion, énergie de surface)

Les alliages de titane cristallins classiques remplissent partiellement ce cahier des charges. Les qualités tribologiques des nouvelles structures base Ti (QC, amorphe) sont à considérer dans le cadre d'une constante amélioration des implants.

I. 3 Présentation de l'étude

Les paragraphes précédents ont mis en avant d'une part la richesse des structures accessibles dans les alliages base titane et d'autre part la biocompatibilité de ces systèmes. En dépit de cette modularité structurale, les applications biomédicales du titane se limitent encore à cpTi et TA6V du fait d'une production élevée à l'échelle mondiale et de leur faible coût. Pour répondre aux besoins croissants de la médecine et à la nécessité d'augmenter la biofonctionnalité des implants actuels, les chercheurs ont porté leurs efforts selon deux axes majeurs. Le premier concerne l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages vis-à-vis des critères de biocompatibilité structurale. Le second relève plutôt de la biocompatibilité surfacique du point de vue chimique et mécanique.

Les recherches menées depuis une dizaine d'années ont permis de faire émerger nombre de nouveaux systèmes biocompatibles (Ti-Zr-Ta-Nb, Ti-Zr-Nb) qui présentent une biofonctionnalité nettement supérieure à celle de TA6V. Ainsi le vanadium, élément cytotoxique, et l'aluminium, impliqué dans l'apparition des troubles neurologiques de la maladie d'Alzheimer, ont été remplacés par des métaux inertes tels que le tantale et le niobium. Ces nouveaux alliages, appartenant à la famille des β-métastables, se caractérisent par leur faible module élastique. L'élaboration de mousses métalliques et de matériaux poreux est aussi à la base de nombreux travaux plus récents.

L'amélioration des propriétés de surface est l'un des autres éléments moteurs que ce soit en termes de résistance à l'usure et aux frottements, qu'en termes d'adhésion cellulaire voire de bioactivité. La plupart des stratégies se sont coordonnées autour de la modification de la chimie de surface. Parmi les nombreux moyens mis en œuvre, nous en distinguerons quatre : le *durcissement de la surface* par nitruration (formation de composés TiN [128]) et diffusion d'atomes durcissant (O, N, C) [129-132], *l'activation chimique des surfaces* par traitement au peroxyde, butanol [133], solutions d'acides forts ou soude, *les dépôts de revêtements bioactifs* (plasma, CVD, PVD) et enfin *la fonctionnalisation* par des matrices cellulaires actives (greffage de groupements d'acides aminés ou RGD) ou par des milieux biologiques simulés (calcium, phosphore). Les traitements durcissant permettent d'atteindre une résistance à l'usure des alliages de titane proche de celle des Cr-Co. Les autres voies utilisées jouent essentiellement sur les paramètres auxquels les protéines et les récepteurs transmembranaires des cellules sont sensibles, comme la répartition et l'épaisseur des oxydes, la charge globale, le taux d'hydroxylation ou encore la présence de groupements favorisant l'adhésion et la croissance cellulaires [79].

Dans le même laps de temps, une nouvelle génération de composés amorphes et quasicristallins a vu le jour. De par leur propriétés surfaciques exceptionnelles, l'utilisation de ces phases pourrait être envisagée pour améliorer la résistance à l'usure des alliages base titane. De plus, le développement récent de techniques telles que le revêtement par torche plasma (*plasma spraying*)[1], la pulvérisation cathodique triode[2] ou encore la trempe par fusion laser (*pulsed laser quenching*)[3] permet d'envisager la formation de ces structures non conventionnelles directement à la surface de matériaux cristallins (Fig. I.36).

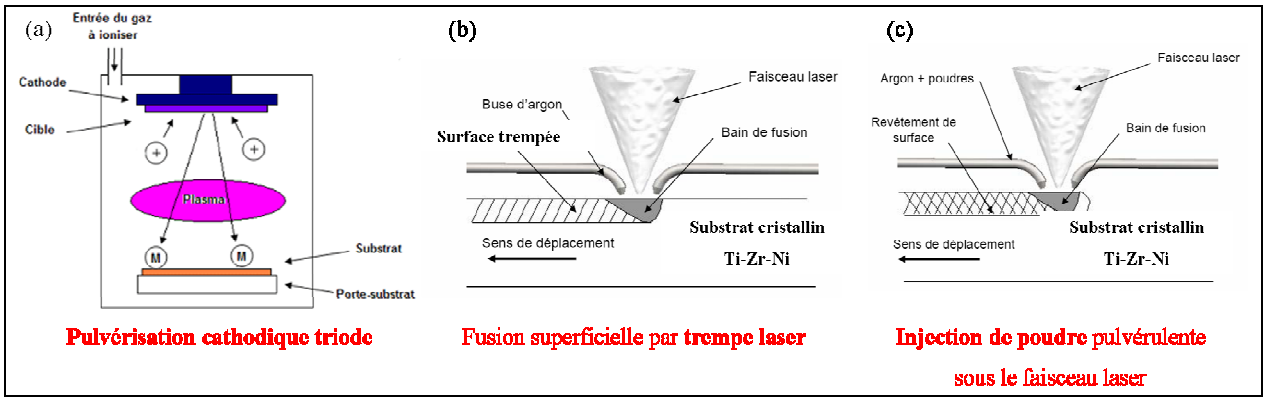


Figure I.36 : Exemples de procédés de revêtement pour fonctionnaliser structuralement la surface d'un matériau cristallin massif.

Par ailleurs, de récentes études menées sur l'alliage TA6V ont mis en évidence l'influence de l'orientation cristalline de la surface (ou texture) sur l'adhésion et la prolifération cellulaires [134]. Néanmoins, en dépit des nombreuses études réalisées sur les propriétés des phases amorphes et quasicristallines que nous avons résumées dans ce chapitre, il n'existe pas, à notre connaissance, de données publiées concernant l'effet de ces structures apériodiques sur le comportement cellulaire. C'est dans ce contexte que nous avons choisi de **développer de nouveaux revêtements base titane amorphes/quasicristallins et d'en analyser le comportement en milieu biologique**.

1 Dans le cas des revêtements obtenus par torche plasma, la poudre du revêtement est introduite dans un flux de gaz plasma (ionisé par arc électrique) très énergétique. Le matériel est alors projeté sur la surface à recouvrir et se solidifie immédiatement au contact du métal. Ce procédé peut être réalisé sous air ou à basse pression.

2 Dans la pulvérisation cathodique triode, le matériau à pulvériser (cathode) est bombardé par des ions énergétiques (Ar) issus d'un plasma. Les atomes arrachés vont se déposer sur la pièce à revêtir. Les épaisseurs du dépôt sont comprises entre quelques nanomètres et le dixième de millimètre.

3 La trempe par fusion laser permet l'élaboration de phases métastables à la surface de matériaux massifs. Le laser apporte l'énergie nécessaire pour atteindre la température de fusion du métal à sa surface, la vitesse du laser est telle que les couches ainsi liquéfiées sont ensuite trempées, la vitesse de refroidissement pouvant atteindre 10^9 à 10^{11}K.s^{-1} [135].

Pour répondre à cette problématique, la démarche suivie est double. En effet, le développement d'un nouveau biomatériau se doit de suivre une logique dictée à la fois par la connaissance physico-chimique du matériau et par la compréhension des enjeux biologiques. La place du métallurgiste (et donc la nôtre) se situant en amont de la production d'un biomatériau, nos efforts se porteront sur la création de systèmes possédant, *a priori*, des caractéristiques biofonctionnelles intéressantes (§ I.2-3). Nous nous appuierons sur notre savoir-faire en métallurgie en tenant compte des données physico-chimiques existantes sur les systèmes non périodiques.

Le composé ternaire Ti-Zr-Ni est reconnu pour sa propension à former dans certaines conditions des quasicristaux stables et bien ordonnés ainsi que des phases amorphes [62]. Notre intérêt immédiat était de considérer une composition offrant la microstructure la plus simple possible. Les travaux les plus récents de Takasaki *et al.* [53] ont montré que l'alliage $\mathbf{Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}}$ était à même d'engendrer une phase quasicristalline stable **par solidification rapide** (atomisation gazeuse) sans que les critères de formation des différentes structures accessibles dans ce système ne soient totalement compris. Dans le premier volet de notre projet, il s'agit d'**élaborer des structures amorphes nanostructurés et quasicristallines** dans un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et d'en comprendre les paramètres de formation et les caractéristiques structurales. L'objectif est ensuite de pouvoir étendre ces acquis aux techniques de surface appropriées.

Le second volet de l'étude porte sur la **réponse des cellules ostéoblastiques** à la surface de ces structures non périodiques, en tenant compte des critères de biocompatibilité. Concernant par ailleurs la présence du nickel dans la composition initiale de l'alliage, cet élément est un acteur important pour l'élaboration des QCs et phases amorphes qui à ce jour n'a pu être remplacé que par le fer, le chrome ou le béryllium, trois métaux bien plus toxiques que le nickel. Il est aussi important de noter que les alliages NiTi sont encore largement utilisés dans le domaine orthodontique sans observer d'effets délétères sauf dans le cas de patients allergiques. Pour la première partie du projet qui s'attache essentiellement à voir l'influence de nouvelles structures sur les cellules, nous garderons la composition $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Dans un avenir proche, s'il s'avère que de tels matériaux sont envisageables dans le domaine biomédical, une étude approfondie sera menée sur la formulation de nouveaux systèmes sans Ni.

Références du Chapitre I.

[1]: R. R. Boyer, An overview of the use of titanium in the aerospace industry, *Mat. Sci. Eng. A213* **(1999)**, 103-114.

[2]: S. Ankem, C. A. Green, Recent developments in microstructure/property relationships of β-titanium alloys, *Mat. Sci. Eng. A263* **(1999)**, 127-131.

[3] :L. Seraphin**,** Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques. *Mém. Sc. Rev. Métallurgique 62* **(1965)**, 291-304

[4] : B. Champin, B. Gelas, Traitements thermiques des alliages de titane, *Techniques de l'ingénieur* **(1984)**, M1335.

[5]: W.G. Bürgers, The process of transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium, *Metallwirstchaft 13* **(1934)**, 785.

[6] : R. Tricot, Traitements thermomécaniques des alliages de titane pour l'aéronautique, *Matériaux et Techniques 76* **(1988)**, 47-64.

[7]: Y. Combes, Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages, *Techniques de l'ingénieur* **(1997)**, 1-15.

[8] : F. Prima, Etude métallurgique d'un nouvel alliage de Titane β-métastable, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Rennes, 2000.

[9]: D. Eylon, A review of beta titanium alloys, Les alliages de Titane β, *éd. de la Revue de Métallurgie* **(1994)**, 75-82.

[10]: B. Gelas, M. Armand, L. Seraphin, R. Tricot, Titane et alliages de titane, *Techniques de l'ingénieur 7* **(1976)**, 13-20.

[11]: Y. Murakami, Phase transformation and heat treatment, *Titanium '80 Science and Technology* **(1981)**, 153-167.

[12]: S. Bein, Thèse de doctorat du CNAM, Paris, 1996.

[13]: K. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, Non-crystalline Structure in Solidified Gold/Silicon Alloys**,** *Nature 187* **(1960)**, 869-870.

[14]: H. S. Chen, Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses, *Acta Metall. 22* **(1974)**, 1505-1511.

[15]: H. W. Kui, A. L. Greer, D. Turnbull, Formation of bulk metallic glass by fluxing**,** *Appl. Phys. Lett. 45* **(1984)**, 615-616.

[16]: A. Inoue, T. Zhang, Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold, *Mater. Trans. JIM 36* **(1995)**, 1184-1187.

[17]: W. L. Johnson, Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys, *Mater. Sci. Forum 225-227* **(1996)**, 35-50.

[18]: A. Inoue, N. Nishiyama, H. M. Kimura, Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Alloy Cylinder of 72 mm in Diameter**,** *Mater. Trans. JIM 38* **(1997)**, 179-183.

[19]: L. E. Tanner, R. Ray, Physical Properties of $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ glass, *Scripta Metall. Mater. 11* **(1977)**, 783-789.

[20]: W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek, Bulk metallic glasses, *Mater. Sci. Eng. R44* **(2004)**, 45-89.

[21]: V. V. Molokanov, V. N. Chebotnikov, Quasicrystals and amorphous alloys in Ti-Zr-Ni system:glassforming ability, structure and properties, *J. Non-Cryst. Solids 117-118* **(1990)**, 789-792.

[22]: X. F. Wu, Z. Y. Suo, Y. Si, L. K. Meng, K. Q. Qiu, Bulk metallic glass formation in a ternary Ti-Cu-Ni alloy system, J. *Alloys Cpds 452* **(2008)**, 268-272.

[23]: M. Telford, The case for bulk metallic glass, *Materials Today 7* **(2004)**, 36-43.

[24]: A. L. Greer, E. Ma, Bulk Metallic Glasses: At the cutting edge of Metals Research, *MRS Bulletin 32* **(2007)**, 611-619.

[25]: A. Inoue, C. Fan, J. Saida, T. Zhang, High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and nanoquasicrystalline particles, *Sci. Tech. Adv. Mater. 1* **(2000)**, 73-86.

[26]: T. Egami, Universal criterion for metallic glass formation, *Mat. Sci. Eng. A 226-227* **(1997)**, 261-267.

[27]: D. B. Miracle, O. N. Senkov, Topological criterion for metallic glass formation, *Mat. Sci. Eng. A 347* **(2003)**, 50-58.

[28]:D. Turnbull, Under what conditions can a glass be formed?, *Contemp. Phys. 10* **(1969)**, 473-488.

[29]: A .L. Greer, Metallic Glasses, *Science 267* **(1995)**, 1947-1953.

[30]: T. Zhang, A. Inoue, Ti-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region, *Mat. Sci. Eng. A304-306* **(2001)**, 771-774.

[31]: A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiyarn, T. Zhang, T. Masumoto, Ti-based amorphous alloys with a wide supercooled liquid region, *Mater. Lett. 19* **(1994)**, 131-135.

[32]: F. X. Qin, X. M. Wang, A. Inoue, Effect of annealing on microstructure and mechanical property of a Ti-Zr-Cu-Pd bulk metallic glass, *Intermet. 15* **(2007)**, 1337-1342.

[33]: G. Duan, A. Wiest, M. L. Lind, A. Kahl, W. L. Johnson, Lightweight Ti-based bulk metallic glasses excluding late transition metals, *Scripta Mater. 58* **(2008)**, 465-468.

[34]: Y. C. Kim, W. T. Kim, D. H. Kim, A development of Ti-based bulk metallic glass, *Mater. Sci. Eng. A375-377* **(2004)**, 127-135.

[35]: G. He, J. Eckert, M. Hagiwara, Mechanical properties and fracture behaviour of the modified Ti-based bulk metallic glass-forming alloys, *Mater. Lett. 60* **(2006)**, 656-661.

[36]: D. Shechtman, I. A. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Metallic phase with Long-Range Orientational Order and No Translationnal Symmetry, *Phys. Rev. Lett. 53* **(1984)**, 1951-1953.

[37]: J. Jenks, P. A. Thiel, Comments on quasicrystals and their potential use as catalysts, *J. Mol. Catal. A 131* **(1998)**, 301-306.

[38]: J. M. Dubois, A model of wetting on quasicrystals in ambient air, *J. Non-Cryst. Solids 334-335* **(2004)**, 481-485.

[39]: E. Huttunen-Saarivirta, Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review, *J. Alloys Cpds. 363* **(2004)**, 150-174.

[40]: P. Brunet, L. M. Zhang, D. J. Sordelet, M. Besser, J. M. Dubois, Comparative study of microstructural and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples, *Mat. Sci. Eng. 294-296* **(2000)**, 74-78.

[41]: D. J. Sordelet, M. F. Besser, J. L. Logsdon, Abrasive wear behaviour of Al-Cu-Fe quasicrystalline composite coating, *Mat. Sci. Eng. A255* **(1998)**, 54-65.

[42]: D. Gratias, M. Quiquandon, A. Katz, Introduction to icosahedral quasicrystals, Current Topics, édité par E. Belin-Ferré, C. Berger, M. Quiquandon, et A. Sadoc.World Scientific : Singapour **(2000),** 1-72.

[43]: R. Penrose, The role of aesthetics in pure and applied mathematical research, *Bull. Inst. Math. Appl. 10* **(1974)**, 266-271.

[44]: C. Li, J. Saida, A. Inoue, Formation of quasicrystal in $Zr_{70}Ni_{10}Mn_{20}$ alloy during rapid solidification, *Scripta Mater. 42* **(2000)**, 1077-1081.

[45]: C. Fan, A. Inoue, Formation of nanoscale icosahedral quasicrystals and glass-forming ability in Zr–Nb–Ni–Cu–Al metallic glasses, *Scripta Mater. 45* **(2001)**, 115-120.

[46]: M. A. Shaz, R. K. Mandal, O. N. Srivastava, On the formation of nano-sized quasicrystals in $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$ alloy, *Mater. Sci. Eng. A304-306* **(2001)**, 860-862.

[47]: J. H. Lee, K. B. Kim, J. S. Lee, D. H. Kim, W. T. Kim, Formation of nano-sized $Ti_{68}Fe_{26}Si_6$ icosahedral quasicrystalline phase by rapid quenching and mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A304-306* **(2001)**, 849-854.

[48]: Z. F. Li, B. X. Liu, Irradiation-induced amorphization and growth of dodecagonal phase in an immiscible Co–Cu system, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B178* **(2001)**, 224-228.

[49]: B. B. Bokhonov, E. Y. Ivanov, B. P. Tolochko, M. P. Sharaphutdinovn, *In situ* study of structural transformations of $Mg_{44}Al_{15}Zn_{41}$ quasicrystals under heating, *Mater. Sci. Eng. A278* **(2000)**, 236-241.

[50]: M. Conrad, F. Krumeich, C. Reich, B. Harbrecht, Hexagonal approximants of a dodecagonal tantalum telluride — the crystal structure of $Ta_{21}Te_{13}$, *Mater. Sci. Eng. A294-296* **(2000)**, 37-40.

[51]: P. A. Thiel, An introduction to the surface science of quasicrystals, *Progress in Surface Science 75* **(2004)**, 69-86.

[52]: S. Ranganathan, A. Inoue, An application of Pettifor structure maps for the identification of pseudo-binary quasicrystalline intermetallics, *Acta mater. 54* **(2006)**, 3647-3656.

[53]: A.Takasaki, V.T.Huett, K.F.Kelton, Hydrogenation of Ti-Zr-Ni quasicrystals synthesized by mechanical alloying, *J. Non-Cryst. Solids 334&335* **(2004)**, 457-460.

[54]: .M. Dubois, New prospects from potential applications of quasicrystalline materials, *Mater. Sci. Eng. A 294-296* **(2000)**, 4-9.

[55]: K. Foster, R. G. Leisure, J. B. Shaklee, J. Y. Kim, K. F. Kelton, Elastic moduli of a Ti-Zr-Ni icosahedral quasicrystal and a 1/1 bcc crystal approximant, *Phys. Rev. B59* **(1999)**, 11132-11135.

[56]: L. Wang, L. Ma, C. Ma, A. Inoue, Formations of amorphous and quasicrystal phases in Ti-Zr-Ni-Cu alloys, *J. Alloys Cpds. 361* **(2003)**, 234-240.

[57]: R. M. Stroud, A. M. Viano, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, S. T. Misture, Stable Ti-based quasicrystals offers prospect for improved hydrogen storage, *Appl. Phys. Lett. 69* **(1996)**, 2998-3000.

[58]: R. M. Stroud, K. F. Kelton, S. T. Misture, High temperature x-ray and calorimetric studies of phase transformations in quasicrystalline Ti-Zr-Ni alloys, *J. Mater. Res. 12* **(1997)**, 434-438.

[59]: K. F. Kelton, W. J. Kim, R. M. Stroud, A stable Ti-based quasicrystals, *Appl. Phys. Lett. 70* **(1997)**, 3230-3232.

[60]: A. Takasaki, K. F. Kelton, High-pressure hydrogen loading in $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphous and quasicrystal powders synthesized by mechanical alloying, *J. Alloys Cpds 347* **(2002)**, 295-300.

[61]: J. P. Davis, E. H. Majzoub, J. M. Simmons, K. F. Kelton, Ternary phase diagram studies in Ti-Zr-Ni alloys, *Mater. Sci. Eng. A 294-296* **(2000)**, 104-107.

[62]: J. B. Qiang, Y. M. Wang, D. H. Wang, M. Kramer, P. Thiel, C. Dong, Quasicrystals in the Ti-Zr-Ni alloy system, *J. Non-Cryst. Solids 334-335* **(2004)**, 223-227.

[63]: K. F. Kelton, A. K. Gangopadhyay, G. W. Lee, L. Hannet, R. W. Hyers, S. Krishnan, M. B. Robinson, J. Rogers, T. J. Rathz, X-ray and electrostatic undercooling studies in Ti-Zr-Ni quasicrystal forming alloy, *J. Non-Cryst. Solids 312-314* **(2002)**, 305-308.

[64]: N. Chen, D. V. Louzguine-Luzgin, T. Kubota, S. Ranganathan, A. Inoue, Formation of amorphous and icosahedral phases in Ti-Zr-Hf-LTM (LTM = Ni, Pd or Pt) alloys, *Scripta Mater. 53* **(2005)**, 213-216.

[65]: M. A. Shaz, N. K. Mukhopadhyay, R. K. Mandal, O. N. Srivastava, Synthesis and microhardness measurement of Ti-Zr-Ni quasicrystalline phase, *J. Alloys Cpds 342* **(2002)**, 49-52.

[66]: J. Qiang, Y. Wang, D. Wang, M. Kramer, C. Dong, Ti-Zr-Ni bulk quasicrystals prepared by casting, *Phil. Mag. Lett. 83* **(2003)**, 467-472.

[67]: M. Long, H. J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective. *Biomaterials 19* **(1998)**, 1621-1639.

[68]: B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine, Second Ed. Elsevier Academic Press (2004).

[69]: P. Kingshott, Surfaces with Controlled Biocompatibility. Projet de recherché du centre Danois des Polymères (The Danish Polymer Center). Format pdf disponible sur : http://isis.ku.dk/kurser/blob.aspx?feltid=22349.

[70]: D. F. William, Titanium and titanium alloys. Biocompatibility of Clinical Implant Materials. *ed. by William DF, CRC Press Boca Raton*, **(1981)**.

[71]: T. Hanawa, In vivo metallic biomaterials and surface modification, *Mater. Sci. Eng. A267* **(1999)**, 260-266.

[72]: V. Biehl, J. Breme, Metallic Biomaterials, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 32* **(2001)**, 137-141.

[73]: D. Scharnweber, Determination of the biocompatibility (of medical devices) by *in vitro* and *in vi*vo methods, Conférence de l'Université Technique (Technische Universität) de Dresden "Molecular Bioengineering – Materials in Biomedicine 03", Avril 2005, Dresden.

[74]: J. Breme, Titanium and Titanium alloys, biomaterials of preference, *Mem. et Etudes Sc. Rev. de Metallurgie* **(1989)**, 625-637.

[75]: M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A243* **(1998)**, 231-236.

[76]: R. Schmidt, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques, Applications en médecine et biotechnologie, Presses Polytechniques et universitaires romandes, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **(1999)**.

[77]: B. Kasemo, Biological Surface Science, *Surface Science 500* **(2002)**, 61-83.

[78]: M. M. Shalabi, A. Gortemaker, M. A. Van't Hof, J. A. Jansen, N. H. J. Creugers, Implant surface roughness and bone healing: a systematic review, *J. Dent. Res. 85* **(2006)**, 496-500.

[79]: X. Zhu, J. Chen, L. Scheideler, R. Reichl, J. Geis-Gerstorfer, Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblasts responses, *Biomaterials 25* **(2004)**, 4087-4103.

[80]: C. Eriksson, J. Lausmaa, H. Nygren, Interactions between human whole blood and modified TiO2-surfaces: influence of surface topography and oxide thickness on leucocyte adhesion and activation, *Biomaterials 22* **(2001)**, 1987-1996.

[81]: J. Y. Martin, Z. Schartz, T. W. Hummert, D. M. Schraub, J. Simpson, Jr. J. Lankford, D. D. Dean, D. L. Cochran, B. D. Boyan, Effect of titanium surface roughness on proliferation, differentiation, and protein synthesis of human osteoblast-like cells (MG63), *J. Biomed. Mater. Res. 29* **(1995)**, 389-401.

[82]: K. Anselme, P. Linez, M. Bigerelle, D. Le Maguer, A. Le Maguer, P. Hardouin, H. F. Hildebrand, A. Iost, J. M. Leroy, The relative influence of the topography and chemistry of TiAl6V4 surfaces on osteoblastic cell behaviour, *Biomaterials 21* **(2000)**, 1567-1577.

[83]: O. Zinger, K. Anselme, A. Denzer, P. Haberseyzer, M. Wieland, J. Jeanfils, P. Hardouin, D. Landolt, Time-dependant morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography, *Biomaterials 25* **(2004)**, 2695-2711.

[84]: T. P. Kunzler, T. Drobek, M. Schuler, N. D. Spencer, Systematic study of osteoblasts and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology gradients, *Biomaterials 28* **(2007)**, 2175-2182.

[85]: T. P. Kunzler, C. Huwiler, T. Drobek, J. Vörös, N. D. Spencer, Systematic study of osteoblasts response to nanotopography by means of nanoparticle-density gradients, *Biomaterials 28* **(2007)**, 5000-5006.

[86]: R. Thull, Physicochemical principles of tissue material interactions, *Biomolecular Engineering 19* **(2002)**, 43-50.

[87]: R. M. Hall, A Undsworth, Friction in hip protheses, *Biomaterials 18* **(1997)**, 1017-1026.

[88]: H. J. Breme, J. A. Helsen, Selection of Materials, Metals as Biomaterials, éd. J. Wiley & Sons **(1998)**, 1-35.

[89]: D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, *Mat. Sci. Eng. A243* **(1998)**, 244-249.

[90]: H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada, Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated, *J. Alloys Cpds 439* **(2007)**, 146-155.

[91]: C. E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino and T. Asahina, Processing of biocompatible porous Ti and Mg, *Scripta Mater.45* **(2001)**, 1147-1153.

[92]: S. L. Zhu, X. M. Wang, G. Q. Xie, F. X. Qin, M. Yoshimura, A. Inoue, Formation of Ti-based bulk glassy alloy/hydroxyapatite composite, *Scripta Mater. 58* **(2008)**, 287-290.

[93]: I. H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, S. Hanada, Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering, *Scripta Mater. 49* **(2003)**, 1197-1202.

[94]: I. J. Polmear, Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals, 2nd Ed., éd. E. Arnold, **(1989)**.

[95]: T. Sawase, K. Yoshida, Y. Taira, K. Kamada, M. Atsuta, K. Baba, Abrasion resistance of titanium nitride coatings formed on titanium by ion-beam-assisted deposition, *J. Oral Rehabilitation 32* **(2005)**, 151–157

[96]: A. Vadiraj, M. Kamaraj, R. Gnanamoorthy, Fretting wear studies on uncoated, plasma nitrited and laser nitrited biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A445–446* **(2007)**, 446–453.

[97] : Prothèses biocompatibles : le titane devient incontournable. Dossier Chimie Pour Tous, CNRS. Format pdf accessible sur : www.cnrs.fr/chimie/communication/images/images-chimietous/minidossiers/les_materiaux_biocompatibles.pdf.

[98] : F. Guillemot, Etude métallurgique d'alliages de Titane pour applications biomédicales, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Rennes, 2000.

[99]: M. L. Morrison, R. A. Buchanan, A. Peker, P. K. Liaw, J. A. Horton, Electrochemical behaviour of a Ti-based bulk metallic glass, *J. Non-Cryst. Solids 353* **(2007)**, 2115-2124.

[100] : A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater. 48* **(2000)**, 279-306.

[101]: M. Calin, L. C. Zhang, J. Eckert, Tailoring of microstructure and mechanical properties of a Ti-based bulk metallic glass-forming alloy, *Scripta Mater. 57* **(2007)**, 1101-1104.

[102]: S. Pang, C. H. Shek, C. Ma, A. Inoue, T. Zhang, Corrosion behaviour of a glassy Ti-Zr-Hf-Cu-Ni-Si alloy, *Mater. Sci. Eng. A 449-451* **(2007)**, 557-560.

[103]: M. F. Ashby, A. L. Greer, Metallic glasses as structural materials, *Scripta Mater. 54* **(2006)**, 321-326.

[104]: A. Inoue, T. Zhang, S. Ishihara, J. Saida, M. Matsushita, Preparation and mechanical properties of nanoquasicrystalline based bulk alloys, *Scripta Mater. 44* **(2001)**, 1615 - 1619.

[105]: J. Eckert, U. Kühn, N. Mattern, A. Reger-Leonhard, M. Matsushita, Bulk nanostructured Zr-based multiphase alloys with high strength and good ductility, *Scripta Mater. 44* **(2001)**, 1587-1590.

[106]: J. G. Wang, B. W. Choi, T. G. Nieh, C. T. Liu, Nano-scratch behaviour of a bulk Zr-10Al-5Ti-17.9Cu-14.6Ni amorphous alloy, *J. Mater. Res. 15* **(2000)**, 913-922.

[107]: T. Gloriant, L. Greer, Potentialités des verres métalliques et des alliages amorphes partiellement nanocristallisés pour des applications tribologiques, *Mater. Tech 93* **(2005)**, 249-256.

[108]: L. C. Zhang, J. Da, H. B. Lu, C. Duhamel, M. Calin, J. Eckert, High strength Ti–Fe–Sn ultrafine composites with large plasticity, *Scripta Mater. 57* **(2007)**, 101-104.

[109]: D. V. Louzguine, L. V. Louzguina, H. Kato, A. Inoue, Investigation of Ti–Fe–Co bulk alloys with high strength and enhanced ductility, *Acta Mater. 53* **(2005)**, 2009-2017.

[110]: G. He, J. Eckert, W. Löser, L. Schultz, Novel Ti-base nanostructure–dendrite composite with enhanced plasticity, *Nature Mater. 2* **(2003)**, 33-37.

[111]: I. K. Jeng, C. K. Lin, P. Y. Lee, Formation and characterization of mechanically alloyed Ti-Cu-Ni-Sn bulk metallic glass composites, *Intermetallics 14* **(2006)**, 957-961.

[112]: C. J. Jenks, P. A. Thiel, Quasicrystals: A short Review from a Surface Science Perspective, *Langmuir 14* **(1998)**, 1392-1397.

[113]: D. S. Agosta, R. G. Leisure, J. J. Adams, Y. T. Shen, K. F. Kelton, Elastic moduli of a Ti-Zr-Ni *i*-phase quasicrystal as a function of temperature, *Phil. Mag. 87* **(2007)**, 1-10.

[114]: U. Ponkratz, R. Nicula, A. Jianu, E. Burkel, High-pressure x-ray diffraction experiments on icosahedral Ti-Zr-Ni - unusual effects due to a low shear modulus and a high Poisson's ratio, *J. Phys.: Condens. Matter 12* **(2000)**, 8071-8080.

[115]: J. M. Dubois, S. S. Kang, A. Perrot, Towards applications of quasicrystals, *Mater. Sci. Eng. A179-180* **(1994)**, 122-126.

[116]: J. M. Dubois, P. Brunet, W. Costin, A. Merstallinger, Friction and fretting on quasicrystals under vacuum, *J. Alloys Cpds. 334-335* **(2004)**, 475-470.

[117]: L. Bresson, D. Gratias, Plastic deformation in AlCuFe icosahedral phase, *J. Non-Cryst. Solids 153-154* **(1993)**, 468-472.

[118]: E. Giacometti, N. Baluc, J. Bonneville, J. Rabier, Microindentation of Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal, *Scripta Mater. 41* **(1999)**, 989-994.

[119]: P. Dubot, P. Cénédèse, D. Gratias, Influence of quasicrystal bulk structure on oxidised AlPdMn surface properties probed by electronic and vibrational spectroscopes, *Phys. Rev. B 68* **(2003)**, 033403-1 - 033403-4.

[120]: E. Belin-Ferré, J. M. Dubois, V. Fournée, P. Brunet, D. J. Sordelet, L. M. Zhang, About the Al 3p density of states in Al-Cu-Fe compounds and its relation to the compound stability and apparent surface energy of quasicrystals, *Mater. Sci. Eng. A 294-296* **(2000)**, 818-821.

[121]: E. Belin-Ferré, J. M. Dubois, About the role of hybridization in wetting and friction on Al-based complex metallic compounds, *Mater. Sci. Eng. A449-451* **(2007)**, 971-974.

[122]: Y. Massiani, S. Ait Yaazza, J. P. Crousier, J. M. Dubois, Electrochemical behaviour of quasicrystalline alloys in corrosive solutions, *J. Non-Cryst. Solids 159* **(1983)**, 92-100.

[123]: C. Janot, L. Loreto, R. Farinato, Special defects in quasicrystals, *Phys. Stat. Sol. 222* **(2000)**, 121-132.

[124]: C. Janot, Conductivity in quasicrystal via hierarchically variable-range hopping, *Physical Review B 53* **(1996)**, 181-191.

[125]: V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malikhin, B. Merisov, A. Pugachov, Superconductivity of Ti-Zr-Ni alloys containing quasicrystals, *Physics Lett. A303* **(2002)**, 87-90.

[126]: V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malikhin, B. Merisov, A. Pugachov, Diffusion of hydrogen in Ti-Zr-Ni quasicrystals, J. *Phys: Condens. Matter 15* **(2003)**, 5001-5008.

[127]: J. Dolinsek, T. Apih, M. Klanjsek, H. J. Kim, U. Köster, Hydrogen diffusion in quasicrystalline and amorphous Zr-Cu-Ni-Al, *Catalysis Today 120* **(2007)**, 351-357.

[128]: S. Piscanec, L. C. Ciacchi, E. Vesselli, G. Comelli, O. Sbaizero, S. Meriani, A. De Vita, Bioactivity of TiN-coated titanium implants, *Acta Mater. 52* **(2004)**, 1237-1245.

[129]: F. J. C. Braga, R. F. C. Marques, E. A. Filho, A. C. Guastaldi, Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO_4 laser irradiation, *Appl. Surf. Sci. 253* **(2007)**, 9203–9208.

[130]: T. M. Muraleedharan, E. I. Meletis, Surface modification of pure titanium and Ti-6A1-4V by intensified plasma ion nitriding, *Thin Solid Films 221* **(1992)**, 104–113.

[131]: R. Hutchings, W.C. Oliver, A study of the improved wear performance of nitrogen-implanted Ti-6Al-4V, *Wear 92* **(1983)**, 143–153.

[132]: H. Dong, T. Bell, Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment, *Wear 238* **(2000)**, 131–137

[133]: D. E. McDonald, B. E. Rapuano, N. Deo, M. Stranick, P. Somasundaran, A. L. Boskey, Thermal and chemical modification of titanium-aluminium-vanadium implant materials: effects on surface properties, glycoprotein adsorption and MG63 cell attachment, *Biomaterials 25* **(2004)**, 3135-3146.

[134]: S. Faghihi, F. Azari, H. Li, M. R. Bateni, J. A. Szpunar, H. Vali, M. Tabrizian, The significance of crystallographic texture of titanium alloy substrates on pre-osteoblast responses, *Biomaterials 27* **(2006)**, 3532-3239.

[135]: L. Avril, Elaboration de revêtements sur acier inoxydable: simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieures d'Arts et Métiers, Angers, 2003.

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes Expérimentales.

Ce chapitre reprend les différentes techniques utilisées au cours de ce projet. Trois domaines sont impliqués : la métallurgie, de l'élaboration aux analyses structurales, la science des surfaces et la biologie cellulaire.

Note au lecteur : Ce chapitre s'adresse à un public issu de disciplines scientifiques variées. Certaines techniques sont un peu plus détaillées que d'autres afin que les physiciens comme les biologistes trouvent suffisamment d'informations pour comprendre la suite des évènements…

Chapitre II. 89
Matériels et Méthodes Expérimentales 89
II. 1 Elaboration des échantillons 89
II.1-1. Fusion et homogénéisation de l'alliage-mère 90
II.1-2. Les techniques de solidification rapide 91
II.1-2.a. ***Le planar flow casting*** 91
II.1-2.b. ***Le twin roll casting*** 93
II.1-3. Les traitements thermiques 95
II. 2 Les outils de la caractérisation structurale des matériaux 95
II.2-1. Caractérisation structurale 96
II.2-1.a. ***La diffraction des rayons X*** 96
II.2-1.b. ***La microscopie électronique en transmission*** 96
II.2-2. Méthodes d'analyse des transformations de phases 99
II.2-2.a. ***La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*** 100
II.2-2.b. ***Mesure de la résistivité électrique*** 100
II. 3 Les outils de la caractérisation surfacique des matériaux 103
II.3-1. Préparation des surfaces 103
II.3-1.a. ***Le polissage*** 103
II.3-1.b. ***Le lavage*** 103
II.3-2. Mesure de la rugosité : la profilométrie 104
II.3-2.a. ***Profilométrie : principe et dispositif expérimental*** 104
II.3-2.b. ***Critères de rugosité*** 105
II.3-3. Mesure de l'énergie de surface par la technique de l'angle de contact 106
II.3-3.a. ***Principe de la mesure de l'angle de contact*** 107
II.3-3.b. ***Dispositif expérimental-détermination de l'angle de contact*** 107
II.3-3.c. ***Détermination de l'énergie de surface par les méthodes d'Owens-Wendt et de Van Oss*** 109
II.3-3.d. ***Protocole expérimental*** 111
II.3-4. Spectroscopie des photoélectrons X 112
II.3-4.a. ***Principe de l'XPS*** 112
II.3-4.b. ***Appareillage XPS*** 116
II.3-4.c. ***Structure d'un spectre XPS*** 117
II.3-4.d. ***Traitement d'un spectre XPS*** 121
II.3-4.e. ***Modèle de résolution d'un système par mesure XPS*** 123
II.3-5. Protocole d'adsorption de la fibronectine 125
II.3-5.a. ***Substrats et protéine*** 125
II.3-5.b. ***Protocole d'adsorption*** 126
II. 4 Techniques de cultures cellulaires et d'analyse de la biocompatibilité de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 126
II.4-1. Modèle expérimental de cultures primaires d'ostéoblastes 126
II.4-1.a. ***Dissection et isolement des cellules*** 127
II.4-1.b. ***Numération cellulaire*** 128
II.4-1.c. ***Mise en culture*** 128
II.4-1.d. ***Ensemencement des matériaux*** 129
II.4-2. Suivi qualitatif des cultures cellulaires 130
II.4-3.a. ***Microscopie optique à contraste de phase*** 130
II.4-3.b. ***Microscopies électroniques*** 130
II.4-3.c. ***Techniques Immunohistochimiques*** 133
II.4-3. Mesure de l'activité cellulaire :dosage de la phosphatase alcaline (ALP) 135
Références du Chapitre II. 137

Chapitre II.

Matériels et Méthodes Expérimentales

Le chapitre précédent l'a déjà mis en évidence : la recherche de nouveaux biomatériaux impose une collaboration étroite entre différents domaines, depuis l'élaboration d'un alliage jusqu'aux tests biologiques. De par la transversalité du travail effectué, les méthodes impliquées sont nombreuses, couvrant trois grands domaines : la science des matériaux, la physico-chimie des surfaces et la biologie cellulaire. Ce chapitre est donc dédié à la description de l'ensemble des techniques et méthodes mises en œuvre au cours de ce projet.

II. 1 Elaboration des échantillons

L'élaboration des alliages a été réalisée en plusieurs étapes à partir des métaux commercialement purs. L'affinité du titane pour l'oxygène (à cause de son caractère très réducteur) oblige l'expérimentateur à prendre des précautions très particulières comme le travail sous atmosphère contrôlée ou sous vide secondaire. Au cours de chaque étape de

l'élaboration (fusion, hypertrempe, recuit…), une attention toute particulière sera portée à la propreté du matériel.

II.1-1. Fusion et homogénéisation de l'alliage-mère

Les alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ont été réalisés à partir de métaux purs commerciaux (pureté entre 99,5 et 99,9 selon les laboratoires). La première étape de l'élaboration des alliages implique la cofusion des différents métaux purs. Comme le titane et le zirconium sont caractérisés par des points de fusion élevés, respectivement 1677°C et 1855°C, les alliages-mères, sous forme de boutons (Fig. II.1-c), sont préparés dans un four à arc de type Edmund Bühler (Fig. II.1-a). Les copeaux de métal sont placés sur la sole en cuivre refroidie (Fig. II.1-b). La fusion sous atmosphère d'argon s'effectue grâce à un arc électrique qui s'établit entre le matériau et l'électrode en tungstène. Chaque alliage est fondu quatre fois à haute température pendant trois à quatre minutes. Entre chaque fusion, l'échantillon est retourné de manière à minimiser l'hétérogénéité engendrée par le fort gradient thermique entre le point d'impact de l'arc et la sole en cuivre et ainsi assurer une bonne homogénéisation au sein de l'alliage-mère.

Figure II.1-a : Four à arc
(Physic Ustav / Bratislava, Slovaquie)

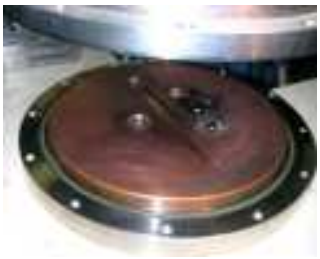


Figure II.1-b : Sole du four à arc

Figure II.1-c : Alliage mère

Un second procédé, différent du four à arc, a été utilisé pour préparer deux des alliages-mères: la fusion à induction en lévitation. Dans cette méthode, les composés du futur alliage sont placés dans un creuset. Les spires du four à induction (Fig. II.2) induisent alors un champ haute fréquence, de l'ordre de 100 kHz ce qui permet d'établir des courants dans les composés et d'induire par effet Joule de la chaleur. La température augmente progressivement lors de la fusion, permettant aux métaux de se mélanger. A l'état liquide, l'alliage en lévitation est une boule agitée, le contact entre le creuset et l'alliage est alors supprimé ce qui élimine les problèmes de contamination. L'homogénéité de l'alliage mère est atteinte par

brassage électromagnétique (forces de Laplace). Cette fusion est réalisée sous vide pour éliminer les problèmes d'oxydation. Notons que les métaux impliqués doivent conduire l'électricité.

Figure II.2-a: Four à induction (INSA / Rennes)

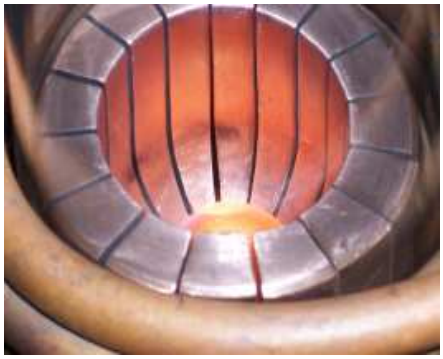


Figure II.2-b: Creuset en cuivre avec spires magnétiques

Au cours de ce travail, nous avons évalué l'effet de la technique de préparation de l'alliage-mère sur la microstructure des échantillons trempés en comparant deux rubans issus pour l'un d'un lingot élaboré au four à arc, pour l'autre d'un lingot élaboré par fusion à induction en lévitation (§ III.1-1).

II.1-2. Les techniques de solidification rapide

Les techniques de solidification rapide correspondent à des procédés d'hypertrempe au cours desquels un liquide métallique en fusion est refroidi à des vitesses extrêmement élevées. Des structures métastables ou hors équilibre sont ainsi retenues à température ambiante. Au cours de notre étude, deux techniques ont été utilisées : l'hypertrempe sur roue ou *planar flow casting* et l'hypertrempe entre deux rouleaux ou *twin roll casting*.

II.1-2.a. ***Le planar flow casting***

La technique du *planar flow casting* (Fig. II.3-a), réalisée dans le département de physique de l'Académie des Sciences de Bratislava, nous a permis d'obtenir des alliages sous la forme de rubans de largeur comprise entre 5 et 10 mm et d'épaisseur 30-50 µm (Fig. II.3-b).

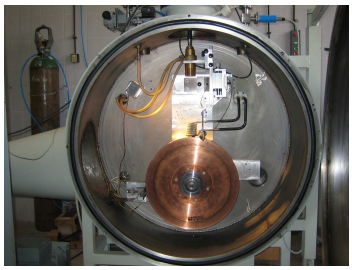


Figure II.3-a : Chambre pour hypertrempe

Figure II.3-b : Exemples de rubans hypertrempés

L'hypertrempe sur roue est une technique très répandue pour réaliser des rubans très fins de matériaux divers. A l'origine, elle était destinée à produire des alliages métalliques amorphes grâce à une grande vitesse de solidification. Elle permet en outre l'introduction de défauts structuraux en grand nombre que l'on peut ensuite plus au moins facilement contrôler.

L'hypertrempe de l'alliage est réalisée dans une chambre sous vide ou sous argon. L'alliage-mère est placé dans un tube en quartz dont l'orifice rectangulaire mesure entre 0,5 et 1 mm de large. Une pression de 500 mbar d'Argon est maintenue dans la chambre après un pompage préliminaire. Le matériau est ensuite chauffé par induction, la température de l'alliage en fusion dans la buse étant suivie par pyromètre optique. Quand l'ensemble du lingot (20 g) est en phase liquide, un gaz en surpression (Hélium ou Argon) projette le métal en fusion par l'orifice au bas du tube sur une roue de cuivre en rotation. Le liquide est alors figé sur la surface de la roue et le ruban est éjecté dans un bras situé sur le côté de la chambre. La distance séparant la buse de la roue a été calibrée avant la trempe (1,7-1,8 mm).

La vitesse de refroidissement dépend des échanges thermiques au sein de la chambre au moment de l'éjection du liquide en fusion, i.e. des phénomènes de conduction et de convection. La vitesse de refroidissement peut atteindre 10^5 à 10^6 $K.s^{-1}$ ce qui permet de maintenir une phase hors équilibre et d'éviter la cristallisation.

Cette technique demande un grand savoir-faire car divers paramètres peuvent influencer la vitesse de refroidissement et donc la structure du ruban ainsi que la qualité de sa surface :

- Selon la *pression* et la *nature de l'atmosphère* dans la chambre, le refroidissement de l'alliage n'implique pas les mêmes phénomènes physiques. Sous atmosphère, les échanges thermiques peuvent avoir lieu par convection liée à la présence de molécules de gaz et par conduction au contact de la roue en cuivre. Sous vide, la convection n'a pas lieu.

- La *vitesse de la roue* influence le temps de contact entre le liquide et la surface de la roue, i.e. la cinétique des échanges thermiques par conduction, et l'épaisseur finale du ruban. Signalons que le matériau qui constitue la roue à une grande importance. Larnicol [1]

explique qu'une roue idéale possèderait une capacité calorifique et une conductivité thermique infinies. Le cuivre est le matériau le plus utilisé car il présente une bonne capacité calorifique et permet un refroidissement rapide.

- La *pression du gaz d'éjection* modifie la vitesse d'éjection de l'alliage en fusion. Au même titre que la vitesse de la roue, ce paramètre influence le temps de contact entre le liquide et la roue : l'épaisseur du ruban varie ce qui implique des gradients de refroidissement, donc de microstructure.

- La *nature du gaz d'éjection* joue un rôle essentiellement au travers de sa viscosité (Ar ou He)

- La *température du liquide métallique au moment de l'éjection* détermine deux éléments : d'une part, la structure de l'alliage juste avant l'hypertrempe, donc les phases potentiellement retenues dans la structure finale, et d'autre part, la viscosité de l'alliage en fusion, donc là encore le temps de contact alliage/roue et l'épaisseur finale du ruban.

Au cours de cette étude, nous avons analysé l'effet de plusieurs de ces paramètres sur la microstructure hypertrempée et la sélection des phases : la vitesse de la roue, la température du métal liquide avant éjection ainsi que l'effet de l'atmosphère puisqu'un essai sous vide a aussi été réalisé.

II.1-2.b. ***Le twin roll casting***

La technique du *twin roll casting* (Fig. II.4-a), réalisée au Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (CECM) de Vitry-sur-Seine, permet d'élaborer des tôles d'épaisseurs comprises entre 150 et 600 µm.

Figure II.4-a : Hypertrempe entre rouleux (CECM / Vitry)

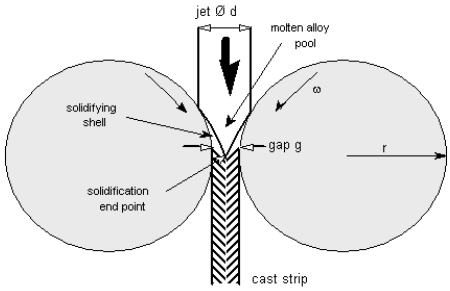


Figure II.4-b : Principe du Twin-Roll Casting

Le *twin roll casting* fait intervenir deux opérations essentielles (Fig. II.4-b) [2,3] :

- la solidification rapide de deux couches de métal entre deux roues en cuivre en rotation inverse. Cette étape a lieu au dessus du point de fusion.
- un éventuel laminage à chaud de la plaque constituée des deux couches solidifiées [4] si la solidification totale a eu lieu en amont du gap (en dessous du *end-solidification point*).

Le lingot-mère utilisé pour réaliser cette plaque a été élaboré au CECM par fusion à induction en lévitation dans une atmosphère d'hélium et coulé dans un creuset refroidi à l'eau. 20 g environ de lingot massif sont introduits dans une buse en quartz dont l'orifice mesure 2 mm de diamètre. Cet orifice est fermé par un obturateur en nitrure de bore, dont l'ouverture est déclenchée par un électro-aimant. Une pression de 1 bar d'hélium est maintenue dans la chambre de trempe après pompage préliminaire. Le matériau dans la buse est fondu par induction grâce à un générateur RF de 50 kW. La température du métal liquide dans la buse est contrôlée par un pyromètre infra-rouge. Quand la totalité du métal est fondue, une surpression d'argon expulse le métal liquide à travers l'orifice de la buse entre les deux rouleaux tournant en sens inverse. L'écartement des deux rouleaux, avant la trempe, est ajusté à l'aide de cales calibrées et leur vitesse de rotation est contrôlée grâce à un moteur (0,5 à 5 $m.s^{-1}$).

Un flux continu remplit l'espace entre les deux rouleaux et deux couches de métal se solidifient simultanément à leur contact (Fig. II.4-b). La première étape de solidification est donc contrôlée par l'échange thermique avec les rouleaux. Puis les deux couches de métal en cours de solidification convergent l'une vers l'autre en se rapprochant du gap (zone d'écart minimal entre les rouleaux). Le liquide restant dans le flux est contraint de s'étaler latéralement. Enfin, la tôle émerge à la sortie du gap et se détache des rouleaux. Elle est ensuite refroidie par trempe dans un bain d'huile.

La formation de la plaque est complexe et contrôlée par le flux du liquide, les échanges de chaleur entre celui-ci et le système, par la température à chaque étape du procédé, par la largeur entre les rouleaux… Il n'est donc pas possible de décrire le *twin roll casting* par un mécanisme simple. La vitesse de refroidissement est estimée entre 10^3 et 10^5 $K.s^{-1}$ [3-5], mais il est certain que les échanges thermiques évoluent au cours du processus de trempe et que les différentes parties des tôles ne subissent pas les mêmes vitesses de refroidissement. L'épaisseur de la tôle dépend à la fois de l'écartement entre les deux rouleaux (gap) et de l'échange thermique avec les roues en amont de ce gap.

II.1-3. Les traitements thermiques

Les traitements thermiques ont tous été réalisés à au Département de Physique de l'Académie des Sciences de Bratislava. Les échantillons sont maintenus à une température choisie à partir des analyses thermiques (DSC ou résistivité) pendant 30 minutes.

Pour réaliser ces traitements, différents appareils "faits maison" ont été utilisés. A chaque fois, le chauffage des échantillons se fait par induction sous vide secondaire (10^{-3} Pa) pour éviter les problèmes d'oxydation. Le refroidissement jusqu'à température ambiante se fait avec maintien du vide dans la chambre soit par refroidissement contrôlé à 10 $K.min^{-1}$, soit plus fréquemment par simple arrêt du chauffage et passage de l'échantillon dans une zone froide (compartiment haut du four). Dans ce dernier cas, le retour à température ambiante du matériau dure environ 5 min.

II. 2 Les outils de la caractérisation structurale des matériaux

L'étude fine de nos microstructures, et plus généralement des matériaux, a nécessité tout au long de notre travail l'utilisation de diverses techniques de caractérisation. Celles-ci sont toutes basées sur le même principe qui consiste à envoyer une "sonde" sur un échantillon afin de créer une interaction "sonde"-échantillon et à analyser la réponse que l'on obtient. L'excitation (ou "sonde") peut être un faisceau de particules énergétiques, un rayonnement électromagnétique, un champ électrique, un palpeur…La réponse de l'échantillon peut être externe (émission de rayonnement, de particules, circulation d'un courant) ou avoir lieu de manière interne (changement de microstructure). La figure II.5 illustre schématiquement et de manière simple le principe général de toute méthode de caractérisation structurale, mais aussi surfacique, comme nous le verrons plus en détail dans le paragraphe III.

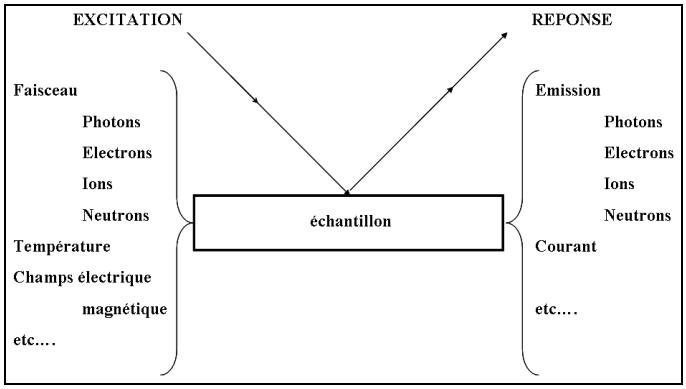


Figure II.5 : Schéma d'interaction entre la matière et une sonde (source d'excitation), principe de base de nombreuses techniques d'analyse en science des matériaux et des surfaces.

II.2-1. Caractérisation structurale

II.2-1.a. ***La diffraction des rayons X***

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les différentes phases étudiées. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de maille sont autant de données facilement accessibles par cette technique.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle incident θ, les plans réticulaires {hkl} du cristal, équidistants de d (distance interréticulaire), vont se comporter comme des miroirs et réfléchir l'onde lumineuse: c'est le phénomène de diffraction. Ce phénomène ne peut se produire que si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée : $2.d_{hkl}.\sin\theta = n.\lambda$ (n entier)

Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux qui sont θ (angle d'incidence des rayons X par rapport aux plans {hkl}) et λ (longueur de l'onde radiative utilisée). Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans {hkl}, la longueur d'onde a été fixée et la variable prise en compte est l'angle d'incidence θ. Ainsi, en faisant varier les valeurs de θ, il est possible de réaliser les conditions de Bragg successivement pour différentes familles de plan {hkl}. L'intensité des pics de diffraction est ensuite reportée en fonction de l'angle de déviation $2\times\theta$ (ou parfois en fonction de d).

L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé avec un diffractomètre Philips 1810. Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre dont les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont isolées par discontinuité d'absorption grâce à un filtre de nickel. Les caractéristiques d'alimentation du tube sont : V = 40 kV et i = 30 mA.

La position des pics dans l'espace angulaire étudié est donnée par la loi de Bragg et ceci permet, en associant un certain nombre de pics, d'identifier les phases en présence dans l'échantillon si celles-ci sont en quantités suffisantes et si la taille des objets diffractant n'est pas trop petite. Les distances d_{hkl} sont ensuite calculées pour chaque famille de plans.

II.2-1.b. ***La microscopie électronique en transmission***

Le microscope électronique en transmission (MET) est un outil puissant en science des matériaux car il permet d'accéder quasi simultanément à deux (voire trois) types d'informations : la microstructure (morphologie et répartition des cristaux) grâce à l'image, la nature cristalline et l'orientation des phases par le diagramme de diffraction et, si le MET est

équipé, la chimie locale grâce à la spectroscopie en dispersion d'énergie (EDX) ou des pertes d'énergie des électrons.

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission a permis l'analyse fine des structures (champs clairs, champs noirs) et l'étude des réseaux cristallins (par l'intermédiaire des diagrammes de diffraction électronique). Pour les études conventionnelles (observations en champ clair, en champ sombre et diffraction en sélection d'aire), les observations (à 120kV et 200kV) ont été réalisées dans le département de physique de l'Académie des Sciences de Bratislava, au CECM (Vitry/Seine) et à l'ENSCP. Nous avons utilisé des microscopes de type JEOL 2000FX et JEOL 120CX. La platine goniométrique sur ces différents appareils permet une large exploration du réseau réciproque.

Les observations en haute résolution des structure cristallines et quasicristallines ont été effectuées sur le microscope de l'ESPCI (JEOL 2010F). Cet appareil permet d'obtenir une résolution de 0,18 nm à 200 kV.

- **Champ clair et champ noir : origine du contraste en mode image**

La microscopie électronique en transmission repose sur l'interaction d'un rayonnement électronique incident et du matériau. Une source (émission thermique ou émission de champ) et un système de lentilles magnétiques associées à des diaphragmes permettent de focaliser un faisceau d'électrons monocinétiques sur un échantillon. Le faisceau, d'une énergie de quelques centaines de keV, provoque des excitations variées en frappant l'échantillon.

Dans le cas de la microscopie en transmission, il est possible de récupérer les électrons transmis par la matière et les électrons diffusés.

Le **contraste des images** (champ clair ou champ sombre) est un **contraste de diffraction**. La figure II.6 est une représentation schématique du trajet des faisceaux dans la colonne du microscope en conditions deux ondes : un faisceau transmis et un faisceau diffracté. En introduisant un diaphragme dans le plan focal arrière de la lentille objectif, il est alors possible de sélectionner soit le faisceau transmis, soit le faisceau diffracté. L'image est alors, dans le premier cas un champ clair où les zones qui diffractent apparaissent sombres sur un fond clair (Fig. II.6-a). Dans le second cas, l'image est un champ noir, les zones qui diffractent apparaissent claires sur un fond noir (Fig. II.6-b). En mode deux ondes, ces images sont complémentaires.

Dans le cas du champ noir, le faisceau utilisé pour constituer l'image est incliné par rapport à l'axe optique. L'image est alors dégradée par les aberrations de la lentille objectif. Il est donc préférable d'incliner le faisceau incident d'un angle 2θ, de façon à amener le faisceau

diffracté parallèle à l'axe optique. Le champ noir ainsi obtenu est de meilleure qualité et permettra par exemple l'analyse des petites particules.

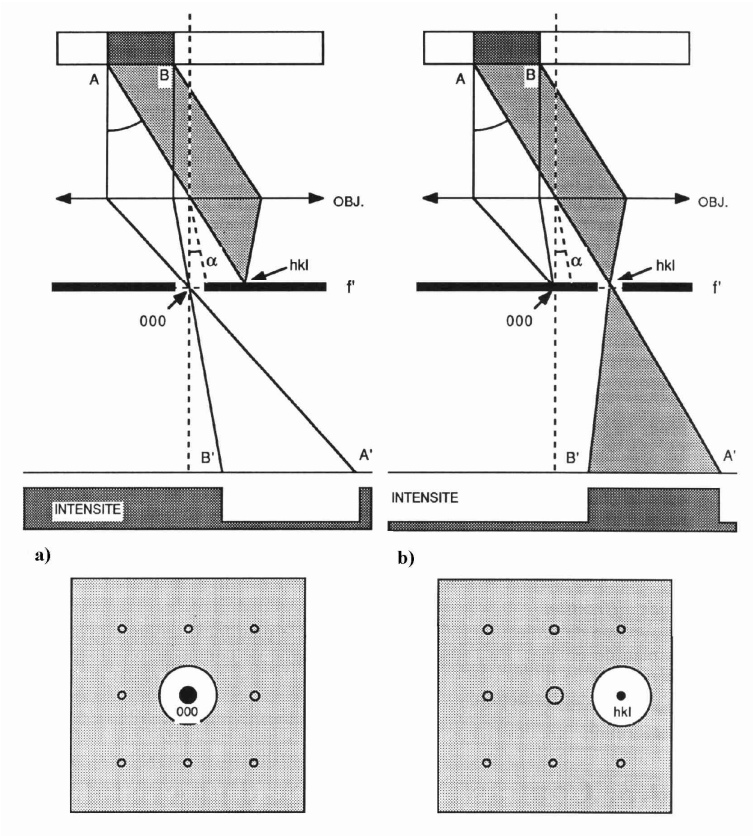


Figure II.6 : Interprétation géométrique du contraste de l'image. **(a)** Particule diffractante cristalline AB, image en champ clair formée avec le faisceau transmis. **(b)** Particule diffractante cristalline AB, image en champ sombre formée avec un faisceau diffracté hkl.

En microscopie conventionnelle, le contraste des images résulte d'une modulation de l'intensité diffractée par l'épaisseur, de l'écart aux conditions de Bragg. C'est un contraste dit d'amplitude.

En **microscopie haute résolution**, on incline l'échantillon de façon à amener un axe de zone simple du cristal parallèle au faisceau incident. Le cliché de diffraction est un cliché de point symétrique (1 transmis et 4 diffractés par exemple pour une symétrie 4). Le constraste de l'image est obtenu sans introduire de diaphragme de contraste, mais résulte des interférences entre les différents faisceaux. Le diaphragme de sélection centré sur le faisceau transmis recrute un ensemble de faisceaux diffractés. Il en résulte une image dont l'amplitude est la somme de Fourier des amplitudes complexes transmises et diffractées des faisceaux sélectionnés affectés par le transfert du microscope (qui dépend des caractéristiques de l'appareil et des conditions de l'observation). C'est un **contraste dit de phase**. Il est essentiellement fonction de l'épaisseur et de la défocalisation. On accède ainsi à une image 2D à l'échelle atomique de la structure 3D.

- **Préparation des échantillons**

Deux techniques ont été utilisées pour préparer les lames minces pour les analyses microstructurales en microscopie électronique en transmission : le polissage électrolytique et l'amincissement ionique. Elles nécessitent toutes les deux une étape préliminaire consistant à découper des pastilles de 3 mm de diamètre par un système d'emporte-pièce ou par électro-érosion. Ensuite, le but est de former au centre de la pastille une zone mince de bonne qualité (faible épaisseur) permettant une observation confortable par transmission.

Le polissage par voie électrolytique a été réalisé au laboratoire de Métallurgie Structurale (ENSCP/UMR 7045) à l'aide d'un amincisseur Ténupol 3 de Strüers, impliquant un double jet ("twin jet"). Dans le cas présent, l'électrolyte utilisé est chimiquement composé en volume de 80% de méthanol et de 20% d'acide nitrique. Les amincissements sont réalisés à une température de -30°C, maintenue par azote liquide, et sous une intensité de 0,13 A.

Le polissage ionique a été effectué au laboratoire de physique de l'Académie des Sciences de Bratislava avec un appareil de type Gatan PIPS. L'amincissement ionique est réalisé sous argon pour des durées comprises entre 3 et 12h selon l'épaisseur initiale du matériau. La tension d'accélération est égale à 5 kV. Le vide est d'environ 10^{-3} Pa. L'angle du faisceau, au départ très rasant (- 3°), est compris entre 2° et 2,5° pendant la dernière demi-heure de polissage.

II.2-2. Méthodes d'analyse des transformations de phases

Le nombre de méthodes pouvant conduire à l'évaluation des températures, chaleurs échangées et cinétiques de transformations de phase est important. Généralement, on distingue les méthodes continues de celles discontinues. Les méthodes continues mettent en œuvre la mesure *in situ* de paramètres physiques sensibles aux modifications structurales de l'alliage étudié et aux transformations de phase plus spécifiquement. Ces paramètres peuvent être le volume, accessible par dilatométrie, les propriétés thermomagnétiques, les échanges de chaleur impliqués dans la transformation ou encore la résistivité thermique ou électrique. Ces différentes méthodes ont pour avantage de donner immédiatement une signature continue et globale des cinétiques de transformations. Néanmoins, la plupart des méthodes exige que la corrélation entre le taux de variation de la propriété mesurée et le taux de phase formée soit établie, la relation étant généralement non linéaire.

Nous avons porté notre attention sur deux méthodes complémentaires : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la mesure de la résistivité électrique du matériau au cours de traitements anisothermes. Ces deux techniques nous ont permis de caractériser l'évolution thermique de l'état trempé et de localiser les transformations de phases.

II.2-2.a. ***La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)***

L'analyse enthalpique différentielle est une méthode permettant d'étudier les transitions physiques et chimiques mettant en jeu des échanges thermiques dans un matériau. Cette technique permet d'accéder aux températures de changement de phase (transition vitreuse, nouvelle phase, fusion) ou de réarrangement structural (relaxation), aux valeurs des capacités calorifiques ou encore des chaleurs de réaction.

La DSC permet de mesurer la **différence d'énergie à fournir pour maintenir constante la température entre un échantillon et une référence**, choisie pour son inertie thermique sur la plage de température considérée. On assure la montée linéaire de la température des deux éléments placés dans la même enceinte. La chaleur fournie provoque l'agitation des atomes au sein de l'alliage. Si l'énergie acquise est suffisante, ces derniers peuvent se réarranger ce qui induit des effets exothermiques ou endothermiques. La puissance de chauffe de l'échantillon est alors ajustée de sorte que sa température soit toujours la même que celle de la référence. La compensation de la puissance calorifique est mesurée en fonction de la température $dQ/dT= f(T)$. Ces différences d'énergie constituent des "accidents" sur la courbe DSC visibles soit par un changement de pente, soit par un pic. L'aire de ce dernier permet d'évaluer la quantité d'énergie supplémentaire au niveau de l'échantillon (fournie ou perdue). Cependant, l'information obtenue par cette méthode est globale : il est impossible de séparer plusieurs changements structuraux ayant lieu aux mêmes températures.

Les analyses DSC ont été effectuées sur des pastilles ou de la poudre de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ avec un appareil Perkin-Elmer DSC7. La mesure est réalisée sous flux d'argon avec comme référence l'aluminium (creuset de 40 µL). La vitesse de chauffe est égale à 10 K/min ou 40K/min, sur une gamme de températures allant de 298 K à 1000 K.

II.2-2.b. ***Mesure de la résistivité électrique***

La résistivité est une propriété spécifique des matériaux purs et des alliages, conducteurs de courant électrique. La mesure des variations de cette grandeur physique permet de suivre de manière continue les transformations d'ordre physique ou chimique liées aux changements de phase du matériau étudié. De façon générale, toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin modifie la mobilité des électrons de conduction et de ce fait change de façon notable la résistivité. La précipitation de nouvelles phases, la variation du nombre de défauts ponctuels (lacunes) ou linéaires (dislocations) ainsi que la présence ou non d'éléments d'addition en position interstitielle sont donc autant de phénomènes "lisibles" du point de vue de la résistivité, obtenus sur la courbe sous forme "d'accidents" (changements ou ruptures de pente).

Cependant, cette technique présente le désavantage de ne fournir qu'une information globale. En effet, il n'est pas possible de découpler les phénomènes simultanés de croissance et de disparition de phases puisque c'est le réseau d'organisation global dans le matériau qui détermine la résistivité. Ainsi, le phénomène de disparition d'une phase peut être masqué par la croissance d'une autre phase qui induit des perturbations importantes dans le réseau cristallin.

- **Principe de la mesure**

Le but est de pouvoir suivre de façon continue la résistivité électrique d'un échantillon lors de cycles thermiques. La mesure de résistivité est effectuée à l'aide d'un montage de type quatre points, en courant continu (Fig. II.7). Une alimentation stabilisée fournit un courant continu dans un circuit constitué de l'éprouvette de résistance R et d'une résistance étalon $R_{ét}$ en série. On mesure la tension V aux bornes de l'éprouvette et $V_{ét}$ aux bornes de la résistance étalon, ce qui nous permet d'accéder au rapport de résistances :

$$\frac{V}{V_{ét}} = \frac{R}{R_{ét}}$$

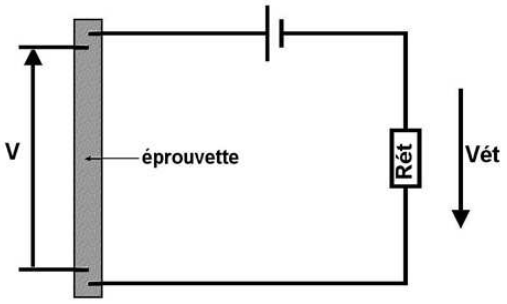


Figure II.7 : Principe de mesure de la résistivité électrique d'un alliage (mode 4 points).

Afin d'atténuer l'influence des forces électromagnétiques parasites résultant des phénomènes thermoélectriques aux contacts, un système de relais permet d'inverser le sens du courant dans le circuit, la mesure retenue est la moyenne des deux mesures ainsi effectuées. Le circuit est alimenté en courant seulement pendant la durée des mesures, ceci afin d'éviter un échauffement parasite de l'échantillon par effet Joule. Les mesures durent environ une seconde (le temps de mesure sur chaque relais est de 200 ms), pour une cadence équivalente à une mesure toutes les huit secondes.

La mesure consiste à suivre l'évolution du rapport de résistances R/Ri où Ri est la résistance initiale de l'éprouvette, et R la résistance à la température de travail. Les équations impliquées sont les suivantes :

$$\frac{V_i}{V_{ét}} = \frac{R_i}{R_{ét}} \rightarrow \frac{\frac{V}{V_{ét}}}{\frac{V_i}{V_{ét}}} = \frac{\frac{R}{R_{ét}}}{\frac{R_i}{R_{ét}}} = \frac{R}{R_i}$$

On va donc suivre la résistance réduite de l'échantillon R/Ri en faisant le rapport de la valeur de $V/V_{ét}$ entre l'instant t et l'instant initial. On s'affranchit de cette façon des éventuelles variations de courant entre les mesures. On considérera que les variations du rapport R/R_i en fonction de la température sont dues aux seules variations de la résistivité, les variations dimensionnelles en fonction de la température pouvant être négligées dans le cas du titane pur. Ainsi, le rapport de résistivité ρ/ρ_i sera assimilé au rapport de résistance R/R_i.

- **Montage expérimental**

Les mesures de résistivité ont été effectuées au Département de Physique de l'Académie de Physique de Bratislava. Le montage utilisé, "fait maison" (Fig. II.8-a), est de type quatre points en courant continu. Le schéma de principe d'une résistivité quatre points est présenté succinctement sur la figure II.8-b. Les amenées de courant sont constituées de fils en titane et les prises de potentiels de fils en molybdène. Les contacts électriques entre les fils et l'échantillon sont le plus souvent assurés par soudure par point. La mesure de l'évolution des températures est effectuée par l'intermédiaire d'un thermocouple de type K soudé sur une feuille de tantale servant à assurer un bon contact thermique avec l'échantillon. Cet ensemble est placé à l'intérieur d'un tube en inox qui, relié à la masse du circuit, joue le rôle d'écran électromagnétique. Les fils de titane, de molybdène et du thermocouple sont amenés par des tiges en alumine servant à maintenir mécaniquement l'ensemble en position horizontale. L'enceinte de mesure est placée sous un vide secondaire (10^{-7} mbar), assuré par l'intermédiaire d'une pompe turbomoléculaire.

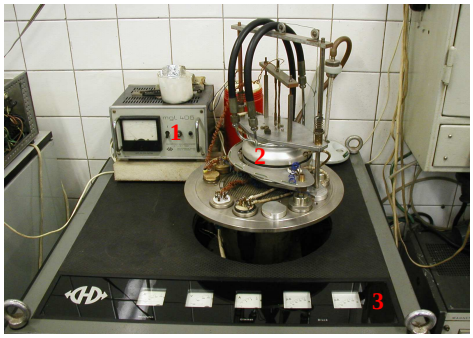


Figure II.8-a : Appareil d'un résistomètre quatre points. (1) Suivi du courant, (2) Système de chauffage dans lequel on glisse le ruban. Au dessus de cette partie est placée une chambre dans laquelle on établit un vide secondaire, (3) Mesure du vide.

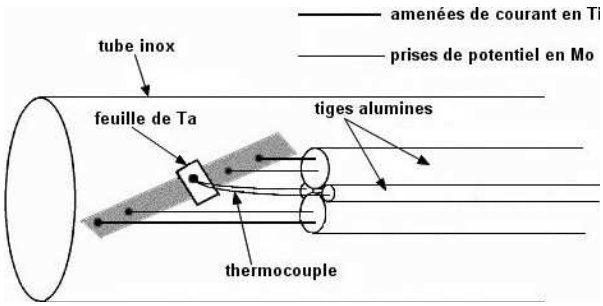


Figure II.8-b : Schéma de montage d'une résistivité quatre point dans le cas d'un échantillon massif. Quelques ajustements sont effectués pour les rubans (notamment pour la fixation) mais le principe général reste le même.

II. 3 Les outils de la caractérisation surfacique des matériaux

La surface d'un matériau, dont la définition évolue selon le point de vue de l'expérimentateur, est une zone difficile à caractériser. Généralement considérée comme la limite physique de l'espace occupé par le matériau, son épaisseur peut atteindre pour le métallurgiste le micron, alors que, pour le physicien des surfaces, cette zone se réduit à quelques couches monoatomiques.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons cherché à caractériser la surface d'un point de vue physique (profilométrie, énergie) et chimique (couche d'oxyde, adsorption). Avant de mener plus en avant ces études, nous avons établi un protocole de polissage et de lavage afin de préparer le plus minutieusement possible les substrats et ainsi de réaliser les analyses souhaitées.

II.3-1. Préparation des surfaces

II.3-1.a. ***Le polissage***

Les métaux commercialement purs, le zirconium Zr (Goodfellow, Grade 2) et le titane cpTi (Goodfellow, Grade 2), ont été découpés en plaques carrées ayant une surface d'1 cm² et une épaisseur de 0,5 mm. L'alliage mère $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, élaboré sous forme de bouton, est d'abord coupé à l'aide d'une scie à disque carbone en tranches d'épaisseur 0,2 à 0,5 mm. Celles-ci sont ensuite redécoupées en carrés d'1 cm^2. Les échantillons issus des rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ sont eux aussi normalisés au centimètre carré.

Les échantillons ont été polis manuellement avec différents grades de papier SiC compris entre 800 (22 µm) et 4000 (5 µm) selon le type d'analyses effectuées. Entre chaque polissage, les matériaux sont nettoyés par sonication durant 20 minutes : dans l'acétone durant 10 minutes, puis dans l'éthanol absolu.

II.3-1.b. ***Le lavage***

Avant de procéder aux analyses physico-chimiques des surfaces, une série de quatre lavages sous ultrasons est effectuée afin de minimiser la contamination superficielle, notamment pour la mesure de l'énergie de surface des substrats. Les échantillons sont baignés tout d'abord dans de l'acétone pur, puis de l'éthanol absolu, suivi par de l'éthanol à 50% et enfin rincés à l'eau distillée. La dernière étape est le séchage sous flux d'azote.

II.3-2. Mesure de la rugosité : la profilométrie

La rugosité d'une surface peut expliquer sa sensibilité à la corrosion, à l'usure, ainsi que ses propriétés d'adhérence. En apparence, c'est un paramètre simple à déterminer. Cependant, lorsque l'on souhaite la mesurer, la tâche s'avère beaucoup plus compliquée. En effet, la rugosité est une donnée statistique. Il existe donc plusieurs méthodes d'interprétation du signal brut. Suivant le profil que l'on choisit et les aspérités qui nous intéressent, il est possible d'obtenir toutes sortes de résultats. Néanmoins, aucun critère n'est plus pertinent qu'un autre. Il convient donc de choisir les paramètres analysés en fonction de l'application souhaitée.

II.3-2.a. ***Profilométrie : principe et dispositif expérimental***

Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé la norme internationale ISO 4287 [6], basée sur l'exploitation d'un profil (2D), obtenu par un palpeur mécanique, et non par une image (3D). La profilométrie 2D est un système de mesure de profil des surfaces solides permettant des mesures de marches extrêmement précises dans une gamme verticale comprise entre 50 angströms et 100 microns, sur une large diversité de substrats et une étendue horizontale allant de 50 µm à 50 mm. La résolution horizontale est limitée par le rayon de la pointe du stylet de l'ordre du micron.

Un profilomètre à palpeur classique (Fig. II.9) est constitué d'un stylet façonné de manière à présenter un angle de cône et un rayon de courbure bien définis. Celui-ci se déplace horizontalement sur la surface de l'échantillon. L'étage porte-substrats se déplace sous le stylet selon un programme que l'utilisateur a défini en ce qui concerne la vitesse, la distance de balayage ainsi que la force d'appui du stylet. Lors du balayage de l'étage, le stylet parcourt la surface à mesurer. Chaque déplacement vertical de la pointe engendre des signaux électriques proportionnels au mouvement. Stockés dans la mémoire de l'appareil, ils permettent ainsi à l'opérateur d'obtenir le profil de la surface, point par point. Le profil est ensuite amplifié et enregistré, puis le tracé est traité ultérieurement afin de calculer les paramètres pouvant rendre compte de la rugosité de la surface étudiée.

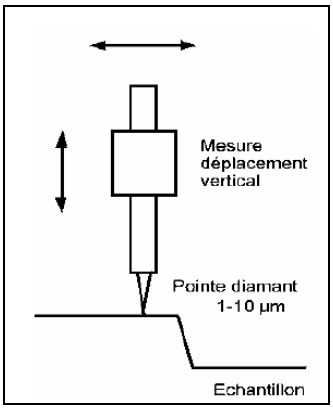


Figure II.9 : Schéma de principe d'un profilomètre.

Cette caractérisation 2D de la surface présente des limites non négligeables. Le stylet parcourt une longueur qui n'est pas représentative de l'ensemble de la surface. De plus, dans le cas de surfaces brossées avec des stries, la norme spécifie de mesurer les profils suivant la direction perpendiculaire à la texture. Malheureusement, si les stries sont très directionnelles, cette méthode est limitée.

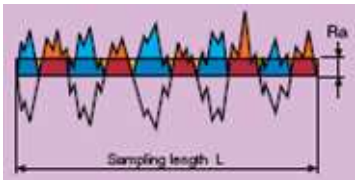
Le profilomètre utilisé est un prototype du Laboratoire de Biomatériaux de l'UFR d'Odontologie de Paris V (Montrouge), basé sur un profilomètre Akilog (Besançon, France). La résolution verticale est dans ce cas de 0,05 µm, celle spatiale de 1,25 à 10 µm, la force de contact de 1 g et le forme du stylet conique à 90°.

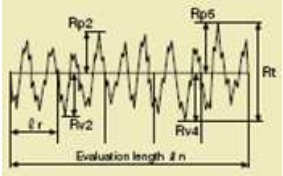
Cinq mesures ont été réalisées sur chacun des substrats (cpTi, Zr pur, Thermanox®, alliage-mère $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe beta, ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe quasicristaux et tôle $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$). Pour chaque expérience, 400 points distants de 10 microns sont considérés, soit une longueur totale mesurée de l_m = 4 mm. Le traitement du signal est ensuite effectué à l'aide du logiciel Winmmb (version 1.95, octobre 2001). Les profils sont redressés par des fonctions type droite ou polynomiale selon les substrats.

II.3-2.b. ***Critères de rugosité***

Parmi la cinquantaine de paramètres permettant de définir un état de surface, tous ne sont pas normalisés, certains ont même disparu. La norme ISO 4287 définit différents critères de rugosité en les classant en quatre familles : paramètres d'amplitude, paramètres d'espacement, paramètres hybrides et courbes et paramètres associés.

Les mesures quantitatives effectuées à partir des profils enregistrées permettent de calculer deux paramètres d'amplitude différents (Ra, Rt) [7] :





$$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L |Z(x)|\,dx \qquad R_t = \max(Rpi) + \max(Rvi)$$

(a) **(b)**

Figure II.10 : Paramètres utilisés pour analyser le profil de la surface des substrats (norme ISO 4287 [6]).

- **Ra** (Fig. II.10-a): Ecart moyen arithmétique du profil évalué sur une longueur de base L.

- **Rt** (Fig. II.10-b): Somme de la plus grande des hauteurs de saillie Zpi et de la plus grande des profondeurs des creux Zvi sur la longueur d'évaluation

II.3-3. Mesure de l'énergie de surface par la technique de l'angle de contact

Les atomes situés à la surface d'un matériau présentent un défaut de coordination (nombre de voisins insuffisant) ce qui les met dans une configuration énergétiquement instable (Fig. II.11). L'énergie supplémentaire pour maintenir cette structure superficielle correspond à l'énergie de surface, encore appelée énergie d'adhésion.

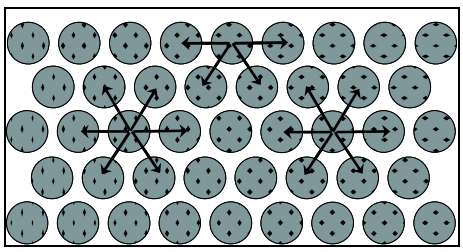


Figure II.11 : Forces entre les atomes ou molécules dans la zone centrale d'une phase condensée et à la surface.

Sur ce schéma, il apparaît clairement que les éléments à la surface ne sont pas à leur potentiel le plus bas puisque la somme des forces extérieures subies n'est pas nulle contrairement aux éléments du centre.

Ce paramètre physique qui traduit la réactivité d'un matériau vis-à-vis de son milieu environnant dépend fortement de la topographie et de la composition (oxyde, couche d'adsorption) du substrat. Mais, contrairement au cas des phases condensées liquides, l'énergie de surface n'est pas directement mesurable pour les phases condensées solides [8]. Pour pouvoir la déterminer, on utilise le plus généralement la technique de l'angle de contact.

II.3-3.a. ***Principe de la mesure de l'angle de contact***

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur la surface par mouillabilité. Celle-ci dépend des interactions qui se créent à l'interface liquide/solide et plus exactement à l'interface triple liquide/solide/gaz. En effet, dans cette zone de contact, chaque phase souhaite minimiser son énergie potentielle globale. Le liquide cherche à adopter la forme la plus stable, c'est-à-dire celle qui lui permettra de développer la surface la plus petite. Cette forme est la sphère. La forme de la goutte formée par le liquide à la surface d'un solide et indirectement liée au travail nécessaire pour amener une molécule du centre du liquide à sa surface, traduit le type et la force des interactions en jeu.

La théorie de mouillage à la base de cette technique et certainement la plus connue est celle décrite par Young en 1805. Dans celle-ci, il établit que la forme de la goutte est régie par trois paramètres représentés sur la figure II.12 :

- la tension interfaciale solide-liquide σ_{sl}
- la tension interfaciale solide-vapeur σ_s
- la tension interfaciale liquide-vapeur σ_l

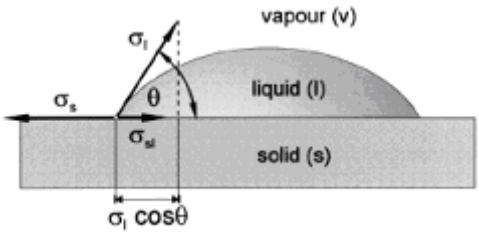


Figure II.12: Représentation de l'interface liquide/solide et des paramètres mis en jeu pour la mesure de l'angle de contact θ.

L'équation de Young découle d'un principe fondamental en physique : la notion d'équilibre d'un système. A l'interface, il est alors possible d'écrire:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos(\theta) \qquad \textbf{Eq. II.1}$$

avec θ l'angle de contact liquide/solide. A partir de cette valeur, il est possible d'évaluer l'énergie de surface du solide et d'accéder par un modèle mathématique à ses composantes polaires et dispersives. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface [9].

II.3-3.b. ***Dispositif expérimental-détermination de l'angle de contact***

La méthode utilisée pour mesurer l'angle de contact est basée sur la photographie d'une goutte de dimensions définies. L'instrument est séparé en deux parties principales :

- une caméra numérique connectée à un ordinateur,
- une table de translation XYZ permettant de positionner l'échantillon.

La mesure de l'angle de contact est décrite par la figure II.13. Une goutte du liquide de volume définie est déposée à la surface de l'échantillon à l'aide d'une seringue. A chaque instant, l'image de la goutte est capturée par une caméra vidéo qui évalue alors l'angle formé entre le liquide et la surface du solide.

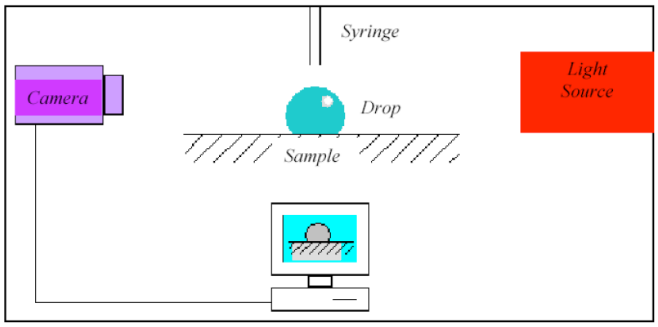


Figure II.13: Schéma du dispositif de mesure de l'angle de contact.

La mesure de l'angle de contact θ est possible par des considérations géométriques simples, explicitées par la figure II.14.

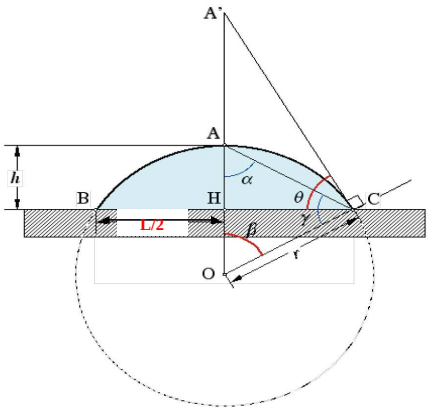


Figure II.14: Principe de mesure de l'angle de contact par considération géométrique.

Selon la forme de la goutte, on peut l'imaginer comme une calotte de hauteur h découpée dans une sphère de centre O. D'une part, on peut dire que $\beta = \theta$ car les segments A'O et BC sont perpendiculaires, de même que les segments A'C et OC. D'autre part, on peut dire que $\alpha = \gamma$ parce que les longueurs des segments OA et OC sont toutes deux égales au rayon de la sphère. Par conséquent, puisque la somme des angles d'un triangle vaut 180°, on peut écrire :$\theta = \beta = 180° - (\alpha + \gamma) = 180 - 2\alpha$

L'observation du triangle HAC nous permet de déterminer L, le diamètre de la base de la goutte et sa hauteur h ; l'angle α est alors déterminé à l'aide de la formule trigonométrique :

$$\alpha = a\tan\left(\frac{L}{2h}\right)$$

Finalement, on déduit des équations précédentes, l'angle de contact recherché θ :

$$\boxed{\theta = 180 - 2(a\tan(\frac{L}{2h}))} \qquad \textbf{Eq. II.2.}$$

avec h et L sont mesurés via la caméra de l'appareil [10].

II.3-3.c. ***Détermination de l'énergie de surface par les méthodes d'Owens-Wendt et de Van Oss***

Dans l'équation de Young précédemment décrite (Eq. II.1), seuls σ_l et θ sont mesurables. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues σ_{sl} et l'énergie de surface $\sigma_{s.}$ Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces éléments. Par exemple, les théories de moyenne géométrique et harmonique (méthode d'Owens) supposent que l'énergie interfaciale σ_s n'est déterminée que par une composante polaire σ_s^p et une composante dispersive σ_s^p, alors que la théorie de Lifschitz-van der Waals, reprise ensuite par Van Oss, inclut aussi les contributions acido-basiques de Lewis. Nous avons utilisé les deux méthodes pour déterminer l'ensemble des caractéristiques énergétiques des substrats considérés.

- **L'approche d'Owens-Wendt (OW)**

L'approche d'Owens-Wendt relie l'énergie polaire σ_s^p et dispersive σ_s^p du solide à la tension interfaciale solide-liquide [8] :

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} - 2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \qquad \textbf{Eq. II.3}$$

En incorporant l'équation d'Young (Eq. II.1) dans l'équation ci-dessus (Eq. II.3), on obtient après réarrangement :

$$\boxed{\frac{\sigma_l(1+\cos(\theta))}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}\sqrt{\sigma_s^p} + \sqrt{\sigma_s^d}} \qquad \textbf{Eq. II.4}$$

Connaissant les valeurs de l'énergie de surface pour différents solvants σ_l, ainsi que leurs composantes σ_l^p et σ_l^d, il est possible à partir de la mesure de l'angle de contact θ de tracer, pour plusieurs solvants, une droite linéaire de forme y = m x + b en faisant, dans l'équation II.4, les changements de variables suivant :

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l - \sigma_l^d}{\sigma_l^d}} = \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} \qquad m = \sqrt{\sigma_s^p}$$

$$y = \frac{1 + \cos\theta}{2} \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}} \qquad b = \sqrt{\sigma_s^d}$$

A partir d'une représentation graphique (Fig. II.15) et après régression linéaire, il est possible de déterminer les composantes polaires et dispersives de la surface du substrat avec σ_s^p égal au carré de la pente m et σ_s^d au carré de l'ordonnée à l'origine b.

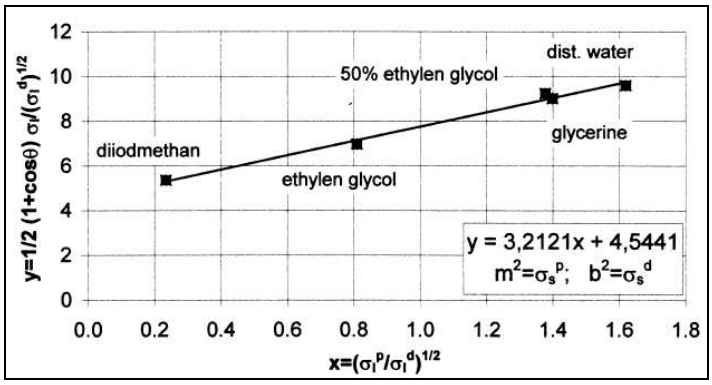


Figure II.15: Méthode d'évaluation de l'énergie de surface par Owens-Wendt [8].

Dans ce modèle, seuls deux liquides sont nécessaires pour obtenir l'énergie de surface et ses composantes, mais l'utilisation de trois solvants donne une meilleure précision.

- **L'approche de Van Oss (VO)**

Dans l'approche de Van Oss, l'énergie de surface se divise en trois contributions. La composante γ^{LW} de l'énergie de surface, très proche de σ_s^d, reflète les interactions interatomiques ou intermoléculaires entre des dipôles permanents, un dipôle permanent et un dipôle induit, ou un dipôle fluctuant et un dipôle induit localisé à la surface. La composante polaire σ_s^p est ici remplacée par une composante acido-basique γ^{ab}. Ce sont les paramètres de Lewis qui permettent alors de qualifier la polarité de la surface : le paramètre de Lewis γ^- (électron donneur ou basique) décrit la contribution des sites de surface du solide qui ont des électrons libres et qui peuvent les partager avec un substrat. A l'opposé, le paramètre γ^+ (électron accepteur ou acide) quantifie les sites actifs de la surface qui attirent les électrons. Selon ce second modèle, l'énergie interfaciale est calculée à l'aide d'une moyenne géométrique :

$$\gamma_L \frac{1+\cos\theta}{2} = \sqrt{\gamma_s^{LW}}\sqrt{\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+}\sqrt{\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^-}\sqrt{\gamma_L^+} \qquad \textbf{Eq. II.5}$$

Cette équation contient trois inconnues (γ_s^{LW} γ_s^+ γ_s^-), il est donc nécessaire d'utiliser trois liquides pour résoudre le système. En général, on considère deux solvants polaires et un solvant apolaire [11].

II.3-3.d. ***Protocole expérimental***

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées dans des conditions atmosphériques ambiantes grâce à un montage mis au point par le laboratoire de Génie des procédés plasmas et traitements de surface de l'ENSCP (EA 3492). Le montage comprend une lampe, un plan muni de microvis X, Y, Z, une caméra reliée à un ordinateur et à un écran de télévision.

Six substrats ont été analysés : trois références (Thermanox®, cpTi, Zr) et quatre substrats de composition $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ mais de microstructures différentes (alliage-mère polycristallin, ruban amorphe beta, ruban amorphe quasicristaux, tôle quasicrystalline) Chaque surface a été soigneusement préparée pour éviter au maximum les interférences liées aux polluants atmosphériques (voir polissage et lavage II.3-1). Les mesures ont été effectuées dans l'heure suivant le dernier lavage à l'eau distillée. Une goutte de 2 µL de solvant est déposée à la surface de l'échantillon. Une image de la goutte est capturée et l'angle de contact est évalué selon la méthode trigonométrique précédemment décrite. La mesure a été réitérée 15 fois afin de calculer une valeur moyenne et un écart type.

Pour évaluer l'énergie de surface ainsi que les composantes polaires, acido-basiques et dispersives de chaque échantillon à l'aide des méthodes d'Owens-Wendt (OW) et de Van Oss (VO), trois liquides différents ont été utilisés: l'eau distillée, le diiodométhane, et le formamide dont les composantes polaires, de Lewis et dispersives sont données dans le tableau II.1:

	Solvant	Eau	Diiodométhane	Formamide
Méthode Owens-Wendt	σ_l	72,1	50	58,2
	σ_l^p	52,2	2,6	39,4384
	σ_l^d	19,9	47,4	18,6624
Méthode Van-Oss [12]	γ	72,8	50,8	58,0
	γ^{LW}	21,8	50,8	39,0
	γ^{ab}	51,0	0	19,0
	γ^+	25,5	0	2,22
	γ^-	25,5	0	39,6

Tableau II.1 : Valeurs de constantes d'énergie de surface en $mJ.m^{-2}$ pour les trois solvants utilisés.

L'application des méthodes OW et VO pour l'ensemble des mesures effectuées a nécessité la mise en place de macros de calcul Excel dont les principes généraux sont explicités dans l'annexe A-3. Grâce à ce programme, il a été possible d'ajouter aux valeurs moyennes d'énergie les écarts-types associés et ainsi de mieux analyser la pertinence des différences trouvées entre les substrats.

II.3-4. Spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) a été utilisée dans le cadre de notre étude pour connaître les compositions chimiques des surfaces, notamment de la couche d'oxyde, ainsi que pour en évaluer l'épaisseur équivalente.

II.3-4.a. ***Principe de l'XPS***

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X spectroscopie appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ou XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur la détermination, à haute résolution, de l'énergie de liaison des électrons issus des niveaux de cœur, émis par effet photoélectrique sous irradiation par un rayonnement X. Ces énergies de liaison varient en fonction de l'environnement chimique des éléments photoionisés et de leur degré d'oxydation. La grande sensibilité de cette technique découle des faibles valeurs du libre parcours moyen inélastique des photoélectrons dans la matière (0,5 à 3,5 nm), ainsi, cette spectroscopie ne caractérise que les premières couches atomiques du matériau. Le libre parcours moyen définit la profondeur d'échappement des photoélectrons. Le principe de l'XPS est le suivant (Figure II.16) : sous l'effet d'une radiation incidente *hν* du domaine des rayons X, un atome est ionisé et émet un électron appelé photoélectron.

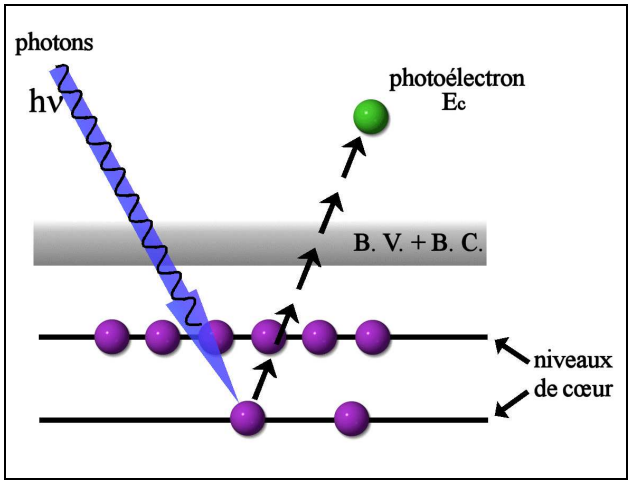


Figure II.16 : Schéma de principe de la photoémission. (B.V. = bande de valence, B.C. = bande de conduction).

Albert Einstein a montré que l'énergie E absorbée par un électron lui sera en partie cédée sous forme d'énergie cinétique E_c, à condition que E soit supérieure à une barrière Φ, énergie nécessaire pour que l'électron puisse s'échapper du métal (ou travail de sortie). Par la suite, on écrit : $\mathbf{E_c = E - \Phi}$ **Eq. II.6**

Dans l'effet photoélectrique, l'énergie provenant des photons s'exprime selon la relation bien connue : $E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda}$ **Eq. II.7**

avec h, c, ν et λ respectivement la constante de Planck, la vitesse de la lumière, la fréquence et la longueur d'onde de la radiation électromagnétique.

Dans l'effet photoélectrique atomique, la relation (II.6) précédente s'écrit généralement : $\mathbf{E_C = h\nu - E_B}$ **Eq. II.8**

L'énergie E_B impliquée représente l'énergie de liaison de l'électron sur l'orbitale (atomique ou de valence), définie par rapport au niveau du vide, ce dernier correspondant à l'énergie d'un électron libre situé à proximité de l'atome ionisé. Ainsi, tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à hν peut être extrait.

La relation générale (II.8) de l'effet photoélectrique permet de discerner aisément deux composantes principales d'un spectromètre : la source de photons qui provoquera l'excitation et l'analyseur qui permettra de séparer les photoélectrons émis en fonction de l'énergie cinétique. Connaissant hν, mesurant E_c, il est possible de calculer E_B. Un spectre de photoélectrons résulte donc de l'enregistrement de l'intensité du courant électronique, exprimé en coups par seconde, en fonction d'un potentiel traduit directement en termes d'énergies cinétique ou de liaison.

Cependant, pour convertir l'énergie cinétique en énergie de liaison, la relation (II.8) ne peut être directement appliquée car elle utilise le vide comme niveau de référence alors qu'elle s'applique à un atome ou molécule dans un espace donné. Tenant compte de cette précision, la relation (II.8) doit être réécrite comme suit :

$$\mathbf{h\nu = E_B^V + E_C} \qquad \textbf{Eq. II.9}$$

avec E_B^V l'énergie de liaison de l'orbitale par rapport au niveau du vide. Pour un échantillon métallique, il est d'usage d'utiliser le niveau de Fermi (E_F) comme référence. Pour un métal, E_F correspond au plus haut niveau électronique occupé (Fig. II-17). Dans ce cas, lorsque le solide est électriquement connecté au spectromètre pour maintenir constant son potentiel durant la photoémission, il y a ajustement entre son niveau de Fermi et celui du spectromètre.

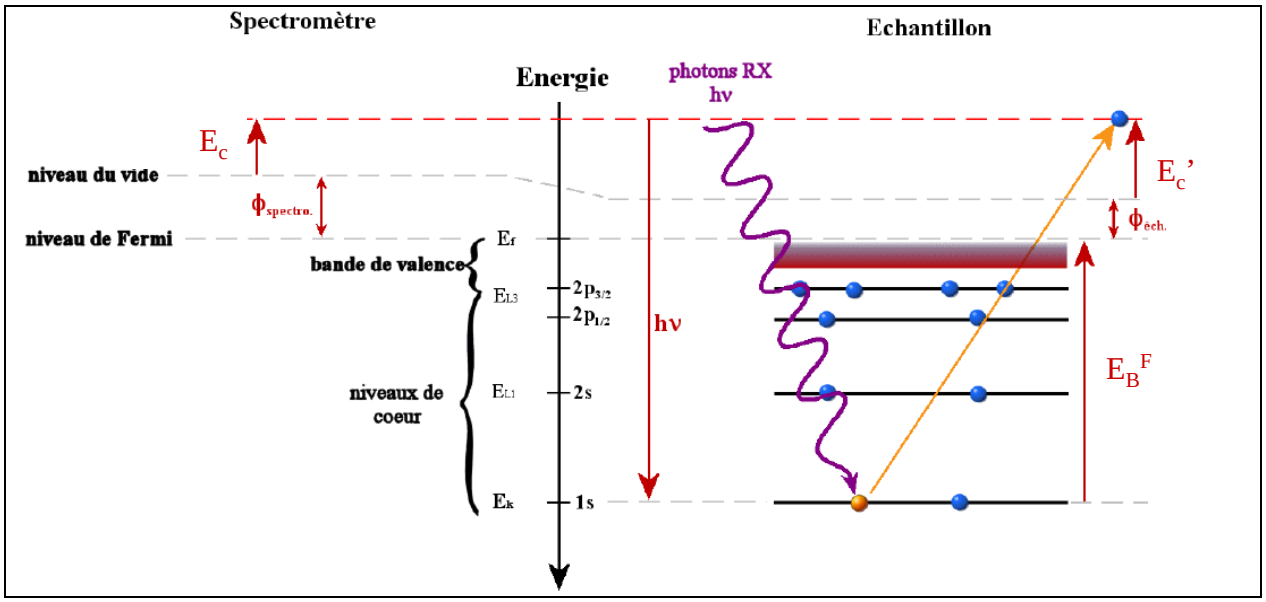


Figure II-17 : Principe de photoémission à l'origine de l'XPS : schéma des niveaux d'énergie dans l'échantillon et dans le spectromètre. L'échantillon, placé dans le spectromètre, voit son niveau de Fermi s'aligner avec le niveau de Fermi du spectromètre. E_B : énergie de liaison, E_C : énergie cinétique,

Pour un métal, la bande de valence, confondue avec la bande de conduction, se situe juste au-dessous du niveau de Fermi. Le travail de sortie Φ introduit dans l'équation (II.6) représente ici l'énergie séparant le niveau de Fermi (E_F) du niveau du vide. Ce travail de sortie est noté $\Phi_{éch}$ sur la figure II.17. De façon équivalente, on définit un travail de sortie du spectromètre $\Phi_{spectro}$ en général différent de celui de l'échantillon considéré $\Phi_{éch}$. Par conséquent, les niveaux de vide relatifs à l'échantillon et au spectromètre ne sont pas égaux : le photoélectron qui s'échappe de l'échantillon subira une différence de potentiel $\Delta\Phi = \Phi_{ech}-\Phi_{spectro}$, lorsqu'il entrera dans le spectromètre, qui s'ajoutera à son énergie cinétique initiale à la surface du solide. L'équation (II.9) devient alors :

$$\mathbf{h\nu = E_B^V + \Phi_{spectro} - \Phi_{ech} + E_C} \qquad \textbf{Eq. II.10}$$

En posant $E_B^F = E_B^V - \Phi_{éch}$, on obtient finalement :

$$\boxed{\mathbf{h\nu = E_B^F + \Phi_{spectro} + E_C}} \qquad \textbf{Eq. II.11}$$

Cette équation (Eq. II.11) est celle à utiliser sans ambiguïté pour déterminer l'énergie de liaison d'une orbitale relative au niveau de Fermi du solide considéré, à partir de l'énergie cinétique E_c mesurée. La valeur $\Phi_{spectro}$ doit être déterminée en utilisant des solides de référence.

Le spectre des énergies de liaisons des électrons de cœur est spécifique d'un atome ce qui permet son identification et son dosage dans un composé donné. Tous les atomes

possédant des niveaux de cœur (sauf H) sont détectables. **L'XPS est une méthode d'analyse élémentaire.**

Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen λ. Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée : λ, qui dépend de l'énergie cinétique de l'électron (Fig. II.18) et du matériau (composition, densité), est pour la plupart des éléments de l'ordre de 1 à 5 nm (monocouche = 0,3 nm).

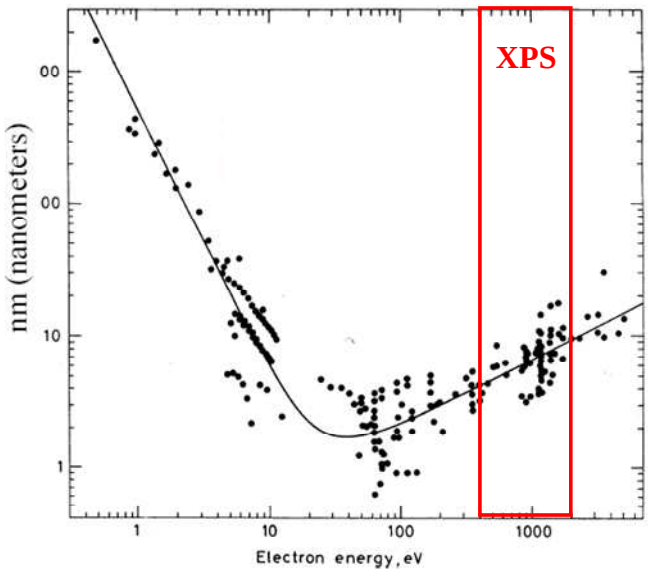


Figure II.18 : Evolution du libre parcours moyen de l'électron en fonction de son énergie cinétique (E_c)

De plus, le transfert des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle et l'on montre que 98 % du signal provient d'une profondeur inférieure à 3λsinθ avec θ l'angle d'incidence de l'analyseur (Fig. II.19). L'XPS est donc **une méthode d'analyse de surface** puisque la profondeur sondée par cette technique est de l'ordre de 3 à 10 nm.

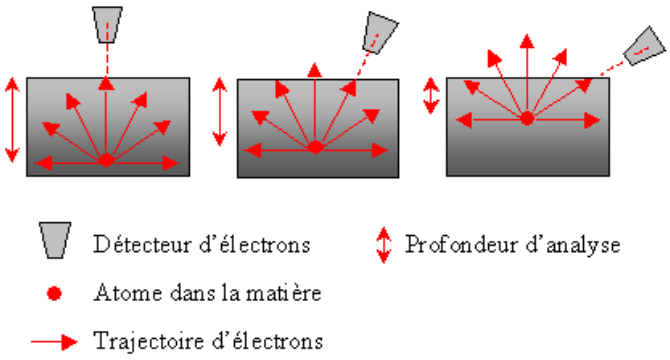


Figure II.19-a : Variation de la profondeur d'analyse en fonction de l'angle de détection: de gauche à droite : θ = 90°, 45° et 10°.

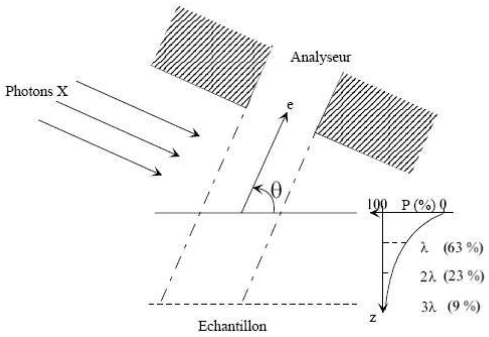


Figure II.19-b : Evolution du signal XPS en fonction de la profondeur et de l'angle d'incidence [13]

Enfin, compte tenu des faibles doses utilisées pour les photons incidents, les dégradations induites en surface des échantillons sont relativement limitées ce qui rend cette **méthode non ou très faiblement destructive**.

II.3-4.b. ***Appareillage XPS***

Pour réaliser l'analyse d'une surface par XPS, il est nécessaire de travailler sous ultravide (~ 10^{-9} - 10^{-10} mbar) afin d'éviter aux photoélectrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère résiduelle au cours de leur trajet jusqu'au détecteur.

Un spectromètre XPS est constitué de trois éléments (Fig. II.20) : une source de RX, un analyseur permettant la mesure de l'énergie cinétique des électrons et un système de détection et de comptage (associé à une informatique d'acquisition).

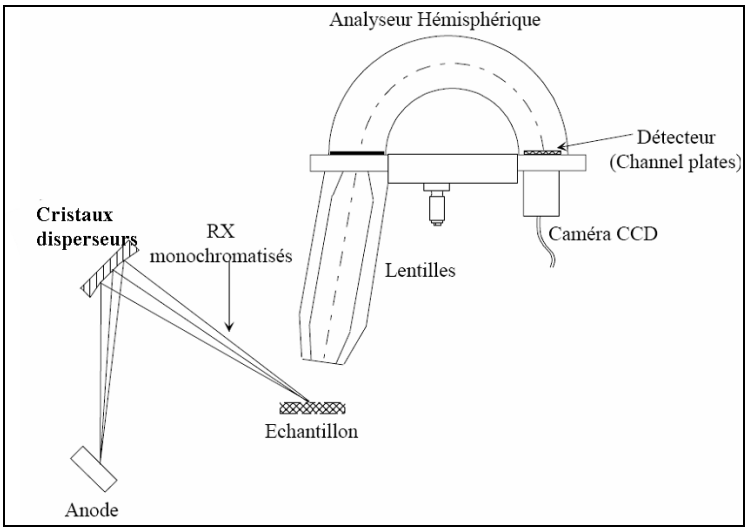


Figure II.20 : Schéma de principe d'un spectromètre de photoélectrons induits par RX.

La **source de RX** est constituée d'une anode dont la surface est recouverte de l'élément à partir duquel on souhaite obtenir la radiation X : il s'agit le plus souvent des raies Kα de l'aluminium ou du magnésium (respectivement à 1486,6 eV et 1253,6 eV). L'émission X est alors obtenue par irradiation de l'anode à l'aide d'un faisceau d'électrons de haute énergie émis par une source thermique chauffée électriquement (filament W ou LaB_6). Cette émission est constituée d'une raie principale accompagnée de raies satellites: l'utilisation d'un monochromateur (monocristal de quartz) permet d'éliminer ces raies satellites et de minimiser la largeur de la raie X principale (focalisation jusqu'à 150 μm). Les performances spectrales du spectromètre sont alors améliorées.

L'**analyseur** est une composante majeure du spectromètre. Il joue le rôle de filtre en séparant les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique. L'analyseur le plus répandu sur les spectromètres XPS est l'analyseur hémisphérique à énergie d'analyse constante (CAE). Les électrons entrant, d'énergie cinétique E_c, sortent après une déflection de 180° à cause d'une différence de potentiel de ΔV aux bornes de demi-sphères de l'analyseur (Fig. II.20).

Dans le mode CAE, les électrons sont accélérés ou retardés à une certaine énergie définie par l'utilisateur : cette énergie avec laquelle les électrons traversent l'analyseur est appelée énergie de passage (E_p). Cette dernière affecte la résolution de l'analyseur. Plus E_p est petite, meilleure est la résolution. Ce type d'analyseur, outre sa haute résolution en énergie, permet de conserver une transmission élevée.

Enfin, la détection des électrons est assurée par un multiplicateur d'électrons (de type Channeltron ou galette de micro-canaux appelée aussi Channel Plate) placé après la fente de sortie de l'analyseur.

Dans le cadre de notre travail, le spectromètre XPS utilisé est un spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation, muni d'un monochromateur Al Kα (hυ=1486,6 eV). La pression dans la chambre d'analyse est de 4.10^{-10} Torr.

Les surfaces ont été analysées avec des angles d'analyse des photoélectrons (angle d'émergence) de 90° et un spot de 500 µm environ. Pour chaque analyse, un spectre général a été enregistré à faible résolution (énergie passante E_p=100 eV), sur un domaine d'énergies comprises entre 20 et 1100 eV, afin d'identifier les éléments présents à la surface. L'acquisition des spectres haute résolution (E_p=20 eV) a été effectuée sur des régions plus restreintes en énergie correspondant aux électrons de cœur des éléments identifiés. Les régions considérées sont données dans le tableau II.2.

Niveaux de cœur	Gamme d'énergie (eV)
Ti 2p	455-465
Zr 3d	178-187
Ni 2p	850-890
C 1s	285-290
O 1s	530-535
N 1s	400-401

Tableau II.2 : Régions analysées pour les éléments chimiques considérés au cours de l'étude.

II.3-4.c. ***Structure d'un spectre XPS***

Le spectre XPS comporte, sur un bruit de fond dont l'amplitude varie selon l'énergie considérée, un certain nombre de structures principales, pics de photoémissions et des structures secondaires plus complexes à exploiter.

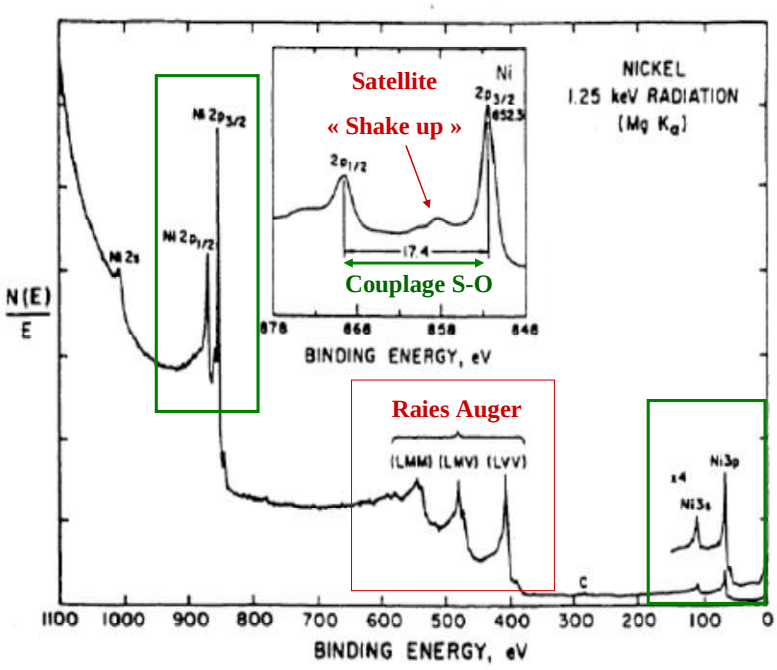


Figure II.21 : Exemple type d'un spectre XPS (cas Ni). Encadrés verts : structures principales. Encadrés rouges : structures secondaires.

- **Structures principales**

Les structures principales sont liées aux niveaux de cœur et de valence.

Les **niveaux de cœur** forment la partie essentielle d'un spectre XPS. Pour les systèmes atomiques multi-électroniques, la fonction d'onde orbitale d'un électron est définie par analogie avec l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes par trois nombres quantiques n, l, m auxquels on ajoute le terme de spin m_s. Lors de la photoionisation, la dégénérescence des orbitales p (l=1), d (l=2), f (l=3)… est partiellement levée par couplage à l'état final entre le spin de l'électron et le moment orbital. Ce couplage spin-orbite ($\vec{L}.\vec{S}$) amène à prendre en compte le moment cinétique total $\vec{J}$ tel que $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$, associé au nombre quantique J dont les valeurs sont comprises entre |L-S| et L+S, par pas d'unité. Ainsi, les électrons d'une orbitale p peuvent avoir une valeur J de 1/2 ou 3/2 (cas du Nickel, Fig. II.21), les électrons d'une orbitale d peuvent avoir une valeur J de 5/2 ou 3/2…L'intensité relative des composantes du doublet produits par le couplage spin-orbite dépend de la dégénérescence de l'état J, donnée par l'expression (2J+1). Ainsi, pour un électron d'une orbitale p, le rapport des intensités des pics 3/2 et 1/2 est 2. L'écart entre les composantes d'un doublet dépend de la force du couplage spin-orbite.

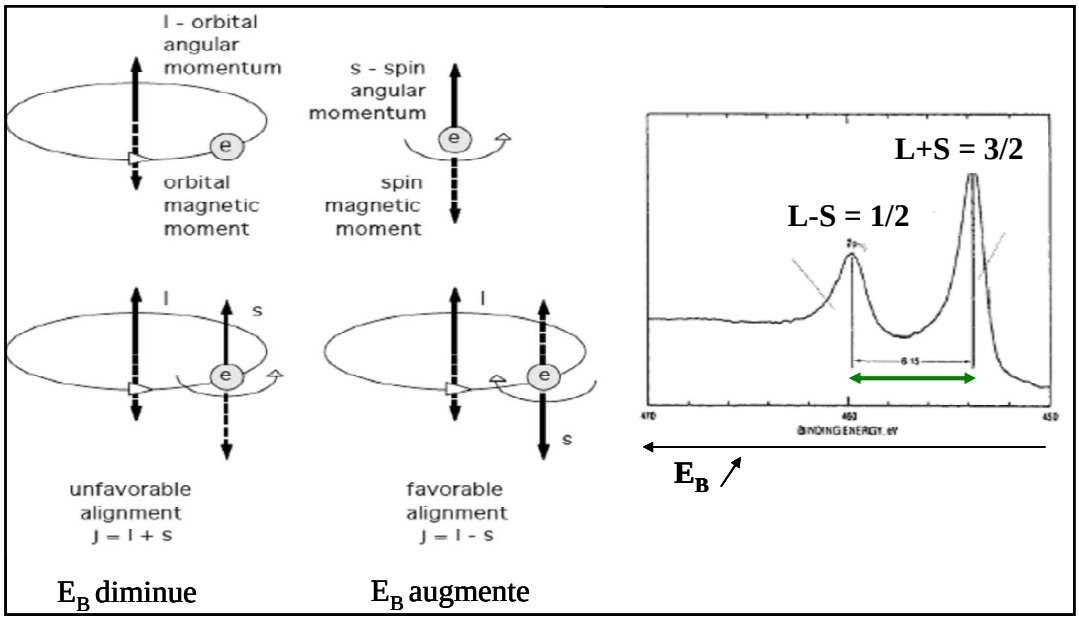


Figure II.22 : Principe du couplage Spin-Orbite et effet de la levée de dégénérescence.

Les **niveaux de valence** sont occupés dans un solide par les électrons de faible énergie (comprise entre 0 et 30 eV). Ces états donnent un spectre de niveaux discrets très proches que l'on représente par une densité d'états.

- **Structures secondaires**

D'autres phénomènes d'interaction rayonnement-matière interviennent lors de l'excitation par le rayonnement X et ajoutent au spectre une sur-structure ou structure secondaire.

Le phénomène le plus courant est la **désexcitation Auger** qui provoque l'apparition sur le spectre de raies dont l'énergie cinétique est indépendante du rayonnement incident. Ces pics sont référencés pour la plupart des éléments chimiques. Sans rentrer dans les détails du processus, la figure II.23 reprend le mécanisme à l'origine de ces pics supplémentaires. Lorsqu'un atome est dans un état excité (après photoémission), il peut retrouver son état fondamental suivant deux processus. Le processus radiatif, prépondérant pour les atomes lourds, conduit à l'émission d'un rayonnement X. Le processus dit non radiatif, prépondérant pour les atomes légers, met en jeu trois niveaux énergétiques et conduit à l'émission d'un électron Auger. L'énergie cinétique de cet électron, noté 2 sur la figure II.23, est directement fournie par la transition électronique de l'électron 1 vers une couche plus profonde, donc indépendante de la source d'excitation.

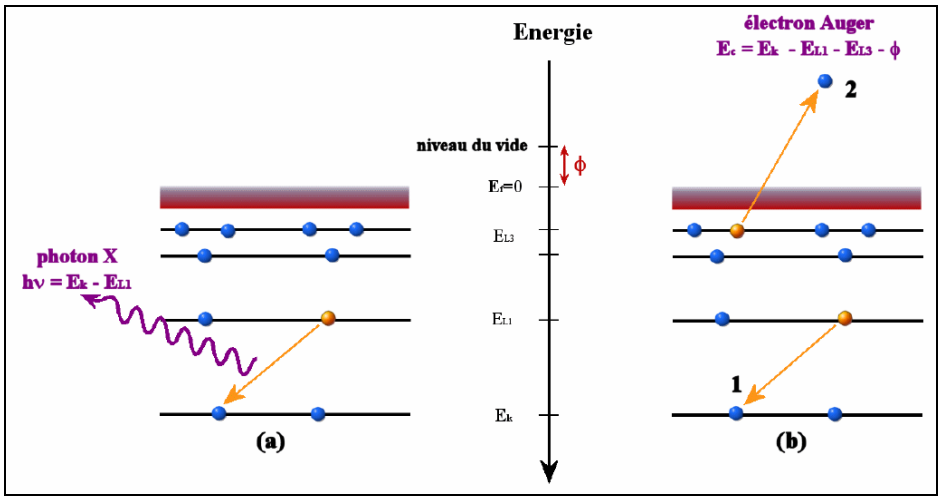


Figure II.23 : Principe de la relaxation. Le retour à l'état fondamental se fait par le passage de l'électron 1 d'une couche L à une couche K plus profonde, soit **(a)** avec émission d'un rayonnement X (processus radiatif) ; soit **(b)** par émission d'un électron Auger (2) (mode non radiatif).

Le second phénomène observé est lié aux écarts à la monochromaticité du rayonnement X. Cela peut créer des **satellites** facilement identifiables sur le spectre. Ils sont supprimés par une soustraction mathématique.

Il est aussi possible d'observer les **pertes inélastiques** dues aux chocs inélastiques que subissent les photoélectrons émis en traversant la matière. Ce phénomène qui s'accompagne de pertes d'énergie est source de satellites de type shake-off et shake-up (Fig. II.24-a).

Le dernier phénomène secondaire observable sur un spectre XPS est la **radiation de Bremmstrahlung** (ou rayonnement de freinage) qui est liée à l'émission d'un photon suite à l'accélération d'un électron au voisinage d'un noyau (Fig. II.24-b). Elle contribue au fond continu.

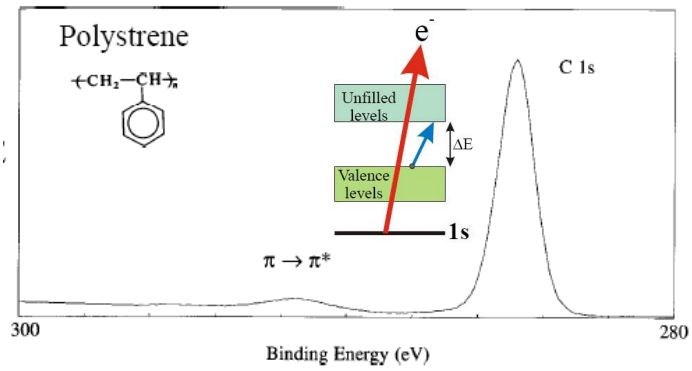


Figure II.24-a : Phénomène de "shake-up" qui se traduit par l'apparition d'un satellite aux énergies de liaison plus élevées.

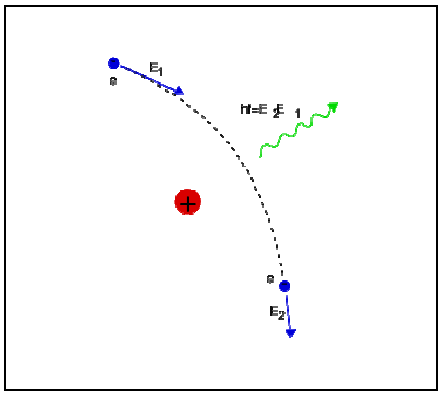


Figure II.24-b : Principe de la radiation de Bremmstrahlung.

II.3-4.d. ***Traitement d'un spectre XPS***

L'observation simple d'un spectre XPS ne donne que des informations globales et qualitatives. Pour obtenir des informations quantitatives précises sur les différents états chimiques d'un élément, son spectre global doit être décomposé en la somme de contributions élémentaires relatives à chaque état. Pour analyser les spectres XPS, il est nécessaire d'utiliser une méthode de décomposition cohérente avec les données physiques correspondant aux éléments et avec la technique expérimentale.

L'intensité des signaux XPS est mesurée par l'aire des pics. Les électrons ainsi comptabilisés comprennent les photoélectrons émis, ceux qui ont subi une perte d'énergie dues aux collisions inélastiques pendant leur trajet vers la surface (trainée inélastique) et ceux qui participent aux structures secondaires des spectres de photoélectrons. Le spectre est décomposé en une série de pics élémentaires de telle sorte que la somme des contributions reproduise les données expérimentales.

La première étape consiste à **soustraire le bruit de fond** pour éliminer les électrons "indésirables", non représentatifs des atomes émetteurs de l'espèce considérée, et ainsi obtenir l'aire "vraie" du spectre. La littérature mentionne plusieurs méthodes de retrait de bruit de fond. La plus réaliste d'un point de vue physique est celle développée par Tougaard en 1984 mais elle implique un temps d'acquisition très important et une correction de transmission de l'analyseur en fonction de l'énergie cinétique qui n'est pas toujours connue avec la précision désirée. Pour nos analyses, nous avons retenu la **méthode de Shirley** (1972) qui considère que le fond est en tout point uniquement dû à des électrons d'énergie cinétique plus élevée ayant subi des chocs inélastiques. Le fond continu à une énergie donnée est donc proportionnel à l'intensité intégrée de l'ensemble des photoélectrons situés aux énergies cinétiques supérieures à ce point.

La seconde étape correspond à la décomposition de principaux pics en contributions élémentaires dont les caractéristiques sont fixées par des données physiques liées au principe de photoémission. Parmi ces éléments, on peut noter :

- *la forme ou nature des fonctions mathématiques* : pour les pics métalliques, la fonction utilisée de type pseudo-Voigt est un mélange de gaussienne G et lorentzienne L dans des proportions propres à chaque élément chimique. Pour les pics d'oxyde métallique, la fonction la plus souvent utilisée est une Voigt pure (G/L = 50).

- *la position ou énergie de liaison E_B (eV) :* ce sont des données tabulées pour les éléments purs. L'alliage peut provoquer un léger décalage, mais la littérature permet de fixer une zone.

- *le couplage spin/orbite :* dans le cas des orbitales p et d, fréquemment utilisées pour les métaux de transition, le couplage spin/orbite donne lieu à un éclatement du

pic en un doublet. Le rapport des aires est fonction des nombres quantiques (J et J'). L'écart entre les deux pics ΔE_B est aussi une donnée accessible dans la littérature.

- *la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width Half Maximum)* : elle est fonction de l'étalement énergétique des photoélectrons issus d'une même orbitale, étalement lié aux interactions dans le matériau. La largeur d'un pic correspondant à l'état métallique est faible (~1-1,5 eV), contrairement à celles des états oxydés. La largeur est toujours considérée inférieure à 3 eV.

L'intensité I d'un pic photoélectrique (proportionnelle à l'aire sous le pic) permet de réaliser la **quantification d'un élément** ou d'une espèce chimique émettrice et de déterminer les stœchiométries avec une exactitude pouvant être meilleure que 5 %. Cette intensité, mesurée sur un spectre particulier après soustraction du bruit de fond, dépend de la concentration atomique de l'élément i considéré dans la couche homogène M par l'équation suivante :

$$I_i^M = k \times A(\beta) \times F \times T(E_c) \times \sigma_i \int D_i^M(z) \times \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^M \sin\beta}\right) dz \qquad \textbf{Eq. II.12}$$

Avec :

k	Constante caractéristique du spectromètre indépendant de l'élément considéré.
β	Angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés (angle d'émergence en degré).
$A(\beta)$	Aire de l'échantillon analysé : $A(\beta) = A'/\sin\beta$ avec A' l'aire analysée avec un angle d'émission des photoélectrons de 90° par rapport à la surface de l'échantillon (cm^2).
F	Flux de photons ($s^{-1}.cm^{-2}$)
$T(E_c)$	Facteur de transmission de l'analyseur qui dépend de l'énergie cinétique de l'élément considéré (valeur tabulée)
$D_i^M(z)$	Densité de l'élément i dans la matrice M à la profondeur z ($at.cm^{-3}$)
σ_i	Section efficace de photoionisation (cm^2) pour un élément i et un niveau de cœur donné (valeur tabulée)
z	Variable relative à la profondeur d'analyse (cm)
λ_i^M	Libre parcours moyen inélastique des photoélectrons de i dans la matrice M (cm)

II.3-4.e. ***Modèle de résolution d'un système par mesure XPS***

Pour analyser les contributions individuelles des différents éléments, les spectres obtenus ont été décomposés selon les hypothèses décrites précédemment à l'aide d'un logiciel commercial AVANTAGE de Thermo Electron. A partir de ces décompositions et de l'équation II.12 précédemment décrite, il est possible d'envisager plusieurs cas.

- **Cas d'un matériau homogène**

$D_i^M(z)$ est alors homogène dans toute l'épaisseur et celle-ci est infinie (par rapport au libre parcours moyen inélastique des électrons). L'équation II.12 peut s'intégrer de 0 à l'infini pour donner l'intensité de i émise par la matrice M :

$$I_i^{M,\infty} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_c) \times \sigma_i \times D_i^M(z) \times \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^M \sin\beta}\right) dz$$ **.Eq. II. 13**

soit en intégrant :

$$I_i^{M,\infty} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_c) \times \sigma_i \times D_i^M(z) \times \lambda_i^M \times \sin(\beta)$$ **Eq. II. 14**

- **Cas d'un matériau sous forme d'une couche d'épaisseur et de composition homogène**

$D_i^M(z)$ est alors homogène dans toute l'épaisseur d. L'équation II.12 peut s'intégrer de 0 à d pour donner l'intensité de i émise par la couche M d'épaisseur d :

$$I_i^{M,d} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_c) \times \sigma_i \times D_i^M(z) \times \int_0^{d} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^M \sin\beta}\right) dz$$ **Eq. II. 15**

soit en intégrant :

$$I_i^{M,d} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_c) \times \sigma_i \times D_i^M(z) \times \lambda_i^M \times \sin(\beta) \times \left(1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_i^M \sin(\beta)}\right)\right)$$ **Eq. II. 16**

- **<u>Cas d'un système comportant deux couches d'oxydes (oxyde 1 et oxyde 2) sur une matrice infinie M</u>**

Dans cet exemple, les trois composés considérés sont la matrice M constitué de l'élément i, la couche d'oxyde 1 d'épaisseur d_{Ox1} et la couche d'oxyde 2 d'épaisseur d_{Ox2}.

L'intensité de **i émise par la matrice M** est donnée par l'équation II.17 :

$$I_i^M = k.A(\beta).F.T(E_c).\sigma_i.D_i^M(z).\exp(\frac{-d_{Ox1}}{\lambda_i^{Ox1}\sin(\beta)}).\exp(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_i^{Ox2}\sin(\beta)}).\int_{d_{Ox1}+d_{Ox2}}^{\infty} \exp(\frac{-(z-(d_{Ox1}+d_{Ox2}))}{\lambda_i^M \sin\beta}).dz$$

Eq. II. 17

Soit en intégrant :

$$I_i^M = k.A(\beta).F.T(E_c).\sigma_i.D_i^M(z).\lambda_i^M.\exp(\frac{-d_{Ox1}}{\lambda_i^{Ox1}\sin(\beta)}).\exp(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_i^{Ox2}\sin(\beta)}).\sin(\beta)$$

Eq. II. 18

L'intensité de **i émise par l'oxyde 1** est donnée par l'équation Eq II. 19 :

$$I_i^{Ox1} = k.A(\beta).F.T(E_c).\sigma_i.D_i^{Ox1}(z).\exp(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_i^{Ox2}\sin(\beta)}).\int_{d_{Ox2}}^{d_{Ox1}+d_{Ox2}} \exp(\frac{-(z-d_{Ox2})}{\lambda_i^{Ox1}\sin\beta}).dz$$

Eq. II. 19

Soit en intégrant :

$$I_i^{Ox1} = k.A(\beta).F.T(E_c).\sigma_i.D_i^{Ox1}(z).\lambda_i^{Ox1}.\exp(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_i^{Ox2}\sin(\beta)}).(1-\exp(\frac{-d_{Ox1}}{\lambda_i^{Ox1}\sin(\beta)})).\sin(\beta)$$

Eq. II. 20

L'intensité de **i émise par l'oxyde 2** est donnée par l'équation Eq II. 21:

$$I_i^{Ox2} = k.A(\beta).F.T(E_c).\sigma_i.D_i^{Ox2}(z).\int_0^{d_{Ox2}} \exp(\frac{-z}{\lambda_i^{Ox2}\sin\beta}).dz$$

Eq II.21

Soit en intégrant :

$$I_i^{Ox2} = k.A(\beta).F.T(E_c).\sigma_i.D_i^{Ox2}(z).\lambda_i^{Ox2}.(1-\exp(\frac{-d_{Ox2}}{\lambda_i^{Ox2}\sin(\beta)}))\sin(\beta)$$

Eq. II. 22

Ainsi en effectuant le rapport des équations II.20 et II.18, **l'épaisseur équivalente de l'oxyde 1** est donnée par :

$$d_{Ox1} = \lambda_i^{Ox1}.\sin(\beta).\ln(1+\frac{D_i^M}{D_i^{Ox1}}.\frac{\lambda_i^M}{\lambda_i^{Ox1}}.\frac{I_i^{Ox1}}{I_i^M}) \qquad \textbf{Eq. II. 23}$$

Et de même en effectuant le rapport des équations II.22 et II.18, **l'épaisseur équivalente de l'oxyde 2** est donnée par :

$$d_{Ox2} = \lambda_i^{Ox2}.\sin(\beta).\ln(1+\frac{D_i^M}{D_i^{Ox2}}.\frac{\lambda_i^M}{\lambda_i^{Ox2}}.\frac{I_i^{Ox2}}{I_i^M}.\exp(\frac{-d_{Ox1}}{\lambda_i^{Ox1}.\sin(\beta)})) \qquad \textbf{Eq. II. 24}$$

Le calcul des libres parcours moyen des électrons λ_i^M a été effectué via un logiciel QUASES-IMFP-TPP2M, basé sur la formule de Tanuma, Powell and Penn [14]. Nous reviendrons plus en détail sur la résolution du système Ti-Zr-Ni et sur les variables utilisées dans le chapitre IV ainsi que dans l'annexe A.6.

II.3-5. Protocole d'adsorption de la fibronectine

Pour analyser la réactivité surfacique des matériaux élaborés, l'adsorption de différentes molécules d'origine biologique (acide aminé, protéine) a été caractérisée. Dans le cas de la fibronectine, l'adsorption a ensuite été étudiée par XPS.

II.3-5.a. ***Substrats et protéine***

Deux substrats ont été utilisés au cours des expériences d'adsorption : un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (amorphe + QC) et la référence cpTi (Grade 2, Goodfellow). Les matériaux se présentent sous la même forme qu'au cours des analyses de mouillabilité : ce sont des carrés de dimension 1x1 cm^2, d'épaisseur 0,5 cm pour le titane pur et environ 50 µm pour le ruban hypertrempé $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. La préparation des surfaces est identique à celle déjà décrite au paragraphe II.3-1 avec un polissage au papier SiC 4000. Après le lavage, les échantillons sont stérilisés dans un four à chaleur sèche à 180°C pendant 2 heures.

La fibronectine (Roche) est dissoute, en condition stérile, dans une solution tampon PBS (phosphate buffer solution) à pH = 7,4. La concentration de cette solution initiale est égale à 1 $mg.mL^{-1}$. Sept dilutions (1, 10, 20, 50, 100, 150, 200 $\mu g.mL^{-1}$) ont été utilisées pour

analyser l'adsorpion de la fibronectine sur les substrats métalliques, en plus de la solution test (PBS pur).

II.3-5.b. ***Protocole d'adsorption***

Une goutte de solution de fibronectine (100 µL) est déposée à la surface des échantillons. Après 45 minutes à 36,9°C (étuve), la goutte est aspirée et les substrats sont rincés avec une solution de PBS pur. Le rinçage est réitéré trois fois (3x10 min). Les échantillons sont ensuite séchés à l'air. L'analyse de l'adsorption est effectuée par XPS : les spectres haute résolution des éléments C, N et O (§ II.3-4.b) ont ensuite été traités selon la méthode précédemment décrite.

II. 4 Techniques de cultures cellulaires et d'analyse de la biocompatibilité de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$

Etudier la biocompatibilité d'un matériau nécessite la mise en œuvre de nombreuses techniques spécifiques à l'étude d'un milieu vivant. Il faut pouvoir caractériser l'activité cellulaire à chaque étape du développement, aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif. Cette dernière partie détaille les techniques utilisées dans le domaine biologique au cours de ce projet. Les cultures cellulaires et l'ensemble des études qui en découlent ont été effectués au laboratoire de Biologie Oro-faciale et Pathologie (Centre de Recherche des Cordeliers, INSERM - UMRS 872 - Equipe 5).

II.4-1. Modèle expérimental de cultures primaires d'ostéoblastes

La méthode utilisée est un modèle de culture primaire d'ostéoblastes isolés enzymatiquement à partir de calvaria d'embryons de rats [15]. Travailler à partir d'embryons permet d'éviter les inconvénients de la mise bas de la ratte (cannibalisme maternel…) et de prélever les échantillons en milieu stérile.

La calvaria ou voûte crânienne est constituée de 7 os plats (3 impairs et 2 pairs). Chez le nourrisson, l'union incomplète des os constitue les fontanelles. Chez l'adulte, l'ossification de ces fontanelles crée les sutures. L'ossification de la voûte crânienne est un processus d'ossification membranaire comme le corps de la mandibule, le maxillaire ou le palais. Le tissu osseux se forme directement à partir de cellules mésenchymateuses ostéoprogénitrices, sans passage cartilagineux intermédiaire, à partir d'une matrice extracellulaire sécrétée par les ostéoblastes.

II.4-1.a. ***Dissection et isolement des cellules***

Des rattes Sprague Dawley sont sacrifiées au 21ème jour de gestation par dislocation cervicale. Les embryons sont prélevés de façon aseptique et plongés dans du tampon phosphate froid (PBS 1X) stérile. Le tout est recueilli sur de la glace. Ensuite, les embryons sont décapités et les têtes sont mises dans du PBS 1X. Après élimination du plan cutané, une première incision est pratiquée en arrière de la suture fronto-nasale, une deuxième en avant de la suture occipitale puis 2 dernières parallèle à la suture sagittale (Fig. II.25), afin de récupérer les os frontaux et pariétaux. La calvaria des embryons est extraite et récupérée dans une boîte contenant du PBS 1X.

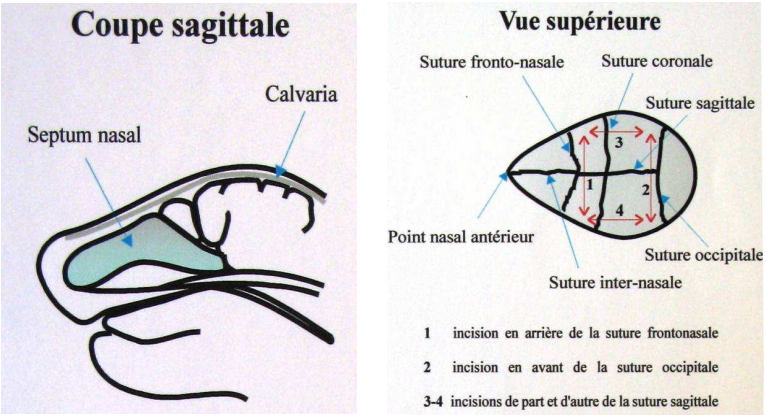


Figure II.25 : Protocole expérimental des cultures primaires d'ostéoblastes [15].

Les calvaria sont ensuite coupées en morceaux sous hotte puis incubées dans l'étuve, pendant 2h à 37°C dans une solution de collagénase à 0.25% et de PBS (1X). Après deux heures, afin de compléter l'action enzymatique, une dissociation mécanique des cellules de leur matrice est effectuée avec une pipette à long col pendant 10 min. La suspension est ensuite filtrée sur tamis cellulaire (70 µm) pour éliminer les fragments tissulaires. Les enzymes sont neutralisées par l'addition de sérum de veau fœtal (SVF) présent dans le milieu de culture ostéogénique. La suspension est ensuite centrifugée à 2000 tr/min pendant 6 min. Le surnageant est éliminé, puis le culot est re-suspendu dans du milieu. On effectue 3 fois cette manipulation pour éliminer toute trace de collagénase. A chaque cycle, les cellules sont comptées à l'aide d'une lame de comptage spéciale, la cellule de Malassez.

A ce stade, la solution contient plusieurs types cellulaires : des cellules ostéogéniques, des cellules sanguines, des fibroblastes, des cellules nerveuses etc. L'objectif final est l'obtention d'un seul type cellulaire : les cellules ostéoblastiques. L'observateur doit donc les reconnaître par leur morphologie. Le comptage cellulaire est effectué 2 ou 3 fois après chaque centrifugation par deux personnes différentes pour diminuer les sources d'erreurs.

II.4-1.b. ***Numération cellulaire***

La numération cellulaire est la détermination du nombre de cellules contenues dans un volume précis de milieu liquide. On exprime le résultat de la numération en concentration cellulaire, c'est-à-dire en nombre de cellules par litre. La numération cellulaire est réalisée directement par comptage au microscope inversé à contraste de phase. La cellule de Malassez possède un quadrillage spécifique comportant 100 rectangles (Fig. II.26) :

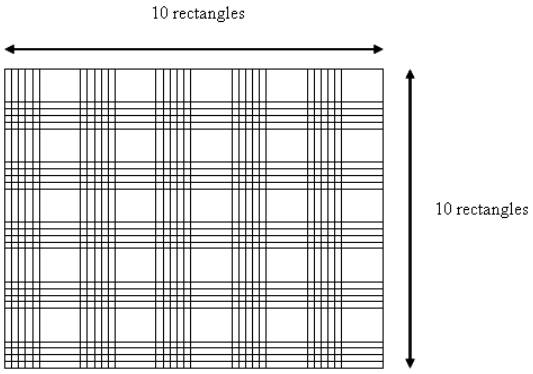


Figure II.26 : Cellule de Malassez.

→ Le volume correspondant au quadrillage total est égal à **1 mm^3 = 10^{-6} dm^3**

→ Chaque rectangle correspond à un volume 100 fois plus faible, soit **0,01 mm^3 = 10^{-8} dm^3**

En posant, n le nombre de cellules comptées, V le volume de comptage, f le facteur de dilution et N le nombre de cellules par litre, on peut ainsi calculer la concentration cellulaire de la suspension de cellules étudiée. Si on a n cellules dans V litres, alors on a N cellules dans un litre : $N \times V = n \times 1 \rightarrow N = n / V$. Si la solution avait été diluée : $N = (n / V) \times f$.

En ne sélectionnant que les cellules d'aspect ostéoblastique (cellules arrondies, de petite taille), on en déduit donc la concentration finale.

II.4-1.c. ***Mise en culture***

Après les comptages, les cellules sont ensemencées en monocouche selon une densité de 2×10^5 cellules.mL^{-1} dans des boîtes de pétri de 10 mL et cultivées à 37°C en atmosphère humide à 5% de CO_2.

Le milieu de culture utilisé est un milieu ostéogénique composé de DMEM (invitrogen®) et supplémenté de 10% de sérum de veau fœtal SVF (invitrogen®), de β glycérophosphate (10mM, Sigma®), d'acide ascorbique (50 µg/mL), de Penicillin-Streptomycin (50 UI/mL, Gibco®). Le milieu de culture est retiré au bout de 4 heures (temps nécessaire pour l'adhésion cellulaire), et trois lavages au PBS (1X) sont effectués. En suspension, on aura les cellules non adhérentes (cellules sanguines, etc..) et les cellules mortes. Les lavages successifs permettent de conserver les cellules ostéogéniques. Le milieu complet sera ensuite changé toutes les 48 heures.

A confluence (après environ 3 jours), un premier passage est réalisé sur les boîtes de cultures à l'aide de Trypsin-EDTA (Gibco-BRL®). Le milieu est alors aspiré et un lavage du puits est effectué avec une solution de PBS 1X. Après l'ajout d'1 mL de solution de Trypsine, les puits sont placés à l'étuve pendant 10 min. Quand tout le tapis cellulaire est bien décollé, on ajoute 9 mL de milieu complet pour arrêter l'action de l'enzyme. Après centrifugation (2000 tr/min, 6 min), le culot cellulaire est récupéré dans 10 mL de milieu.

II.4-1.d. ***Ensemencement des matériaux***

Les matériaux utilisés sont toujours préparés avant tout contact avec les cellules :

1ère étape : pour les carrés 1x1 cm^2 d'alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et de cpTi : après polissage manuelle au papier abrasif de grain P1000, les échantillons sont baignés tout d'abord dans de l'acétone pur, puis de l'éthanol absolu, suivi par de l'éthanol à 50% et enfin rincés à l'eau distillée. Les échantillons sont ensuite séchés par un flux d'azote.

2ème étape : stérilisation des échantillons dans une chaleur sèche (180°C) pendant 2H.

La méthode d'ensemencement dépend des études souhaitées et des matériaux utilisés : soit dépôt d'une goutte (100 µL) de suspension cellulaire au centre d'un carré d'alliages ou de référence (cpTi, lamelles Thermanox®), soit ajout de 20 mg de matériaux directement dans le puits contenant le milieu cellulaire (cas des poudres de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$).

Dans tous les cas, les cellules issues du premier passage P1 sont d'abord comptées selon le test Malassez et ensemencées à une densité de $1,5.10^5$ cellules.mL^{-1}. Le milieu complet est ensuite changé toutes les 48h.

II.4-2. Suivi qualitatif des cultures cellulaires

II.4-3.a. ***Microscopie optique à contraste de phase***

Les objets microscopiques biologiques (cellules, coupes minces de tissus) sont très souvent peu colorés (pas d'absorption différentielle des différentes radiations de la lumière blanche polychromatique) et très minces, quelques dizaines de micromètres. Ils ne présentent donc entre eux ou avec leur environnement que de très petites différences d'indice de réfraction (absence de contraste). L'intensité du flux lumineux incident traversant l'objet n'est alors pas modifiée de façon significative pour permettre d'observer ces structures en microscopie optique à fond claire. Une première solution à ce problème consiste à colorer ces objets ce qui les transforme en objets d'absorption. Mais la coloration a pour premier inconvénient de fixer et de tuer les cellules.

D'après la théorie d'ABBE, l'image issue d'un objet microscopique transparent est formée de la juxtaposition de deux images différentes. La première directe issue des parties uniformes de l'objet et la seconde produite par la diffraction due aux irrégularités de l'objet. En 1930, Fritz Zernike a donc eu l'idée de produire artificiellement un décalage de phase entre les rayons lumineux issus d'objets transparents. Le principe est basé sur le fait que les structures biologiques sont transparentes, mais qu'elles ont un indice de réfraction différent. Les rayons lumineux vont donc subir des déviations en passant d'un milieu à un autre, cela se traduit par un déphasage entre les rayons. En supprimant les rayons lumineux en fonction de leur déphasage, on obtient une image en niveau de gris qui visualise tous les changements de milieu à l'intérieur de l'objet observé. En pratique, on supprime ces rayons déphasés en plaçant des diaphragmes qui bloquent la lumière dans l'axe de l'objectif, mais laissent passer ceux de la périphérie. Le microscope à contraste de phase permet l'obtention d'une image d'amplitude à partir d'un objet de phase. Cette technique, avec laquelle on observe les cellules sans préparation ni coloration, directement dans leur milieu d'origine, est donc l'une des rares qui offre la possibilité d'observer des cellules vivantes.

Les observations ont été effectuées sur un microscope à contraste de phase Leica muni d'un dispositif à épifluoresence de type Wild MPS 52 et couplé à un appareil photo numérique.

II.4-3.b. ***Microscopies électroniques***

- **Préparation des échantillons**

Par nature, les échantillons biologiques contiennent de l'eau et sont plus ou moins mous. Avant observation des cellules ostéoblastiques au microscope électronique à balayage (MEB)

ou en transmission (MET), une préparation attentive est nécessaire pour les déshydrater sans détruire la paroi cellulaire.

La première étape ou **fixation** est commune aux deux microscopies. Après trois lavages des lamelles témoins Thermanox® ou des échantillons base Ti avec du milieu de culture DMEM sans sérum (ou une solution de PBS 1X), les cultures sont incubées pendant une heure dans du fixateur Karnovsky (4% de paraformaldéhyde, 1% de glutaraldéhyde). Elles sont ensuite lavées avec du tampon cacodylate 0,1M (pH 7,4) et conservées dans ce tampon à 4°C. Les autres étapes sont spécifiques à chaque type de microscopie. Nous allons donc les détailler séparément.

Préparation des échantillons pour une observation au MEB :

Après la fixation vient l'étape de **déshydratation** dont le but est de fixer les cellules dans leur morphologie d'origine. Tous les substrats sont passés dans des bains successifs d'alcool de concentration croissante : 30°, 50°, 70°, 80°, 90°, 95° et deux fois 100°, pendant 5 à 10 minutes dans chacun des bains. Les échantillons sont ensuite passés dans des bains d'alcool absolu – acétate d'amyle à 30%, 50%, 70%, 80%, 90% et 100% en acétate d'amyle (ou acétone), ce dernier bain servant de bain de conservation avant la réalisation du point critique.

L'étude du **point critique** correspond à la substitution de l'acétate d'amyle par du dioxyde de carbone liquide, et permet le séchage des préparations, qui sont ensuite conservées à l'abri de l'humidité, jusqu'à ce que la métallisation soit réalisée.

La dernière étape, la **métallisation**, va permettre la réflexion des électrons et la formation de l'image lors de l'observation au microscope électronique à balayage. Sur chacune des préparations est déposée une fine pellicule d'or d'environ 100 Å d'épaisseur. Pour cela, les échantillons sont d'abord collés avec de la laque d'argent sur des supports en cuivre de 12 mm de diamètre, puis placés dans une enceinte où un vide inférieur à 0,1 Torr est d'abord réalisé. La métallisation s'effectue pendant 5 min sous une pression d'argon grâce à une différence de potentiel de 1,2 kV et une intensité de 40 mA.

Préparation des échantillons pour une observation au MET :

Après l'étape de fixation, les cellules sont enrobées dans de l'Epon Araldite (incubation 60°C, 24h). Des sections très fines (80 nm) sont ensuite découpées à l'aide d'un ultramicrotome (LKB Ultrotome III) à couteau diamant puis placées dans une solution d'acétate d'uranyle (5%) pendant 4 min puis de citrate de plomb pendant 2 min. Cette étape a pour objectif de "marquer" avec des métaux lourds les cellules pour les rendre sensibles aux électrons.

- **Rappel sur les microscopies électroniques appliquées à la biologie cellulaire**

MEB et MET sont basées sur l'interaction entre un rayonnement électronique incident et un échantillon, constitué dans le cas présent à la fois d'un matériau métallique et de cellules ostéoblastiques.

Cas du MEB :

Tout d'abord rappelons brièvement le principe général du microscope électronique à balayage. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques (accélérés à une tension de 10 à 20 kV). Les électrons secondaires (électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie initiale, suite à une succession de chocs) et rétrodiffusés (électrons incidents diffusés sans perte d'énergie) sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface. La résolution de l'image dépend de la tension d'accélération, due courant de sonde et de la distance de travail.

Dans le cas de l'observation des cultures cellulaires, le MEB est essentiellement utilisé en mode **électrons secondaires**, au cours duquel un détecteur d'électrons transcrit le flux d'électrons en une luminosité sur un écran de type télévision. En faisant bouger le faisceau (spot) sur la surface par un mouvement de balayage, on relève des variations de contraste qui donnent une image de la surface avec un effet de relief. Les couleurs des images obtenues (noir et blanc) sont une reconstruction par un système électronique et n'a rien à voir avec la couleur de l'objet. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface ; plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de **contraste topographique** (une pente apparaît plus "lumineuse" qu'un plat). Cet effet est renforcé par le fait que le détecteur est situé sur le côté ; les électrons provenant des faces situées "dos" au détecteur sont réfléchis par la surface et arrivent donc en plus petite quantité au détecteur, créant un effet d'ombre.

Pour obtenir une information chimique de cette surface et observer par exemple le lien entre la composition de l'échantillon et la présence ou non des cellules, une image en électrons rétrodiffusés peut être faite en complément. Les **électrons rétrodiffusés** proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés, et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent, dépend de la nature chimique des couches

traversées ; le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un **contraste chimique**, les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissant en plus sombre. Le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc "plate" si la topographie de surface n'est pas importante.

Le MEB utilisé au Laboratoire de Métallurgie Structurale est un Hitachi S2500, celui du Laboratoire de Biologie du Développement (Université Paris 7) un JEOL JSM-35. Les deux ont un filament de tungstène et sont utilisés sous une tension d'accélération de 15 kV.

Cas du MET :

Le principe général du MET a déjà été explicité dans le cas de l'étude structurale des matériaux. A la différence des substrats métalliques, les cellules ne peuvent être décrites par des notions d'ordre cristallographique. L'observation des organismes biologiques au MET ressemble, dans son principe, à la microscopie optique en lumière directe. Le faisceau d'électron émis par un canon à électrons est focalisé sur la préparation à l'aide de lentilles électromagnétiques et la traverse. Les électrons sont plus ou moins absorbés (la préparation est dite plus ou moins dense aux électrons), l'image se forme derrière la préparation sur un écran fluorescent similaire à ceux qui équipent les téléviseurs noir et blanc. Hormis le fait que les absorbeurs d'électrons sont les métaux lourds qui ont été déposés sur la culture cellulaire après sa fixation, les mêmes techniques de révélation que pour la microscopie en lumière directe peuvent être utilisées. Mais le grandissement est beaucoup plus fort qu'en microscopie optique.

Le MET utilisé au Laboratoire de Biologie Oro-faciale et Pathologie est un Philips CM 12, muni d'un filament LaB_6. La tension d'accélération appliquée est de 80 kV.

II.4-3.c. ***Techniques Immunohistochimiques***

Le protocole global de préparation des échantillons est le même quelle que soit la protéine testée [16,17]. Seuls les temps d'incubation et les concentrations en anticorps sont à adapter.

1ère étape : arrêt de la culture.

Le milieu de culture est éliminé et les cellules sont lavées trois fois avec du PBS 1M, puis fixées pendant 20 min avec du paraformaldéhyde 4% en solution dans PBS et enfin de nouveau rincées avec du PBS.

2ème étape : réaction immunologique.

Les cellules sont d'abord traitées pendant 30 min avec du triton 0,1% pour perméabiliser les membranes cellulaires, puis lavées trois fois avec du PBS (3X5 min sous agitation). La molécule sensible à la protéine étudiée est ensuite déposée à la bonne dilution sur les échantillons et incuber pendant 1H à 37°C en atmosphère humide. Les cellules sont ensuite de nouveau lavées avec du PBS (3X5 min sous agitation) et les échantillons sont montés sur des lames de verre avec une goutte d'aquamount®.

Dans le cas du marquage de l'**actine**, la molécule utilisée est la phalloïdine (Sigma, Phalloïdin-TRITC P1951) [16]. 200 µL d'une solution à 1/50 sont déposés à la surface des échantillons (cpTi, Thermanox®, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ alliage mère, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe beta et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe quasicristaux). Cette toxine, isolée d'un champignon vénéneux (*Amamita Phalloides*), stabilise les filaments d'actine. Un marquage fluorescent de la phalloïdine au TRITC (fluorochrome rouge) permet de visualiser les filaments d'actine.

Dans le cas du marquage de la **vinculine**, l'anticorps utilisé est l'anti-vinculine directement marqué par un agent fluorescent (Sigma®) [17]. 100 µL d'une solution 1/50 sont déposés à la surface des échantillons (cpTi, Thermanox®, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ alliage mère, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe beta et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe quasicristaux).

3ème étape : observation au microscope à fluorescence.

La microscopie à fluorescence exploite la capacité qu'ont certaines molécules à émettre de la lumière quand on les éclaire avec une lumière de longueur d'onde supérieure. Ceci permet de visualiser les structures spécifiques dans des tissus. Dans son principe, la lumière émise par une source de lumière blanche est filtrée pour isoler la longueur d'onde qui va exciter la préparation puis focalisée sur la zone d'observation par l'objectif. La lumière émise est captée par l'objectif, filtrée pour isoler les longueurs d'ondes parasites qui pourraient brouiller le signal (comme la longueur d'onde d'excitation par exemple) puis observée. L'image obtenue est l'inverse de celle obtenue en lumière directe, les objets observés se détachent en lumineux sur le fond sombre, le contraste final étant alors beaucoup plus élevé.

Pour observer les deux protéines, les filtres utilisés sont la fluorescéine pour la vinculine et la rhodamine pour l'actine. Le microscope Leica est muni d'une lampe de mercure (UV) et d'une caméra digitale DP 70, obj 20.

II.4-3. Mesure de l'activité cellulaire :dosage de la phosphatase alcaline (ALP)

Le dosage biochimique de la phosphatase alcaline implique plusieurs étapes que nous allons détailler.

1ère étape : extraction des tapis cellulaire.

Les puits sont rincés 3 fois avec du PBS 1M puis 3 fois avec une solution saline de carbonate-bicarbonate de sodium ($NaH\text{-}CO_3/Na_2CO_3$ 0,1M pH 10,2) et enfin congelés à sec à -80°C. Ensuite, au moment du dosage, les cellules sont décongelées, incubées dans un tampon d'extraction (0,1M de carbonate-bicarbonate de sodium, pH 10,2, 1mM $MgCl_2$, 0,2% Nonidet NP40) pendant 10 min et détachées de leur substrat. La suspension cellulaire obtenue est passée aux ultra-sons (3X20s), afin de détruire les membranes et libérer les protéines membranaires et cytoplasmiques.

2ème étape : dosage de la concentration totale en protéines.

Le dosage des protéines est réalisé avec le kit Pierce BCA (Pierce Chemicals) [18]. Cette méthode utilise une solution d'acide bicinchoninique (BCA) et de sulfates de cuivre $CuSO_4$. Les ions Cu^{2+} sont réduits par les protéines de la suspension cellulaires en Cu^{+} qui forment un complexe avec le BCA. La coloration pourpre de celui-ci, directement proportionnelle à la concentration en protéines dans l'échantillon, est lue à 562 nm en spectrophotométrie (Beckman 25). Les mesures sont étalonnées grâce à une gamme étalon de l'albumine de sérum bovin (BSA) et exprimées en microgramme de protéines par puits.

A partir de chaque puits, on réalise trois tubes avec, pour chacun, 30 µL d'échantillon à doser dans 20 µL de solution d'extraction ($NaH\text{-}CO_3/Na_2CO_3$ 0,1M pH 10,2). Après l'ajout de 1 mL de réactif (solution de BCA + $CuSO_4$) et une incubation de 30 min à 37°C, la réaction est arrêtée à l'eau froide. La concentration de protéines est évaluée par la mesure de l'absorbance à 562 nm (Beckman 25).

3ème étape : dosage de la concentration de phosphatase alcaline.

Le dosage de la phosphatase alcaline est réalisé à l'aide d'un kit Sigma [19]. Cette méthode, basée sur une réaction enzymatique, fait intervenir un substrat connu, le p-Nitrophényl phosphate (PNPP) qui se transforme en p-Nitrophénol (PNP) avec la protéine. Le produit de la réaction de couleur jaune est dosé à 410 nm. Son intensité est proportionnelle à la quantité d'ALP.

Pour cela, les extraits cellulaires sont centrifugés à 4°C pendant 10 min à 4000 g et le surnageant sera utilisé pour l'analyse enzymatique. Les échantillons sont incubés pendant 15 min à 37°C en présence de 1 mL de substrat (0,5 mL de PNPP 0,4% + 0,5 mL de tampon 2-

amino-2-méthyl-1-propanol 1,5 mol.L^{-1} pH 1,3). Après incubation, la réaction est arrêtée par ajout de 10 mL de NaOH (0,05 M). Le dosage est effectué par mesure de l'absorbance à 410 nm. Les mesures d'absorbance aux différents jours de culture sont rapportées à la quantité d'enzyme dans l'échantillon (U.I./puits) grâce à une gamme étalon faite à l'aide de différentes dilutions du produit de la réaction (PNP).

L'activité spécifique de l'ALP (U.I./mg de protéine) est calculée par le rapport de l'activité enzymatique (U.I./puits) par le taux de protéine dans l'échantillon (mg de protéine/puits).

Références du Chapitre II.

[1]: M. Larnicol, Etude d'alliages à mémoire de forme nickel-titane. Corrélations entre les procédés d'élaboration, les propriétés et les micostructures. Thèse, Université Paris XI Orsay, 1998.

[2]: P. Ochin, A. Dezellus, P. Plaindoux, F. Dalle, C. Elgoyhen, P. Vermaut, R. Portier, Rapid solidification techniques applied to the preparation of shape memory alloys: preparation of thin strips by the twin roll casting technique, Proc. of Int. Meeting "New Materials and New Technologies in New Millenium", Crimea, Ukraine, **2000**.

[3]: F. Dalle, Etude de l'alliage à mémoire de forme nickel-titane-hafnium à hautes températures de transformation. Elaborations conventionnelle et non conventionnelle, mise en forme, caractérisation et évaluation. Thèse, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 2001.

[4]: F. Dalle, G. Despert, Ph. Vermaut, R. Portier, A. Dezellus, P. Plaindoux, P. Ochin, *Mat. Sci. Eng. A 346* **(2003)**, 320-327.

[5]:Y. V. Murty, R. P. I. Adler, High-speed casting of metallic foils by the double-roller quenching technique, *J. Mat. Sci. 17* **(1982)**, 1945-1954.

[6]: M. L. Zani, La mesure de rugosité ? Quelques normes…et plusieurs dizaines de paramètres, *Mesure 758* **(2003)**, 59-63.

[7]: Explanation of Surface Characteristics Standards, Tokyo Seimitsu, Format pdf. Disponible sur: www.accretechusa.com/measuring/pdf/sfcm14d.pdf.

[8]: E. Lugscheider, K. Bobzin, M. Möller, The effect of PVD layer constitution on surface free energy, *Thin Solid Films 355-356* **(1999)**, 367-373.

[9]: Fiche technique Angle de contact, Biophy Research. Format pdf. Disponible sur: www.biophyresearch.com/pdf/angle.pdf.

[10]: A. Feng, B. J. McCoy, Z. A. Munir, D. Cagliostro, Wettability of transition metal oxide surfaces, *Mat. Sci. Eng. A242* **(1998)**, 50-56.

[11]: K. C. Baker, M. A. Anderson, S. A. Oehlke, A. I. Astashkina, D. C. Haikio, J. Drelich, S. W. Donahue, Growth, characterization and biocompatibility of bone-like calcium phosphate layers biomimetically deposited on metallic substrata, *Mat. Sci. Eng. C 26* **(2006)**, 1351-1360.

[12]: R. J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, *J. Adhesion Sci. Technol. 6* **(1992)**, 1269-1302.

[13]: Fiche technique ESCA, Biophy Research. Format pdf. Disponible sur: www.biophyresearch.com/pdf/esca.pdf.

[14]: S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range, *Surf. Interf. Anal. 21* **(1993)**, 165-176.

[15]: J. R. Nefussi, M. L. Boy-Lefevre, H. Boulekbache, N. Forest, Matrix mineralization *in vitro* formed by osteoblasts isolated by collagenase digestion. *Differenciation 29* **(1985)**, 160-168.

[16]: Sigma – Product Information – Phalloidin and Phalloidin conjugates - Instructions for use of products P2141, P8543, P5282 and P1951. Revised 11/03/2000.

[17]: Sigma – Product Information – Anti-Vinculin antibody produced in rabbit - Instructions for use of products V4139. Revised 06/07.

[18]: Pierce – Product Information – BCA^{TM} Protein Assay Kit - Instructions for use of products 23225 and 23227. Revised 10/03.

[19]: Sigma – Product Information – p-nitrophenyl phosphate(pNPP) tablets- Instructions for use of products N2765. Revised 09/98.

CHAPITRE III

Analyse des conditions d'élaboration d'alliages Ti-Zr-Ni hypertrempés.

L'hypertrempe sur roue est une technique de solidification rapide impliquant de nombreux paramètres. A travers ce chapitre, nous nous proposons d'analyser l'effet de quatre d'entre eux sur la microstructure finale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Les rubans hypertrempés seront caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission. L'évolution thermique de deux microstructures amorphes nanostructurées (phase β ou quasicristaux) sera étudiée. L'accent sera mis notamment sur la formation des quasicristaux à la fois directement après la trempe ou suite aux traitements de recuit.

L'élaboration d'une plaque par hypertrempe entre deux rouleaux élargit l'étude aux "matériaux massifs".

Chapitre III. 143
Analyse des conditions d'élaboration d'alliages Ti-Zr-Ni hypertrempés 143
III. 1. Influence des paramètres de trempe sur la microstructure 144
III.1-1. Caractérisation de l'alliage-mère 144
III.1-2. Influence de l'alliage-mère sur la microstructure des alliages hypertrempés 145
III.1-3. Caractérisation de l'alliage hypertrempé : influence de la vitesse de la roue sur la microstructure trempée 150
III.1-3.a. ***Présentation des paramètres*** 150
III.1-3.b. ***Analyse des microstructures*** 151
III.1-3.c. ***Discussion sur l'effet de la vitesse de roue*** 156
III.1-4. Influence de la température du liquide sur la microstructure brute d'hypertrempe 159
III.1-4.a. ***Présentation des paramètres*** 159
III.1-4.b. ***Analyse des microstructures*** 160
III.1-4.c. ***Discussion sur l'effet de la température de trempe*** 162
III.1-5. Influence de l'atmosphère de travail : la trempe sous vide 163
III.1-6. Conclusion 166
III. 2. Evolutions thermiques des structures trempées : mécanisme de formation et stabilité des quasicristaux 168
III.2-1. Précipitation de la phase icosaédrique à partir d'un état amorphe partiellement cristallisé β: évolution thermique et identification des transformations microstructurales.. 169
III.2-1.a. ***Examen qualitatif des courbes de calorimétrie et de résistivité électrique*** 169
III.2-1.b. ***Détermination des domaines d'apparition des quasicristaux*** 171
III.2-2. Etude de l'orientation cristallographique des quasicristaux après un traitement isotherme 189
III.2-2.a. ***Mise en évidence des relations d'orientation dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$*** 189
III.2-2.b. ***Origines possibles des relations d'orientation cristal/quasicristal dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$*** 195
III.2-3. Précipitation et croissance de quasicristaux à partir d'un état trempé amorphe nanoquasicristallisé 200
III.2-3.a. ***Examen qualitatif des courbes de calorimétrie et de résistivité électrique*** 200
III.2-3.b. ***Analyse des différentes microstructures accessibles par traitement thermique*** 202
III.2-3.c. ***Conclusions*** 204
III. 3. Vers un alliage massif : utilisation de technique de solidification semi-rapide 206
Références du Chapitre III. 210

Chapitre III.

Analyse des conditions d'élaboration d'alliages Ti-Zr-Ni hypertrempés

L'obtention de phases amorphes ou des premiers quasicristaux fait le plus souvent appel à l'utilisation de techniques d'élaboration non conventionnelles telle que l'hypertrempe. Dans le cas du système Ti-Zr-Ni, les études menées cette dernière décennie ont montré la très grande sensibilité des structures métastables aux paramètres d'élaboration [1-3]. Avant d'envisager une quelconque application des structures amorphes et/ou quasicristallines dans un domaine aussi pointu que celui des biomatériaux, il est nécessaire de comprendre l'influence des paramètres d'élaboration sur la sélection des phases et sur leur stabilité. L'intérêt du travail entrepris est ensuite de pouvoir maîtriser les structures de ces matériaux et leurs propriétés finales via des traitements thermiques ou thermomécaniques judicieusement choisis.

Dans ce chapitre, nous avons porté notre attention sur la compréhension des mécanismes et des critères impliqués dans la formation des phases quasicristallines. Pour cela, en utilisant l'hypertrempe sur roue (*planar flow casting*), nous avons joué sur plusieurs paramètres clés (vitesse de roue, température) pour élaborer une gamme de microstructures "brutes de trempe". Chacune d'elles a ensuite fait l'objet d'une étude approfondie. La nature des phases composant la microstructure a été caractérisée par diffraction des rayons X. Leur morphologie et leur taille moyenne ont aussi été observées par microscopie électronique.

La seconde étape de l'étude est essentiellement basée sur le fait que ces états structuraux trempés sont le plus souvent métastables à température ambiante. Etudier leurs modes de retour à l'équilibre thermodynamique présente dès lors un intérêt majeur pour une meilleure maîtrise des propriétés. L'instabilité structurale de certains échantillons a donc été analysée par mesures résistométrique et calorimétrique avant que les états microstructuraux intermédiaires ne soient eux-aussi caractérisés par les techniques classiques (RX, MET).

Les résultats préliminaires concernant l'élaboration de tôle $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ par hypertrempe entre deux rouleaux (*twin roll casting*) permettent d'envisager un élargissement des champs d'application de telles structures aux voies industrielles.

III. 1. Influence des paramètres de trempe sur la microstructure

III.1-1. Caractérisation de l'alliage-mère

Le protocole de synthèse de nos matériaux nécessite l'élaboration préalable d'alliages-mères sous forme de lingot (ou bouton). L'obtention de ces derniers (§ II.1-1) est une étape déterminante dans la mesure où il convient d'assurer une homogénéité chimique des alliages qui, dans notre cas, contiennent des éléments à haut point de fusion. La caractérisation structurale de l'alliage-mère permet d'accéder à la signature de certaines phases accessibles par refroidissement lent depuis l'état liquide. La microstructure ainsi obtenue a été caractérisée par diffraction des rayons X ainsi que par microscopie optique (Fig. III.1).

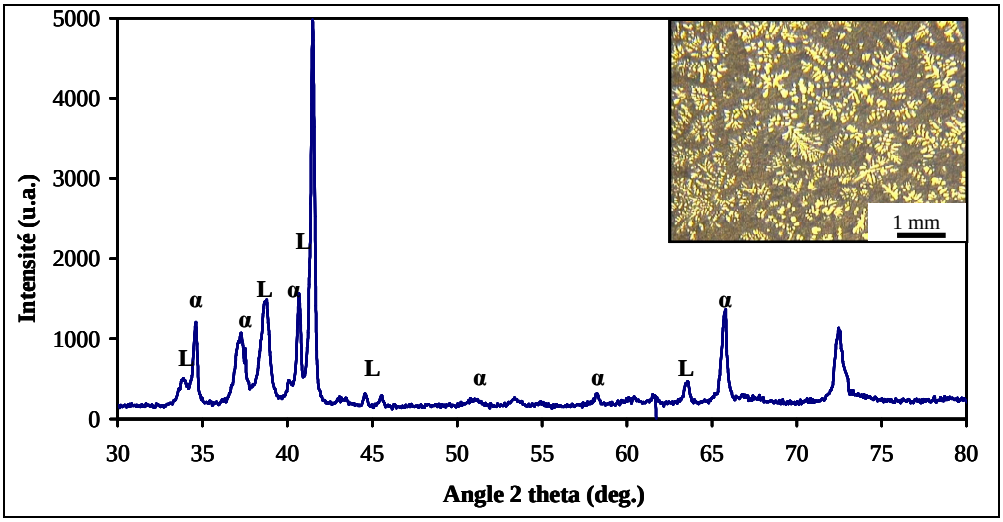


Figure III.1 : Diffractogramme de rayons X de l'alliage-mère $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. En encart : micrographie optique de l'alliage mère (après attaque acide HF(5%) + HNO_3(5%) + H_2O(90%)).

La diffraction des rayons X présente un ensemble de pics très fins, synonyme d'une structure totalement cristallisée. L'identification de l'ensemble des phases qui compose le matériau reste difficile. En effet, le nickel peut former avec le titane et le zirconium à la fois des solutions solides et des composés définis, selon sa concentration dans le milieu. Le titane et le zirconium, éléments de la même colonne du tableau périodique, sont miscibles en toutes proportions, formant des solutions solides homogènes. La multiplicité de comportements des éléments au sein de l'alliage engendre une diversité des phases au cours de la solidification du métal en fusion. Certains pics ont pu être attribués à la présence de la solution solide hexagonale α de paramètre de maille a_α = 2,967 Å et c_α = 4,751 Å. La phase de Laves C14 de type Mg_2Zn ($P6_3/mmc$) semble aussi présente dans la structure (a_L = 5,182 Å, c_L = 8,376 Å). Certains pics n'ont pu être indexés et sont probablement attribuables à des intermétalliques complexes Ti_xNi_y ou Zr_xNi_y.

La microscopie optique apporte une information sur le mode de solidification du lingot caractérisé par la formation de dendrites au sein d'une matrice apparemment homogène (solidification dendritique).

Cet état microstructural est le point de départ pour l'élaboration des alliages hypertrempés. Le lingot polycristallin est ensuite chauffé par induction dans un creuset et le métal en fusion est éjecté sur une roue en rotation. La suite de l'étude vise à analyser l'influence de différents paramètres de trempe sur la microstructure ainsi obtenue.

III.1-2. Influence de l'alliage-mère sur la microstructure des alliages hypertrempés

L'élaboration des alliages par hypertrempe implique, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, la préparation préalable d'un alliage-mère homogène polycristallisé (Fig.III.1).

Dans une première partie, avant d'envisager l'influence des paramètres propres au *planar flow casting* (vitesse de roue, température, atmosphère) sur la microstructure des alliages hypertrempés, nous avons comparé l'influence du mode d'élaboration du lingot sur le matériau élaboré. Deux alliages-mères ont ainsi été préparés selon les techniques décrites dans le chapitre II : le lingot R a été élaboré au laboratoire de Métallurgie de l'INSA de Rennes dans un four à lévitation tandis que le lingot B a été préparé au Département de Physique du SAV (Bratislava) dans un four à arc. Ce dernier a une structure du même type que l'alliage-mère présenté dans la partie précédente (Fig. III.1).

Les rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ R et B ont été élaborés à partir des alliages-mères de même nom par hypertrempe sur roue. Les paramètres de trempe sont reportés dans le tableau III.1.

Origine alliage-mère	Code ruban	Composition nominale (%at)	Température de trempe (K)	Vitesse de roue ($m.s^{-1}$)	Distance buse-roue (mm)	Dimension orifice buse (mm x mm)	Pression d'éjection (mbar)
Rennes	R	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1423	36	0,18	1,0 x 0,5	155
Bratislava	B	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1423	36	0,18	1,0 x 0,5	155

Tableau III.1 : Récapitulatif des paramètres de trempe utilisés pour les alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempés.

La figure III.2 illustre l'aspect général des rubans obtenus. En général, les rubans hypertrempés présentent deux faces bien distinctes, avec une rugosité apparente différente [4] : une face brillante en contact avec l'atmosphère de la chambre en cours d'élaboration (top ou "air-side"), une face mate du côté de la roue lors de l'élaboration (bottom ou "wheel-side"). La face côté roue présente un aspect tramé qui est lié au contact mécanique avec la roue. La vitesse de refroidissement n'est pas strictement identique de part et d'autre du ruban : la face de contact avec la roue subissant la vitesse de refroidissement la plus élevée, la chaleur s'évacuant par conduction à l'interface ruban/roue.

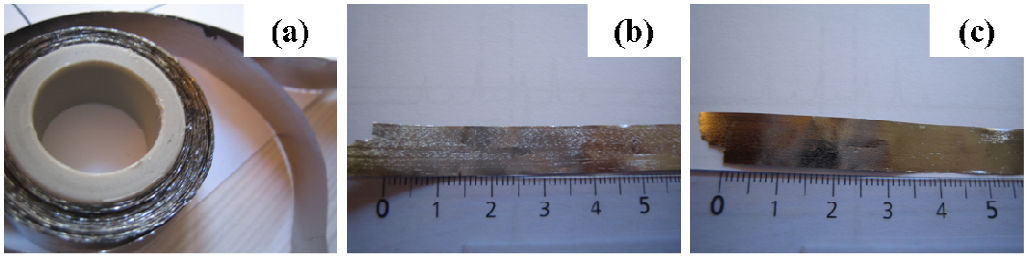


Figure III.2 : **(a)** Vue générale d'un ruban hypertrempé. **(b)** Face "Wheel-side". **(c)** Face "Air-side".

Les rubans obtenus, d'épaisseur comprise entre 30 et 50 µm, présentent une bonne ductilité ainsi qu'une surface lisse. La nature et la répartition des phases présentes dans les structures brutes de trempe de chacun d'eux ont été déterminées d'une part par diffraction des rayons X, d'autre part par microscopie électronique en transmission.

La figure III.3 présente la diffraction des rayons X des deux alliages en fonction du mode d'élaboration de l'alliage mère. Ces résultats ne concernent que la face du ruban au contact de la roue (bottom). Bien que la vitesse de refroidissement entre les deux côtés du ruban ne soit en théorie pas strictement identique, nous n'avons pas noté de différences majeures entre les microstructures.

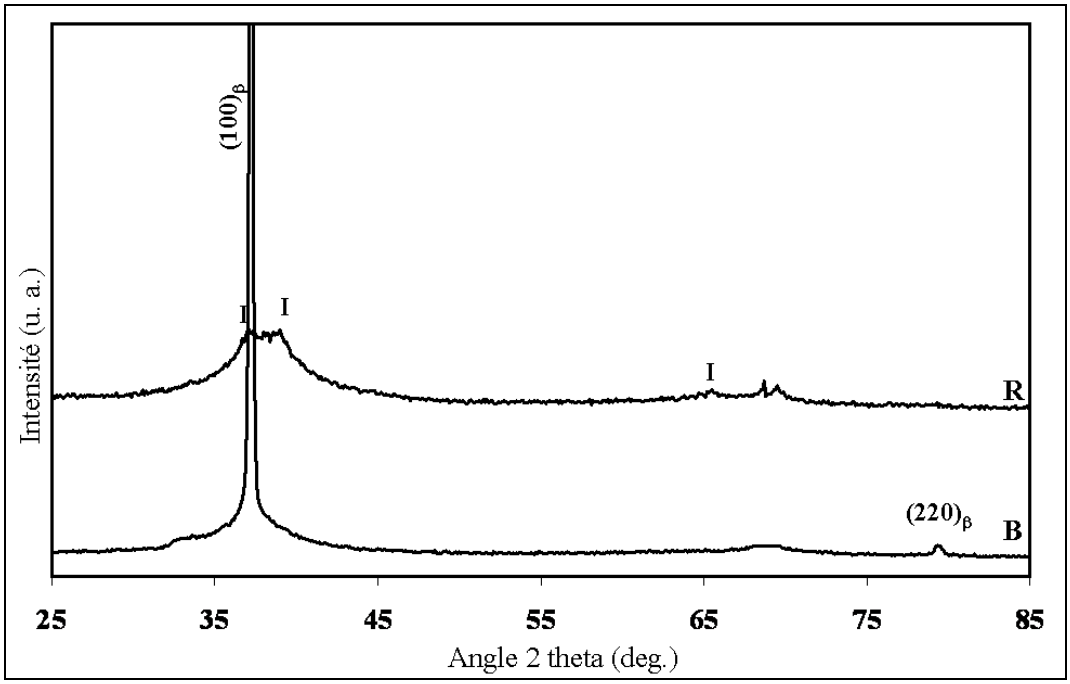


Figure III.3 : Diffractogrammes des rayons X des rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ bruts d'hypertrempe R et B.

Le rôle joué par l'alliage-mère apparaît clairement sur cette figure, d'une part par la position des pics de diffraction, d'autre part par leur morphologie. Les RX relatifs à l'alliage B, obtenu à partir du lingot B élaboré à Bratislava, comporte un pic intense à 37,4° dont la base est très élargie. Ce halo, compris entre 30° et 45°, correspond à la présence d'une matrice amorphe. Le pic de diffraction a été attribué à la présence de précipités cristallins de solution solide cubique centrée (bcc) β. Le calcul des distances interréticulaires d_{hkl} a permis d'évaluer la valeur du paramètre de maille a_β du ruban B selon la formule suivante :

$$d_{h,k,l} = \frac{a_\beta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \textbf{Eq. III.1}$$

Le résultat obtenu (a_β=3,396 ± 0,002 Å) correspond aux données mentionnées précédemment pour les phases cubiques centrées Ti/Zr [3,5]. Il est à noter l'absence des raies $(200)_\beta$ et $(211)_\beta$, que l'on attribue à la technique d'élaboration : l'hypertrempe sur roue crée un gradient de température très important au sein de la structure qui se traduit probablement par une texturation importante du ruban [6]. Aucune autre phase ne semble coexister avec β dans le ruban B.

L'alliage R, trempé dans les mêmes conditions que le ruban B, mais à partir d'un lingot élaboré à Rennes, comporte aussi un halo dans l'intervalle d'angles 31°-45°, témoignant de la présence d'une matrice amorphe dans cette structure. Cependant, à la place du pic de diffraction unique observé dans le cas B, le diffractogramme n'est pas très bien défini dans cette région. Deux pics semblent se distinguer du halo global, à 37,1° et 39°. L'absence de pic autour de 79° et la présence à 65° d'un faible halo de diffraction permet

d'avancer l'hypothèse d'une structure amorphe comportant une phase nanométrique différente de la solution solide β. A partir des études préalablement menées sur le système Ti-Zr-Ni, nous avons pu attribuer ces pics à la phase quasicristalline icosaédrique I primitive [3,7]. Deux méthodes peuvent être utilisées pour indexer les pics relatifs à I : la plus utilisée, définie par Bancel *et al.* [8], introduit les six indices de l'hyperespace mais ne permet pas un calcul direct des paramètres d'un quasicristal. En utilisant l'autre mode d'indexation (N, M) développé par Cahn *et al.* [9], il est possible de calculer le pseudo-paramètre de maille a_q de la phase quasicristalline dans l'espace à trois dimensions :

$$a_q = \frac{\lambda}{2\sin\theta\sqrt{2}}\sqrt{\frac{N+M\tau}{2(2+\tau)}} \qquad \textbf{Eq. III.2}$$

La constante τ introduite dans le calcul est le nombre d'or irrationnel dont la valeur approchée est 1,618. λ représente la longueur d'onde utilisée pour la diffraction des rayons X (dans notre cas : λ_{Cu} = 1,4518 Å) et 2θ l'angle de diffraction. La valeur a_q obtenue pour le ruban R (a_q = 5,136 ± 0,005 Å) est en accord avec la littérature [7].

L'étude, à une échelle plus fine, par microscopie électronique en transmission (MET), confirme l'analyse RX, en apportant des informations supplémentaires sur la taille et la dispersion des particules. Les diffractions électroniques (Fig. III.4-a et Fig. III.5-b) des échantillons R et B présentent un halo diffus confirmant la présence d'une matrice amorphe. Se superposent de nombreux spots brillants attribués par la diffraction à des particules d'orientation quelconque.

L'étude microstructurale de R met en évidence la forte densité de précipités nanométriques (Fig. III.4-a). La fraction volumique de la phase amorphe à cet endroit du ruban semble relativement faible, observation confirmée par le nombre important de tâches sur le spectre de diffraction électronique (SAED). De plus, la présence sur le SAED de deux cercles concentriques très rapprochés confirme la présence de quasicristaux. Ces derniers, dont la taille est de l'ordre de 150 nm (Fig. III.4-b), ont une morphologie équiaxiale en relation directe avec leur structure atypique. La présence de contraste dans une même particule a déjà été observée dans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ [10] ainsi que dans le système quasicristallin Ti-Fe-Si [11]. La microdiffraction électronique (Fig. III.4-c) met en évidence l'axe icosaédrique, que l'on notera $[5]_I$.

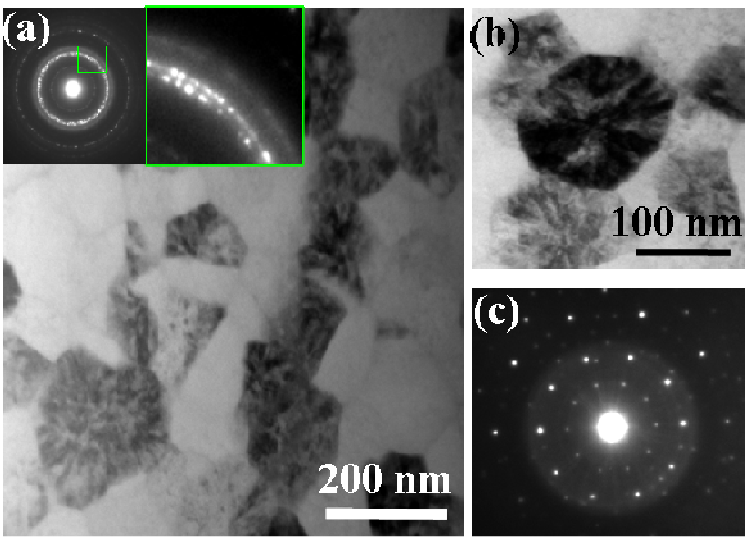


Figure III.4 : Analyse microstructurale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ R (36 m.s^{-1}, 1423 K)
(a) Image en champ clair de la dispersion de particules nanométriques dans la matrice amorphe. Dans l'encart : diffraction électronique de la structure trempée. **(b)** Image en champ clair d'une particule QC nanométrique. **(c)** Cliché de diffraction électronique de la particule relatif à l'axe icosaédrique $[5]_I$.

Sur le champ clair de l'alliage B (Fig. III.5-a), les précipités ne présentent aucune orientation particulière. Leur taille est comprise entre 50 et 100 nm. La microdiffraction de certaines particules correspond aux axes caractéristiques <100> des phases β cubiques centrées (Fig. III.5-c). Notons qu'il est assez difficile de mettre en zone une particule dans son ensemble. Cette morphologie contrastée peut être liée à la présence de défauts dans le réseau suite au traitement d'hypertrempe ou à un effet mosaïque de différents domaines β d'orientations légèrement décalées.

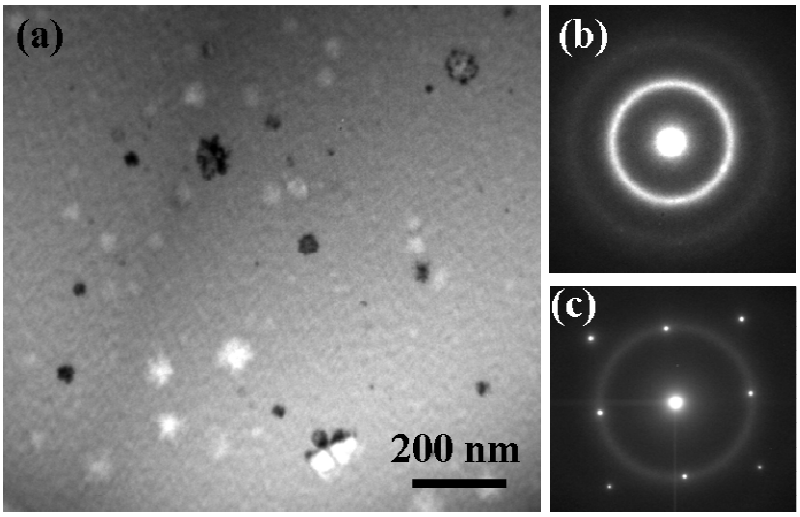


Figure III.5 : Analyse microstructurale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ B (36 m.s^{-1}, 1423 K)
(a) Image en champ clair de la dispersion de particules nanométriques dans la matrice amorphe. **(b)** Diffraction électronique de la structure trempée. **(c)** Cliché de diffraction électronique $<100>_\beta$ d'une particule β.

Bien que les rubans R et B aient été préparés dans les mêmes conditions de trempe, la microstructure obtenue diffère. Comme les lingots utilisés ont été élaborés ni dans le même laboratoire ni par la même technique, la différence de structure finale s'expliquerait par la différence de pureté entre les métaux alliés ou par la présence de contaminants au moment de l'élaboration. Cette étude préliminaire met en avant la sensibilité de la microstructure aux conditions d'élaboration. En plus des nombreux paramètres à considérer dans la technique du *planar flow casting*, il faut tenir compte du mode de préparation de l'alliage-mère. Dans la suite, tous les alliages étudiés sont préparés à partir d'alliages-mères élaborés dans un four à arc selon le même mode que le lingot B. Cela permet de s'affranchir de l'effet du lingot et de ne considérer que l'influence du paramètre de trempe (vitesse de roue, température, atmosphère) sur la microstructure du ruban.

III.1-3. Caractérisation de l'alliage hypertrempé : influence de la vitesse de la roue sur la microstructure trempée

III.1-3.a. ***Présentation des paramètres***

Le tableau III-2 reprend l'ensemble des paramètres utilisés dans le procédé d'hypertrempe par *planar flow casting*. Cinq conditions différentes ont été utilisées pour mettre en évidence l'influence de la vitesse de la roue sur la microstructure finale, les autres paramètres étant maintenus constants. Notons que plusieurs essais ont été effectués pour chaque cas et se sont révélés reproductibles.

Code ruban	Composition nominale (%at)	Température de trempe (K)	Vitesse de roue ($m.s^{-1}$)	Distance buse-roue (mm)	Dimension orifice buse (mm x mm)	Pression d'éjection (mbar)
A	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1423	40	0,18	0,7 x 0,5	170
B*	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1423	36	0,18	1,0 x 0,5	155
C	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1423	33	0,18	0,7 x 0,5	150
D	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1423	30	0,18	0,7 x 0,5	145
E	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1423	10	0,18	0,7 x 0,5	90

Tableau III.2 : Récapitulatif des paramètres de trempe utilisés au cours de l'étude sur l'influence de la vitesse de la roue sur la microstructure hypertrempée. (* Ruban B identique à celui présenté dans § III.1-1)

Les rubans obtenus ont une épaisseur comprise entre 30 et 130 µm et une largeur entre 5 et 10 mm. Pour une vitesse de roue élevée, les rubans de faible épaisseur présentent une bonne ductilité et une surface lisse de bonne qualité. Au contraire, les rubans trempés à des vitesses de roue plus basses sont plus épais et très cassants. Dans certains cas, nous avons

remarqué un phénomène de porosité, pouvant être due à une différence de régime d'écoulement du métal sur la roue.

Code ruban	Composition nominale (%at)	Epaisseur (µm)	Ductilité	Porosité
A	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	50	bonne	non
B	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	50	bonne	non
C	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	60	nulle	oui
D	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	60	moyenne	oui
E	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	130	nulle	non

Tableau III.3 : Description des rubans obtenus au cours de l'étude sur l'influence de la vitesse de la roue.

III.1-3.b. ***Analyse des microstructures***

Les cinq rubans obtenus dans les conditions précédemment décrites ont fait l'objet d'une étude microstructurale approfondie. La nature et la répartition des phases présentes dans les structures brutes de trempe ont été déterminées d'une part par diffraction des rayons X, d'autre part par microscopie électronique en transmission.

- **Comparaison des microstructures par diffraction des rayons X**

La figure III.6 présente la diffraction des rayons X des différents alliages en fonction de la vitesse de roue appliquée. Ces résultats ne concernent que la face du ruban au contact de la roue (bottom). Bien que la vitesse de refroidissement entre les deux côtés du ruban ne soit en théorie pas strictement identique, nous n'avons pas noté de différences majeures entre les microstructures de ces deux zones.

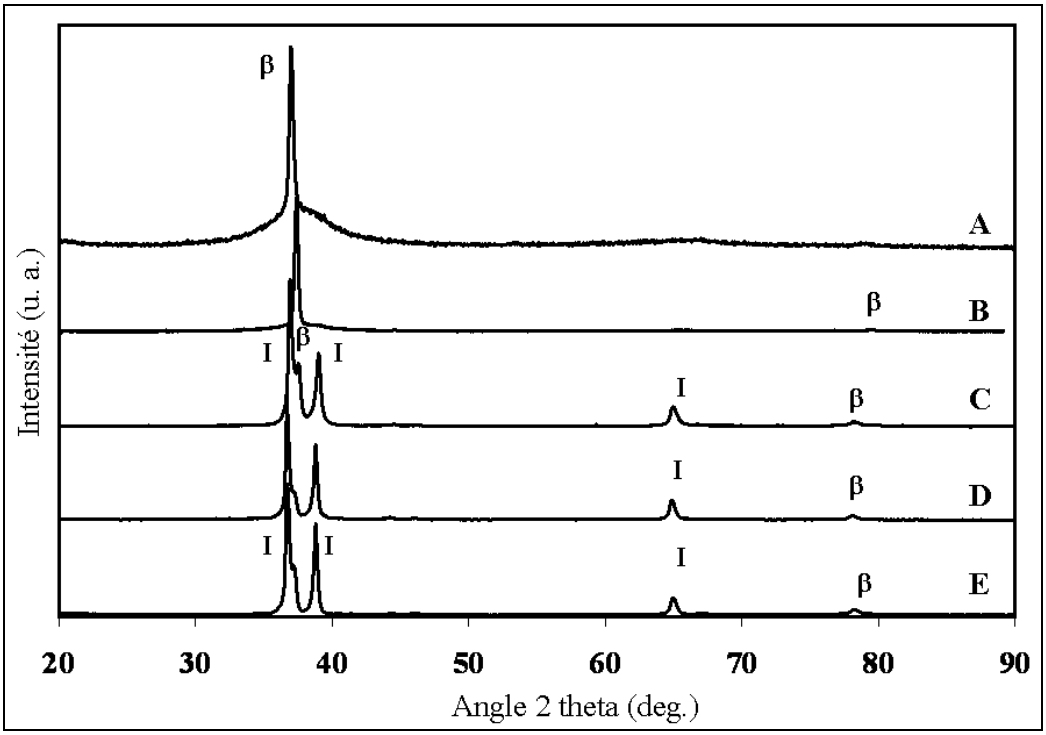


Figure III.6 : Diffractogrammes des rayons X des rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ bruts d'hypertrempe.

L'évolution de la microstructure avec la vitesse de la roue est visible sur cette figure, d'une part par la position des pics de diffraction, d'autre part par leur morphologie. Les RX relatifs aux alliages A et B, obtenus avec les vitesses de roue les plus élevées (respectivement 40 $m.s^{-1}$ et 36 $m.s^{-1}$), comportent un pic intense respectivement à 37° et 37,4° dont la base est très élargie. Ce halo, compris entre 30° et 45°, correspond à la présence d'une matrice amorphe. Le pic de diffraction a été attribué à la présence de précipités cristallins de solution solide cubique centrée (bcc) β. Le paramètre de maille a_β a été évalué à partir du calcul des distances interréticulaires d_{hkl} et de l'équation Eq. III.1. Les résultats obtenus (Tableau III.4) correspondent aux données mentionnées précédemment pour les phases cubiques centrées Ti/Zr [3,5]. L'absence des raies $(200)_\beta$ et $(211)_\beta$, déjà remarquée dans le cas de l'échantillon B, est aussi visible pour le ruban A. L'effet de la trempe sur la texture du ruban semble se confirmer. Aucune autre phase ne semble coexister avec β dans les rubans A et B.

Ruban	18,29	(110)β	20,32	52,84	(220)β	a_β (Å)	a_q (Å)
A	/	37,00	/	/	79,60	3,421 ± 0,02	/
B	/	37,43	/	/	79,91	3,396 ± 0,002	/
C	36,94	37,54	39,02	65,11	79,94	3,391± 0,004	5,158 ± 0,004
D	36,72	37,20	38,80	64,85	79,70	3,418 ± 0,005	5,181 ± 0,005
E	36,90	37,20	38,80	65,10	79,40	3,418 ± 0,002	5,158 ± 0,005

Tableau III.4 : Indexation des principales raies et paramètres des phases β et I.

Les alliages trempés à des vitesses de roue plus faibles (C, D et E) présentent, en plus des pics de diffraction de β, une seconde série de pics. Leurs positions sont proches mais leurs

intensités relatives diffèrent d'un diffractogramme à l'autre. A partir des études préalablement menées sur le système Ti-Zr-Ni, nous avons pu attribuer ces pics à la phase quasicristalline icosaédrique I primitive [3,7]. Les intensités relatives au doublet (18,29) et (20,32), caractéristique de cette structure, sont inversées par rapport aux précédentes études menées sur les quasicristaux $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ [3,7,12]. Dans le cas présent, le pic (18,29), correspondant à l'axe icosaédrique, est largement exacerbé par rapport à (20,32), relatif aux axes binaires. Le recouvrement avec le pic $(110)_\beta$ explique en partie l'importance du pic (18,29). Néanmoins, comme la fraction volumique de la solution solide est faible (intensité $(220)_\beta$) par rapport à celle de I, cette observation nous pousse à avancer l'hypothèse d'une texturation des quasicristaux lors de la trempe. Une étude précédemment menée sur les systèmes Al-Mn et Al-Li-Cu trempés par la même technique a en effet souligné l'existence possible d'une nucléation ou croissance orientée selon l'axe icosaédrique [13].

Les pseudo-paramètres de maille a_q (Tableau III.4) calculés pour les rubans C, D et E de la même manière que pour le ruban R (Eq. III.2) sont cohérents avec les résultats présents dans la littérature [3,7]. La diminution de la vitesse de roue se traduit aussi par une disparition progressive du halo diffus à la base des pics : la fraction volumique de la phase amorphe diminue progressivement entre A à E. La mise en œuvre d'un dosage cristallographique, basé sur l'intensité relative des raies liées à I et β [14], n'a pas été envisagée en raison de la trop grande proximité angulaire des pics de diffraction.

- **Observations microscopiques de l'effet de la vitesse de roue sur les alliages trempés**

L'étude, à une échelle plus fine, par microscopie électronique en transmission (MET), confirme l'analyse RX. Les diffractions électroniques (Fig. III.5-a et Fig. III.7-a) des échantillons trempés aux vitesses les plus élevées (A et B) présentent un halo diffus confirmant la présence d'une matrice amorphe. Se superposent de nombreux spots brillants correspondant au phénomène de diffraction par des particules d'orientation quelconque. Sur le champ clair de l'alliage A (Fig. III.7) obtenu pour une vitesse de roue de 40 $m.s^{-1}$, les précipités semblent assez denses et sans orientation particulière. Leur taille est comprise entre 50 et 100 nm. La microdiffraction de certaines particules correspond aux axes caractéristiques <110> et <111> des phases β cubiques centrées. Le ruban B obtenu par trempe à 36 $m.s^{-1}$ donne des résultats semblables, décrits dans le paragraphe précédent III.1-1.

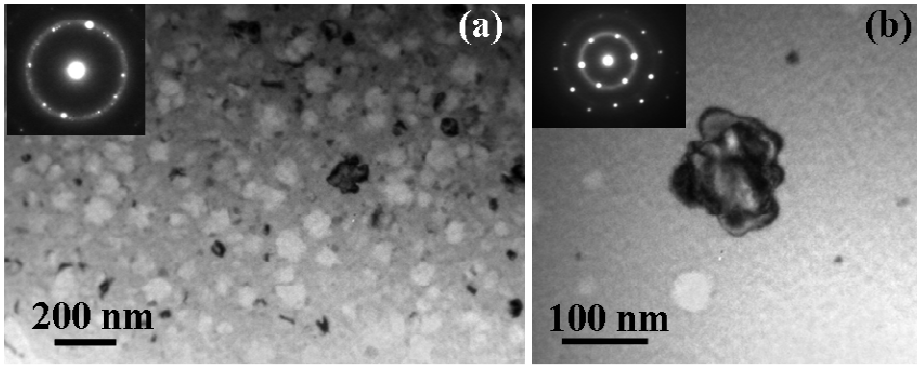


Figure III.7 : Analyse microstructurale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ E (40 m.s^{-1}, 1423 K)
(a) Image en champ clair de la dispersion de particules nanométriques dans la matrice amorphe. Dans l'encart : diffraction électronique de la structure trempée. **(b)** Image en champ clair d'une particule β nanométrique. Dans l'encart : cliché de diffraction électronique $<111>_\beta$ de la particule β.

L'étude microscopique des échantillons trempés à des vitesses plus faibles (C, D et E) rend compte de manière satisfaisante des résultats obtenus en RX. La phase amorphe a totalement disparu ce qui se traduit par l'absence de halo sur les clichés de diffraction électronique (Fig. III.8-a). La matrice est quasicristallisée comme le mettent en évidence les deux cercles concentriques de cliché de diffraction électronique. Dans ces trois alliages, la taille des particules n'est pas parfaitement homogène. Il est en effet possible d'observer des quasicristaux dont le diamètre est de l'ordre de 50 nm, comme des quasicristaux dix fois plus gros. L'alliage E trempé à la vitesse la plus basse (10 m.s^{-1}) contient des particules micrométriques (Fig. III.8-d). Quelle que soit la zone considérée, la morphologie spécifique des précipités quasicristallins est très contrastée. Par microdiffraction des particules, il est possible d'obtenir l'axe quinaire (Fig. III.8-b) caractéristique des quasicristaux icosaédriques, mais aussi les axes binaires $[2]_I$ (Fig. III.8-d) et ternaires $[3]_I$ relatifs à ces phases.

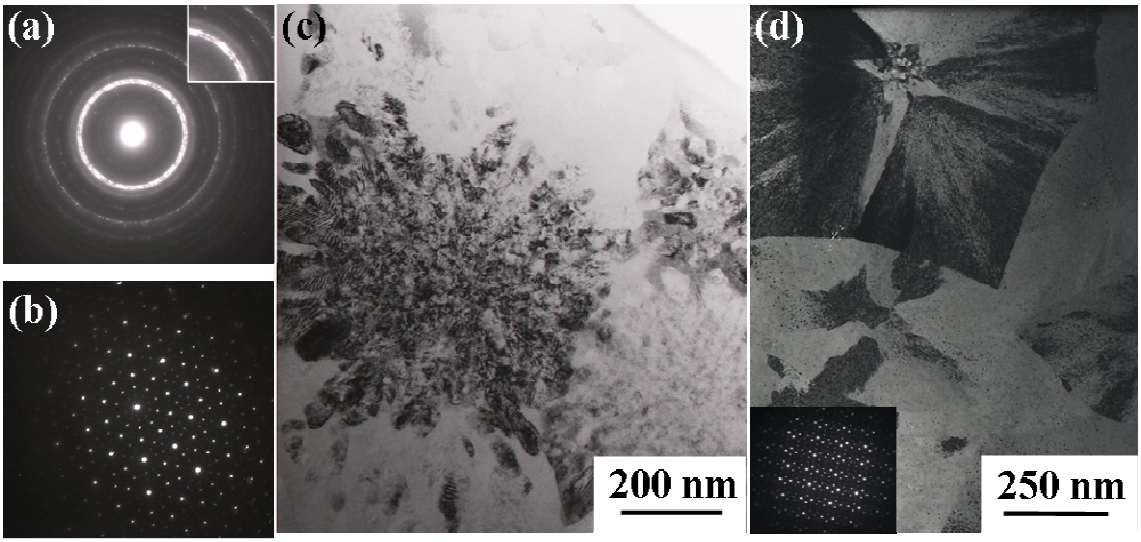


Figure III.8 : Analyses MET des rubans D et E trempés aux vitesses de roue les plus basses.
(a) SAED du ruban D (30 m.s^{-1}, 1423 K). **(b)** Cliché de diffraction électronique d'une particule quasicristalline du ruban D selon un axe $[5]_I$. **(c)** Image en champ clair du ruban D. **(d)** Image en champ clair du ruban E (10 m.s^{-1}, 1423 K). Dans l'encart, cliché de diffraction électronique d'une particule micrométrique selon un axe quasicristallin binaire $[2]_I$.

L'analyse très fine de la microstructure trempée à 30 m.s^{-1} (alliage D) a aussi permis d'observer des zones cristallisées de forme dendritique au sein de la matrice quasicristalline. Celles-ci correspondent à la phase β identifiée par diffraction des rayons X. Les clichés de microdiffraction de ces particules présentent, en plus des éléments relatifs aux axes $<113>_\beta$ ou $<110>_\beta$, des spots secondaires plus diffus (Fig. III.9-b).

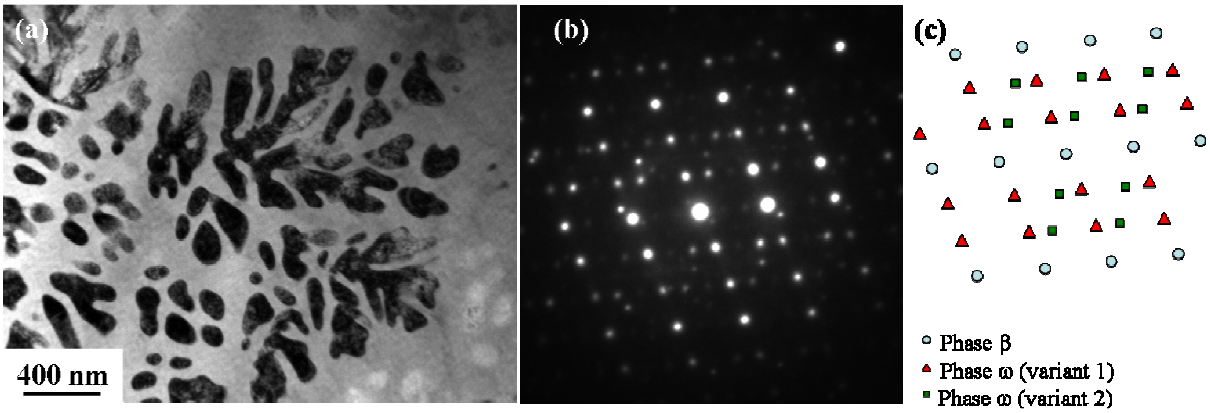


Figure III.9 : **(a)** Image en champ clair de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé à 30 m.s^{-1}. **(b)** Cliché de diffraction d'une dendrite correspondant à un axe $[113]_\beta$, **(c)** Simulation du cliché de diffraction $[113]_\beta$.

Ces spots supplémentaires ont été attribués à la phase ω athermique ω_{ath} (Fig. III.9-c). En effet, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, la trempe de la phase haute température β peut conduire lors du refroidissement à la précipitation d'une phase

nanométrique de même composition que la phase β [14], appelée ω athermique dont les relations d'orientation avec β ($<111>_\beta//<0001>_\omega$ et $\{1\text{-}10\}_\beta//\{11\text{-}20\}_\omega$ [15]) correspondent aux maxima d'intensité observés sur la SAED du ruban D. Ces tâches supplémentaires n'ont pas été observées dans les particules β des alliages trempés à plus grande vitesse (A et B). Il est cependant difficile d'exclure totalement la formation de ω_{ath} dans ces deux cas.

D'après la diffraction des rayons X et les observations MET, la diminution de la vitesse de roue se traduit par une évolution de la microstructure trempée, depuis un état amorphe avec dispersion de particules cristallines β jusqu'à une structure quasicristalline comportant aussi des précipités β. La phase icosaédrique obtenue a une morphologie typique et voit sa taille augmenter pour des faibles vitesses de trempe. Il apparaît que les quasicristaux sont donc stables même pour des vitesses de refroidissement assez faibles.

III.1-3.c. ***Discussion sur l'effet de la vitesse de roue***

Les résultats précédemment décrits ont mis en avant les effets de la vitesse de roue sur le matériau brut de trempe. Avec la diminution de celle-ci, la matrice amorphe disparaît progressivement au profit de la phase quasicristalline, structure stable à basse température pour l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ selon le pseudo-diagramme de phase déjà présenté dans le chapitre I (Fig. III.10).

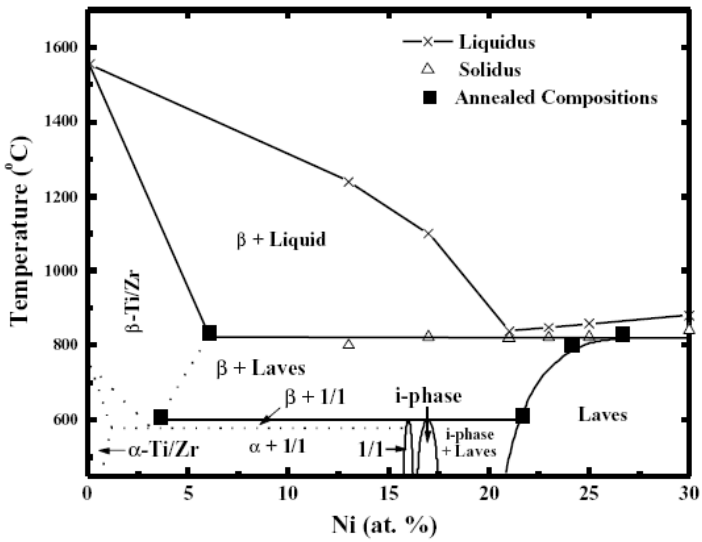


Figure III.10 : Section verticale du diagramme de TiZrNi le long d'une ligne équiatomique en Ti et Zr [16].

Les phases en équilibre sont indiquées pour chaque zone. α = solution solide hexagonale, β = solution solide cubique, 1/1= approximant QC, i-phase = phase quasicristalline icosaédrique, Laves = phase C14 de type $MgZn_2$.

De même, le diamètre moyen des quasicristaux évolue entre le nanomètre pour les vitesses de trempe les plus élevées et le micromètre pour les plus basses. Cependant, contrairement aux précédentes études réalisées dans le même système [17], ni la phase de Laves C14 de type $MgZn_2$ ($P6_3/mmc$), ni l'intermétallique $(Ti/Zr)_2Ni$ ($Fd\bar{3}m$) n'ont été observés dans le cas présent. Par ailleurs, la précipitation, au cours de la trempe, d'une phase

β au sein d'une matrice amorphe n'a, à notre connaissance, jamais été reportée pour la composition $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Seuls les systèmes Ti-Zr-Hf-Ni [5] et Ti-Zr-Hf-Pt(Pd) [18] ont permis l'obtention de microstructures amorphes avec une dispersion de particules nanométriques cristallines. Pd et Pt sont en effet reconnus pour retenir la phase amorphe à température ambiante [19] tandis que Hf favorise la formation de la solution solide β, dans laquelle Zr, Ti et Hf sont miscibles [18]. Les structures obtenues dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ sont donc, à notre connaissance, totalement nouvelles.

D'après les analyses structurales, la précipitation de la phase cubique centrée β au sein de la phase amorphe survient pour des vitesses de trempe plus élevées que la formation de la phase icosaédrique I. Cette observation est assez étonnante. En effet, la vitesse de solidification au cours du *planar flow casting* est très élevée, estimée à 10^6 $K.s^{-1}$, ce qui réduit considérablement la possibilité d'un réarrangement atomique pour former une phase cristalline. Les études menées sur l'ordre local à courte distance (SRO) dans les liquides métalliques base Zr ou Ti s'accordent à dire que les atomes dans ces systèmes s'organisent en amas icosaédriques [20,21]. La présence localement d'une symétrie quinaire, incompatible avec la symétrie de translation, stabiliserait le liquide vis-à-vis de la cristallisation (augmente la barrière de nucléation) [22] et faciliterait plutôt la croissance des germes icosaédriques au cours d'une solidification rapide, par rapport à la formation de structures périodiques [23]. Néanmoins, à la lecture des analyses structurales effectuées sur les rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, il semblerait que **l'énergie (essentiellement interfaciale) nécessaire pour former la solution solide β soit moindre que celle impliquée dans la formation des QCs.**

Le pseudo-diagramme binaire proposé par Kelton *et al.* [16] (Fig. III.10) vient appuyer en partie cette hypothèse. D'après celui-ci, le chemin de solidification d'un système $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, assez complexe, est caractérisé à hautes températures par un domaine biphasé dans lequel la solution solide β est en équilibre avec le métal en fusion. Si l'on imagine que la vitesse de trempe est suffisamment faible pour favoriser la nucléation de β mais assez rapide pour figer le liquide restant et éviter la réaction eutectique (liquid → β+Laves), il est possible d'expliquer la formation de la phase amorphe et des précipités nanométriques β dans le ternaire $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. D'après ce même diagramme, à basse température, la phase icosaédrique coexiste avec une phase cubique 1/1 approximant de la phase quasicristalline ainsi qu'avec la phase de Laves C14. Cependant, comme souligné précédemment, nous n'avons observé ni phase de Lave ni approximant dans le cadre de cette étude, même pour les vitesses de roue les plus faibles. Dans ces derniers cas, **la phase I semble se former directement depuis la phase liquide** bien que son domaine de stabilité ne s'étende pas jusqu'au liquidus sur le pseudo-diagramme de phase. La présence de phase cubique centrée n'est donc pas nécessairement délétère à la formation des quasicristaux, très stables dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

A partir de ces données, il est possible d'émettre l'hypothèse d'une solidification de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ selon des modèles similaires au cas des alliages base Zr ou Al [24-26].

Ainsi, **pour les vitesses de roue les plus élevées, la première phase à se former est la solution solide cubique centrée β**. Cette première cristallisation, partielle, est suivie de la solidification du liquide restant. Si la structure n'a pas le temps de se réorganiser, le liquide est figé en une matrice amorphe. Pour des vitesses de roue plus faibles, le métal en fusion a suffisamment de temps pour se réarranger et développer des gros clusters icosaédriques dont la taille atteint la taille critique de **précipitation de la phase quasicristalline**.

Enfin, il est intéressant de conclure sur l'intérêt structural des matériaux élaborés. Au regard des résultats développés ces dernières années dans la littérature, l'obtention de précipités nanométriques au sein de la matrice amorphe est un atout pour les propriétés mécaniques du matériau, notamment en termes de ductilité, de résistance mécanique et à l'usure [27-29]. La double dispersion de précipités (β + QC), dans les rubans trempés aux plus faibles vitesses, est aussi un facteur d'amélioration des propriétés générales de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Plusieurs études réalisées sur les alliages Al-Cu-Fe ont en effet montré que la présence de la phase cristalline améliore la ductilité des alliages quasicristallins tandis que ces derniers augmentent la résistance mécanique par rapport à la phase cristalline seule [30,31]. Bien que l'obtention d'une structure biphasée β + QC et la stabilité de la phase cubique pour les vitesses les plus élevées ne soient pas encore totalement comprises, les microstructures obtenues dans le cadre de notre étude sont extrêmement intéressantes.

Cette première partie de l'étude a mis en avant la possibilité de **contrôler la nature et la fraction volumique des phases** présentes dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ par un choix judicieux des paramètres d'élaboration, notamment de **la vitesse de la roue**. Les observations effectuées par diffraction des rayons X et microscopie électronique permettent de conclure que les phases icosaédrique et cubique centrée β sont en compétition lors de la solidification de l'alliage. Les vitesses de trempe les plus élevées ne sont pas suffisantes pour éviter une cristallisation partielle du matériau : **le matériau est alors constitué d'une phase amorphe et d'une dispersion de précipités nanométriques β**. Les quasicristaux qui se forment pour des vitesses inférieures restent stables même pour les trempes les plus lentes. La diversité des structures ainsi élaborées, notamment en termes d'échelles et de phases, pourra nous amener par la suite à analyser plus en profondeur leur stabilité thermique et leur modularité structurale.

Ce premier faisceau de résultats permet d'envisager un contrôle de la microstructure superficielle des matériaux métalliques. La technique utilisée dans le cadre de cette étude, i.e le *planar flow casting*, sert de modèle pour étudier les possibilités de traitement "structural" de la surface de matériaux base Ti. Reproduire les mêmes structures amorphes nanostructurées par des techniques de trempe superficielle semble envisageable.

III.1-4. Influence de la température du liquide sur la microstructure brute d'hypertrempe

D'après de nombreuses études menées sur la formation des quasicristaux soit par trempe d'un métal en fusion, soit par traitement thermique d'une phase amorphe, l'ordre à courte distance (SRO) dans le liquide influence la barrière de nucléation des QCs [32-34]. Le SRO traduit le fait qu'il peut exister dans un milieu totalement désordonné (le liquide) une organisation topologique de la matière à courte distance. Cette caractéristique locale peut jouer un rôle dans la sélection des phases ou contrôler le mode de dévitrification s'il est figé lors d'une trempe. Cet ordre à courte distance est directement influencé par la température, qui constitue donc un élément important dans le cadre de notre étude sur l'influence des différents paramètres du *planar flow casting* sur la structure finale. Il semble donc intéressant d'analyser l'influence du critère "température de trempe" sur la formation des QCs dans les alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

III.1-4.a. ***Présentation des paramètres***

Le tableau III.5 reprend l'ensemble des paramètres utilisés dans le procédé d'hypertrempe. Des séries de trempe ont été effectuées à partir de température comprises entre 1423 K et 1723 K.

Code ruban	Composition nominale (%at)	Température de trempe (K)	Vitesse de roue ($m.s^{-1}$)	Distance buse-roue (mm)	Dimension orifice buse (mm x mm)	Pression d'éjection (mbar)
F	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1723	36	0,17	1,0 x 0,5	150
G	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1693	36	0,17	1,0 x 0,5	150
H	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1646	36	0,17	1,0 x 0,5	150
B*	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	1423	36	0,18	1,0 x 0,5	155

Tableau III.5 : Récapitulatif des paramètres de trempe utilisés. (*même ruban que dans le paragraphe précédent)

Les rubans obtenus ont une épaisseur comprise entre 20 et 50 µm et une largeur de 10 mm. Ils présentent tous une certaine ductilité et une surface lisse de bonne qualité.

Code ruban	Composition nominale (%at)	Epaisseur (µm)	Ductilité	Porosité
F	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	40	moyenne	non
G	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	20-30	bonne	oui
H	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	20-30	bonne	non
B	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	50	bonne	non

Tableau III.6 : Description des rubans obtenus au cours de l'étude sur l'influence de température de trempe.

III.1-4.b. ***Analyse des microstructures***

- **Comparaison des microstructures par diffractions des rayons X**

La figure III.11 présente la diffraction des rayons X des différents alliages en fonction de la température du métal avant la trempe. Comme pour le paragraphe précédent, ces résultats ne concernent que la face du ruban en contact avec la roue (bottom).

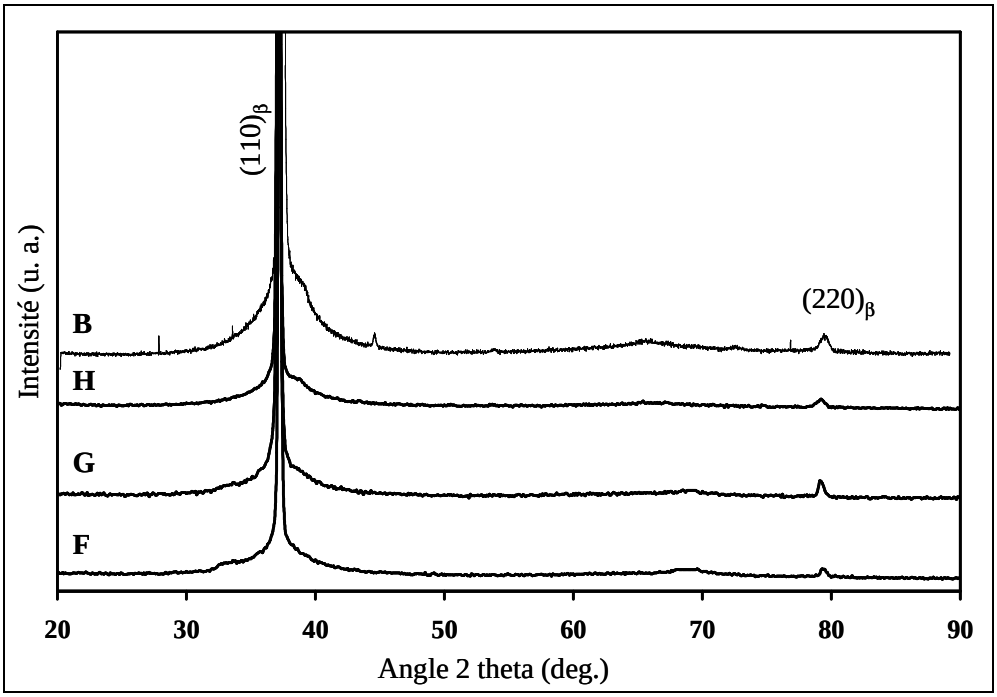


Figure III.11 : Diffractogramme des rayons X des rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ bruts d'hypertrempe.

Les résultats obtenus sont assez homogènes. Tous les diffractogrammes présentent un halo dans l'intervalle d'angles 33°-43°, indiquant leur nature partiellement amorphe. Deux pics de diffraction sont aussi visibles, identifiés aux réflexions des familles de plan $(110)_\beta$ et $(220)_\beta$ de la phase cubique centrée. A partir de leur position, il est possible de calculer le paramètre de maille de cette dernière pour les trois nouveaux rubans (F, G et H).

Ruban	$(110)_\beta$	$(220)_\beta$	a_β (Å)
F	37,20	79,50	3,414 ± 0,005
G	37,10	79,30	3,422 ± 0,006
H	37,20	79,40	3,416 ± 0,003
B	37,43	79,91	3,396 ± 0,002

Tableau III.7 : Indexation des principaux pics de diffraction et paramètres de la phase bcc β.

Les valeurs a_β obtenues sont en accord avec celles mentionnées dans la littérature pour une solution solide Ti/Zr [3,35]. Comme pour les cas précédemment décrits (A et B), il est à noter l'absence des réflexions $(200)_\beta$ et $(211)_\beta$, attribuée au mode d'élaboration de l'échantillon [6].

Les quatre rubans sont constitués d'une dispersion de particules cristallines dans une phase amorphe. Suite à la nucléation et à la croissance de germes β, le liquide s'est solidifié formant alors une matrice topologiquement désordonnée. Aucune autre phase n'a été identifiée pour les rubans F à H. Cependant, nous pouvons remarquer, sur le diffractogramme du ruban B trempé depuis la température la moins élevée, un épaulement à droite du pic principal, ainsi qu'un bombement très faible autour de 65°. Ces deux éléments, non décrits dans le paragraphe précédent, soulignent la possible présence de quasicristaux en très faible proportion. Ces derniers n'ont pas été observés par analyse microscopique.

La diffraction des rayons X ne permet pas de conclure sur l'effet de la température du métal avant la trempe sur la structure finale. Tous les échantillons sont amorphes nanostructurés β. Les moyens expérimentaux utilisés ne nous permettent pas de travailler à des températures plus élevées. Il serait cependant intéressant de mesurer la température pour laquelle le SRO est détruit par l'agitation thermique.

- **Observation microscopique des alliages trempés**

La microstructure amorphe nanocristallisée des rubans F-H est confirmée par analyse microscopique en transmission. Les diffractions électroniques (Fig. III.12-a) des échantillons trempés (F-H) présentent un halo diffus confirmant la présence d'une matrice amorphe. Se superposent de nombreux spots brillants attribués à la diffraction de particules dispersées et orientées de façon aléatoire.

Sur le champ clair de l'alliage F (Fig. III.12-a), les précipités semblent assez éparses et sans orientation particulière. Leur taille moyenne est de l'ordre de 50 à 100 nm. Les images en champ clair des deux autres alliages G et B (Fig. III.12-b-c) mettent en avant une plus forte proportion de précipités cristallins dont la répartition en taille est très large, comprise entre 20 et 100 nm. La morphologie des précipités obtenus est assez contrastée. Cette caractéristique déjà observée dans le cas du ruban A a été attribuée soit à la présence de défauts suite au traitement d'hypertrempe soit à la juxtaposition de différents domaines β d'orientation légèrement décalée.

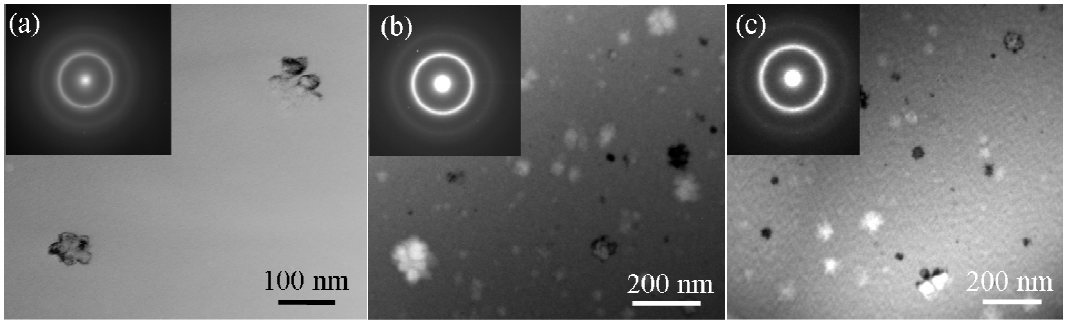


Figure III.12 : Analyse MET des structures brutes d'hypertrempe **(a)** Ruban F (36 m.s^{-1}, 1723 K), **(b)** Ruban G (36 m.s^{-1}, 1693 K) et **(c)** Ruban B (36 m.s^{-1}, 1423 K).

La microdiffraction électronique des particules présentes dans les rubans F, G et H correspond aux axes caractéristiques <111> et <110> des phases β cubiques centrées (Fig. III.13).

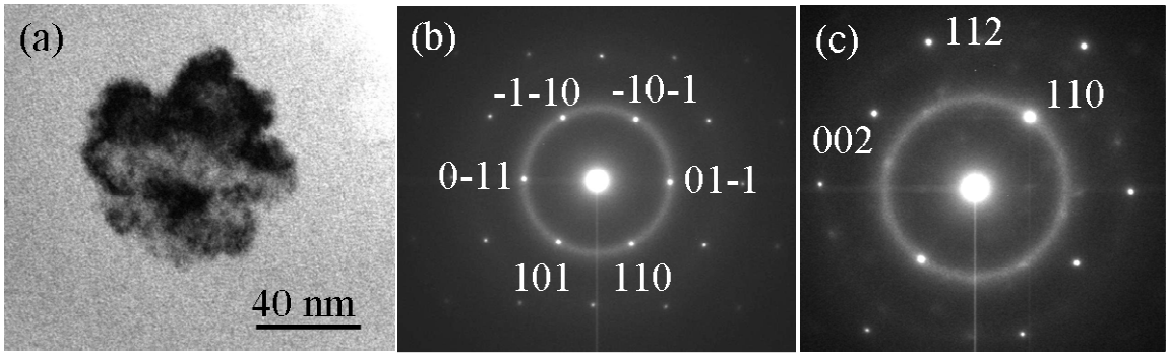


Figure III.13 : Analyse MET de l'alliage du ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ F (36 m.s^{-1}, 1723 K). **(a)** Image en champ clair d'une particule β nanométrique. **(b)** Spectre de diffraction électronique selon l'axe $[111]_\beta$. **(c)** Spectre de diffraction électronique selon l'axe $[110]_\beta$.

La présence de phase ω athermique (ω_{ath}) dans les précipités β n'est pas clairement évidente. Sur le cliché de diffraction électronique selon l'axe $<110>_\beta$ (Fig. III.13-c), des spots très diffus sont visibles en plus de ceux de la phase cristalline cubique. Leurs positions ($1/3\{112\}_\beta$ et $2/3\{112\}_\beta$) sont en accord avec les relations d'orientation décrites auparavant. Il n'est donc pas exclu qu'au cours de la trempe une très faible fraction de phase β se soit transformée en phase hexagonale ω_{ath} selon un mécanisme displacif sans diffusion [15].

III.1-4.c. ***Discussion sur l'effet de la température de trempe***

Les quatre rubans ont été trempés à partir de température de liquide variant entre 1423 K et 1723 K, i.e. sur un intervalle large de 300 K. Les analyses microstructurales n'ont montré aucune différence dans la nature des phases présentes : **tous les échantillons sont constitués d'une phase amorphe contenant des particules β (bcc) nanométriques**.

Néanmoins, l'analyse microscopique a mis en évidence une légère augmentation de la densité en précipités avec la diminution de la température du liquide métallique. Si un procédé d'hypertrempe tel que le *planar flow casting* permet de retenir en grande partie la structure du liquide dans la phase amorphe, la présence d'un ordre topologique à courte distance dans le métal en fusion favorise la nucléation de structure dont la barrière de nucléation est faible. En règle générale, comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre précédent, la précipitation des quasicristaux est favorisée car leur structure se rapproche du SRO du métal en fusion.

Dans le cas de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, la première partie de l'étude a mis en avant la compétition entre la phase icosaédrique et la solution solide β, en équilibre avec le liquide à haute température. L'analyse de l'effet de la température du métal en fusion donne des résultats en accord avec le paragraphe précédent : la phase β est la première à se former. Toutefois, si, en apparence, les différents rubans ont la même microstructure après trempe, cela ne signifie pas que la phase amorphe est topologiquement et chimiquement identique. En effet, à haute température, le liquide est beaucoup plus désordonné, du fait de l'agitation thermique, qu'à "basse" température. L'évolution de la structure amorphe métastable vers des structures cristallisées plus stables se déroulera certainement différemment d'un cas à l'autre. Cette première approche uniquement basée sur l'étude de l'état trempé ne suffit donc pas à conclure sur l'effet de la température du liquide vis-à-vis de la microstructure du matériau ni sur le processus de recristallisation éventuellement différent. Pour mettre en évidence cette hypothèse, une étude du comportement thermique des alliages, *in situ* (DSC, résistivité) et *ex situ* (RX, MET), est en cours à partir de recuits choisis.

L'écart de 300 K entre les températures de trempe les plus extrêmes ne modifie pas de façon significative la structure finale de l'alliage trempé $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. **Tous les rubans élaborés comportent une structure biphasée avec dispersion de cristaux nanométriques β dans une matrice amorphe.** Toutefois, les analyses effectuées ne permettent pas de conclure sur les différences d'ordre chimique et topologique dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, caractéristique fondamentale pour contrôler la stabilité thermomécanique de la structure amorphe.

III.1-5. Influence de l'atmosphère de travail : la trempe sous vide

En marge de l'étude concernant l'influence des paramètres classiques de trempe (vitesse de la roue, température) sur la microstructure finale de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, nous avons effectué un essai d'hypertrempe sous vide. Les conditions d'élaboration sont sensiblement les mêmes que dans le cas du ruban B avec une température du métal liquide de 1473 K et une vitesse de roue de 36 $m.s^{-1}$ [36]. La trempe sous vide a permis d'obtenir un ruban sans aucune porosité mais très cassant. Ses dimensions sont 5 mm de largeur et 30 à 50 µm d'épaisseur.

Le diffractogramme du ruban ainsi obtenu, représenté Fig. III.14, met en évidence une structure polyphasée contenant une phase quasicristalline I, la solution solide hexagonale α ($P6_3/mmc$) ainsi qu'une phase de Laves L de type $MgZn_2$ (C14).

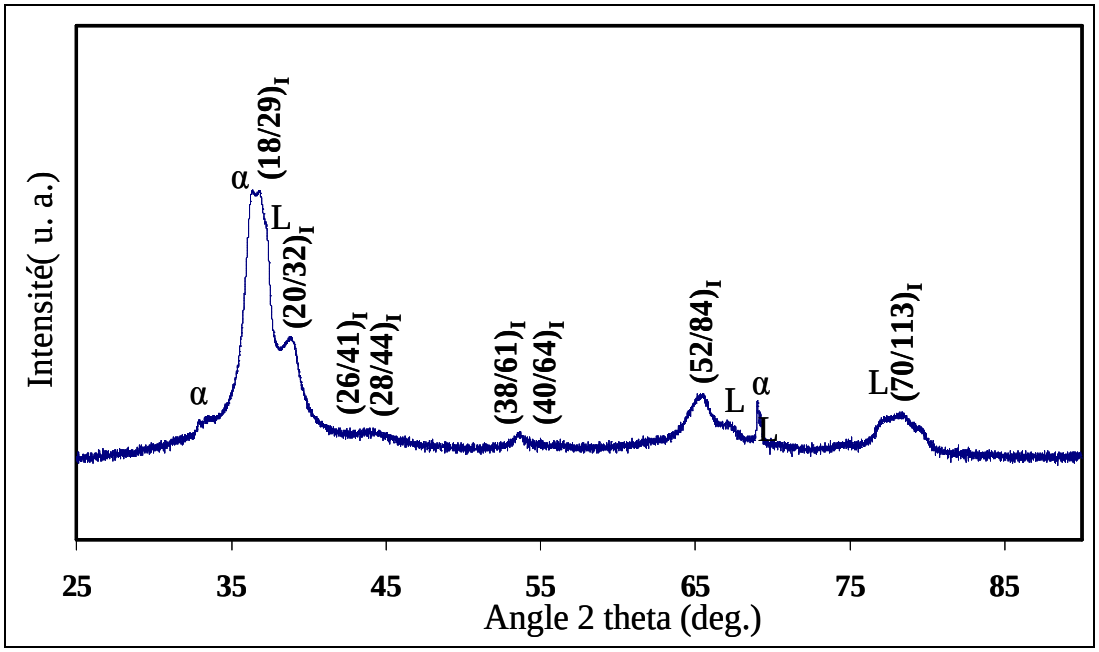


Figure III.14 : Diffractogramme des rayons X du ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé sous vide (T=1473 K, v=36 m.s^{-1}).

L'indexation des principales raies et le calcul des distances interréticulaires d sont reportés dans le tableau III.8 et permettent de calculer les paramètres de mailles des phases α et L, ainsi que celui de la pseudo-maille quasicristalline en appliquant les formules suivantes :

- phases hexagonales α et L : **Eq. III.3**

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2(\frac{a}{c})^2}}$$

- phase quasicristalline I : $d_{N,M} = 2a_q \frac{\sqrt{2+\tau}}{\sqrt{N+M\tau}}$ **Eq. III.4**

Indexation	Angle (2θ)	d (Å)
(002)α	36,39	2,4688
(18,29)	36,81	2,4416
(103)L	37,22	2,4157
(20,32)	38,91	2,3146
(52,84)	65,60	1,4231
(302)L	67,59	1,3859
(200)α	69,22	1,3572

Tableau III.8 : Indexation des principales raies observées sur les RX du ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé sous vide.

Le pseudo-paramètre de maille de la phase quasicristalline, calculé selon la formule Eq. III.2, donne une valeur a_q = 5,154 ± 0,014 Å, proche de celles obtenues pour les autres microstructures trempées. L'élargissement des pics de diffraction est lié d'une part à la taille

nanométrique des particules quasicristallines, d'autre part à la présence de deux autres phases: la solution solide hexagonale α dont les paramètres de maille sont a_α=3,166 ± 0,030 Å et c_α=4,938 ± 0,002 Å, et la phase de Laves C14 caractérisée par a_L=5,075 ± 0,012 Å et c_L=8,662 ± 0,010 Å. La mise en œuvre d'un dosage cristallographique, basé sur l'intensité relative des raies [14], n'est pas possible en raison de leurs positions angulaires trop proches.

Une analyse à l'échelle microscopique confirme la nature quasicristalline de l'échantillon. Sur le spectre de diffraction électronique (Fig. III.15), il est possible de distinguer le double cercle relatif à la structure icosaédrique. Les nombreuses taches, qui s'y superposent, sont justifiées pas la dispersion de particules sans orientation définie.

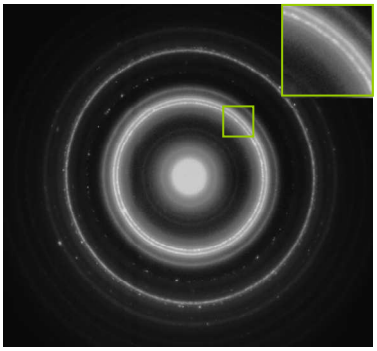


Figure III.15 : Spectre de diffraction électronique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé sous vide.
L'encadré en haut à droite est un agrandissement des deux cercles concentriques relatifs aux QCs, présents dans la zone centrale.

L'image en champ clair met en évidence deux types de particules (Fig. III.16-a). Une famille très dense de précipités nanométriques (~ 20 nm) forme la plus grande partie de la matrice. Une plus faible fraction volumique de la structure est constituée de précipités dont la taille est plutôt autour de 100 nm. Ces derniers ont une morphologie pentagonale très contrastée en accord avec une nature quasicristalline. Les nano-diffractions électroniques de ces structures confirment cette hypothèse puisqu'elles s'identifient clairement à l'axe icosaédrique $[5]_I$ ainsi qu'à l'axe pseudo-binaire $[2]_I$ relatif aux QC.

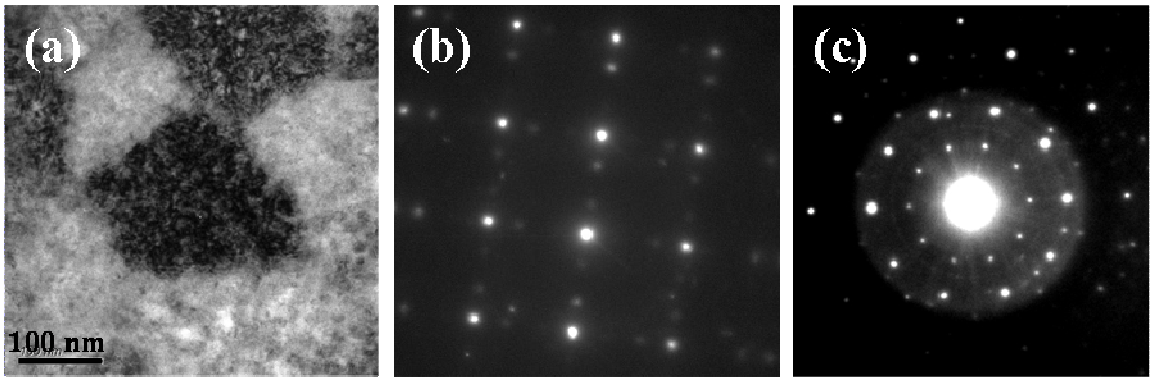


Figure III.16 : **(a)** Champ clair d'une particule quasicristalline.**(b)** Spectre de diffraction électronique d'un QC (axe pseudo-binaire) **(c)** Spectre de diffraction électronique d'un QC (axe $[5]_I$).

Les phases α et C14 n'ont pas été observées par microscopie électronique, certainement en raison de leur taille. De plus, aucune phase amorphe n'a été identifiée dans la

microstructure, ni par diffraction des rayons X, ni par microscopie électronique. L'absence de phénomène de convection thermique (en raison du vide) a considérablement ralenti la solidification et permis à la succession de réactions solide-solide d'avoir lieu : L→L'+β→β+C14→I+C14+α. La structure obtenue, constituée de quasicristaux avec une faible proportion de phase de Laves et de solution solide α, est en parfait accord avec le pseudo-diagramme binaire (Fig. III.10). La trempe sous vide est alors le seul cas où la phase α a été observée dans un ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempé.

Cette expérience met en évidence l'importance de l'atmosphère de travail dans les transferts thermiques entre le ruban et la roue.

III.1-6. Conclusion

Cette première partie a mis en évidence l'influence des paramètres de trempe sur la microstructure finale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. La sélection des phases est largement dépendante de la préparation du lingot mère (notamment de sa pureté), de la vitesse de la roue et de l'atmosphère dans la chambre, la température initiale du métal en fusion ayant apparemment moins d'effet sur la structure trempée. Dans la plupart des cas, l'alliage contient la phase β, stable à haute température. Cette dernière est en compétition avec la précipitation des quasicristaux. La solution solide hexagonale α et la phase de Laves C14 n'ont été identifiées que dans le cas de la trempe sous vide.

Cette étude a permis de faire émerger de nouvelles structures non décrites dans la littérature. La possibilité de retenir une phase amorphe à température ambiante dans le système $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ présente un intérêt dans le cadre de l'élaboration de matériaux nanostructurés. Il est aussi possible d'obtenir des structures avec plusieurs densités et plusieurs échelles de dispersions (nanométrique et micrométrique), cette grande modularité structurale permettant d'améliorer les propriétés mécaniques ou tribologiques du matériau.

La structure amorphe métastable est susceptible d'évoluer spontanément par traitement thermique, ouvrant alors la possibilité à d'autres microstructures. La seconde étape a donc pour but d'évaluer le degré de stabilité des structures obtenues et de déterminer l'ensemble des phases accessibles par traitement thermique ainsi que leur chronologie.

Résumé de la Partie III.1 :

En modulant les paramètres de la technique du *planar flow casting*, quatre modèles structuraux ont ainsi été élaborés :

- les amorphes nanostructurés β : Obtenus pour les vitesses de roue les plus élevées ou pour les fortes températures de mise en solution, ces matériaux présentent en général une bonne ductilité.

- les structures mixtes QC/β : Obtenues pour des vitesses de roue décroissantes, ces structures sont caractérisées par une progressive diminution de la phase amorphe avec la vitesse de trempe. Les propriétés mécaniques sont fonction de la fraction volumique de chaque phase présente.

- la structure stable QC + L + α : Obtenue par trempe sous vide, l'alliage a atteint une microstructure stable selon les précédentes études. Son intérêt est moindre car il est très cassant.

- l'amorphe nanostructuré QC : Cette structure est obtenue à partir d'un alliage-mère élaboré par la méthode du four à lévitation, les autres rubans étant issus lingots préparés au four à arc. Sa formation n'est pas totalement maîtrisée.

III. 2. Evolutions thermiques des structures trempées : mécanisme de formation et stabilité des quasicristaux

Les propriétés d'un alliage sont généralement conditionnées par ses microstructures (nature et quantité de phases, dispersion, morphologie…) obtenues par traitements thermiques et/ou mécaniques [14]. Dans le cas de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, l'obtention de microstructures avec des propriétés intéressantes revêt un caractère particulièrement complexe puisque les mécanismes d'évolution des phases amorphes nanostructurées, décrites dans la première partie, n'ont à notre connaissance jamais été étudiés. Que ce soit la phase β, retenue par trempe, les quasicristaux ou encore la matrice amorphe, toutes ces structures présentent une grande sensibilité aux traitements thermiques et thermomécaniques. Ceci explique que ces structures n'aient pas eu, au cours de ces dernières années, le développement industriel à la hauteur de leur potentiel d'applications (revêtements thermiques, automobile, catalyseur, biomédical…).

Pour répondre aux nombreuses questions concernant en particulier l'évolution des structures métastables et accéder ensuite à une meilleure maîtrise de la structure des matériaux, nous nous proposons d'analyser en détail l'état d'instabilité des microstructures trempées et d'étudier les **mécanismes de décomposition de ces structures** sous l'effet de traitements thermiques. Notre travail vise également à comprendre la formation des différentes phases issues de la décomposition de la matrice amorphe nanostructurée pour ensuite accéder à une meilleure maîtrise des structures développées au cours du recuit. Cette démarche permettra de mieux comprendre **la formation** de composés aussi complexes que les **quasicristaux** et d'en analyser les mécanismes dans le cas des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

Parmi les quatre types de microstructures précédemment décrites, deux ont retenu plus particulièrement notre attention : l'alliage amorphe comportant des cristaux β nanométriques (série F-H) et l'alliage amorphe dont les nanostructures sont icosaédriques (R).

III.2-1. Précipitation de la phase icosaédrique à partir d'un état amorphe partiellement cristallisé β: évolution thermique et identification des transformations microstructurales.

Sur la base de nos premiers travaux, nous savons qu'il est possible, pour les vitesses de trempe les plus élevées, de retenir à température ambiante une forte proportion de phase amorphe dans laquelle a précipité la solution solide cubique centrée β. Cette structure, jamais décrite pour l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, est métastable. Le point central de notre étude est donc d'identifier la succession de phases accessibles au cours de traitements thermiques et de comprendre les modes de décomposition de la structure amorphe nanocristallisée.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé depuis la plus haute température (1723 K), à une vitesse de 36 $m.s^{-1}$ (ruban F). Les éléments de notre caractérisation nous ont été fournis, dans un premier temps, par mesures de résistivité électrique et par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Une analyse fine de la microstructure (diffraction des rayons X, microscopie électronique) est ensuite conduite sur les échantillons après chaque traitement thermique.

III.2-1.a. ***Examen qualitatif des courbes de calorimétrie et de résistivité électrique***

Le "chemin" suivi par un alliage pour retourner à l'équilibre thermodynamique constitue une caractéristique très importante car cela permet de déterminer la "fenêtre" de traitements thermiques et/ou thermomécaniques utilisables industriellement pour l'obtention des propriétés désirées et sans risque de modifications de celles-ci dans le temps. Cette étude vise à caractériser le domaine d'apparition des différentes phases dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) et permet de rendre compte de la chronologie des séquences de décomposition de la matrice amorphe et des précipités cristallins nanométriques retenus après trempe. Le travail présenté ici constitue donc un préalable nécessaire et important à l'étude des mécanismes de transformation.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et la résistivité électrique sont deux techniques complémentaires pour mettre en évidence *in situ* les changements structuraux dans un alliage. La première donne surtout une information sur les températures de modification de la structure (transformation du premier ordre), ainsi que sur la chaleur impliquée dans cette transformation. La seconde méthode, moins souvent utilisée, est d'un très grand intérêt pour analyser les structures métastables. En effet, la résistivité électrique est une propriété physique très sensible à la structure électronique ainsi qu'au degré d'ordre d'un alliage métallique.

Ainsi, toute perturbation du réseau cristallin se traduit généralement par une variation de résistivité [37]. L'apparition de précipités, la présence d'interstitiels ou de dislocations aura tendance à accroître le caractère résistif de la structure [14]. Cometto *et al*. [38] ont proposé un modèle qualitatif traduisant les évolutions de la résistivité électrique avec la température. Ce modèle, fréquemment repris plus récemment [14,39], prend pour base une simple loi d'additivité. L'évolution totale de la résistivité avec la température peut donc être considérée comme la somme des évolutions élémentaires de chaque phase composant la microstructure (en général ce terme augmente avec la température pour une phase donnée), additionnée d'un terme représentant globalement le degré d'ordre dans la structure. La résistivité constitue donc une **méthode globale** d'analyse qui ne permet pas, en première approximation, un découplage des phénomènes élémentaires (par exemple un phénomène de restauration couplé à la précipitation d'une nouvelle phase). Toutefois, il peut être établi de manière générale :

- que l'amplitude de la variation de résistivité va croître proportionnellement au taux de nucléation (effet de la dispersion), que l'on soit au chauffage ou au refroidissement.
- qu'au cours des traitements isothermes, la valeur stabilisée sera atteinte plus ou moins rapidement selon la température. Cela traduit la dépendance de la cinétique de précipitation à la température de traitement thermique considérée (effet de la fraction volumique).

Un premier ensemble de résultats peut être extrait de l'étude, au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$), des évolutions résistométriques et calorimétriques de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé. La figure III.17 présente la superposition des deux courbes en fonction de la température.

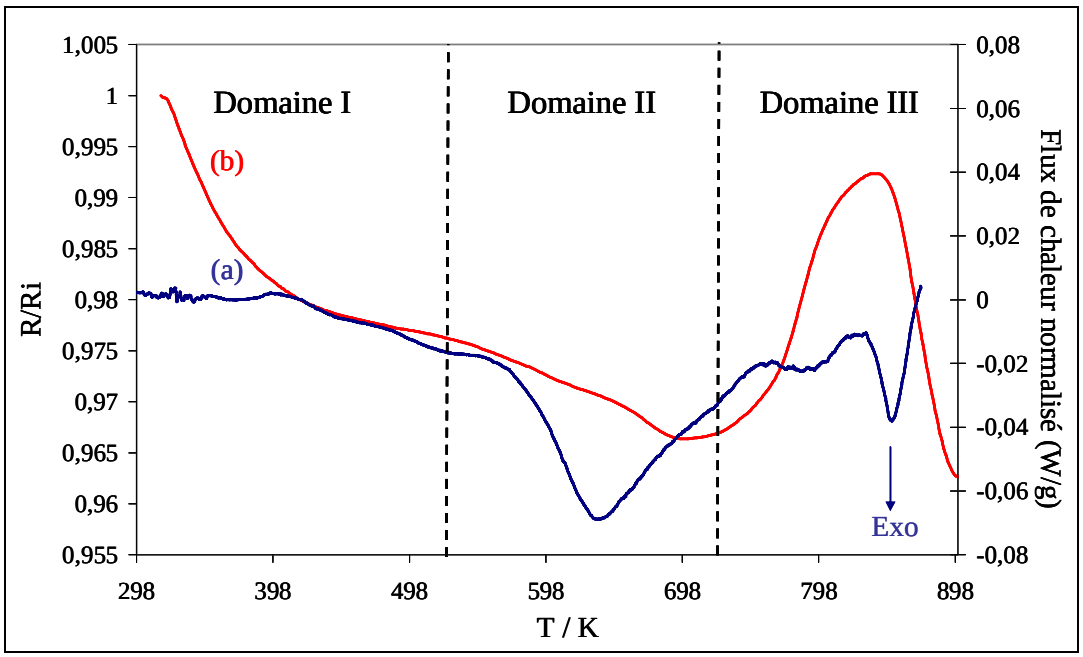


Figure III.17 : Analyse de l'évolution thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) entre la température ambiante et 900 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$). **(a)** Courbe de calorimétrie différentielle. **(b)** Evolution de la résistivité électrique.

La courbe obtenue en DSC présente trois pics exothermiques indiquant que la structure amorphe nanostructurée se décompose en plusieurs étapes. De plus, l'observation de l'évolution de la résistivité électrique permet de distinguer plusieurs domaines délimités par des changements de pente brusques. Ces premiers éléments mettent en évidence une **succession de modifications structurales au cours du traitement thermique**. Dans un souci de compréhension de la chronologie des évènements, nous avons pris le parti d'étudier successivement les différentes variations des deux courbes présentées. Trois domaines ont été considérés :

- le domaine I, entre 298 K et 523 K, correspond à une diminution de la résistivité ainsi qu'à un léger effet exothermique (épaulement) en DSC.
- le domaine II, entre 523 K et 723 K, correspond au principal pic exothermique de la DSC. La résistivité continue de diminuer.
- le domaine III, entre 723 K et 900 K, comprend les deux autres pics exothermiques et se caractérise par une augmentation de la résistivité électrique de la structure.

Afin de déterminer avec précision la nature des transformations et des phases mises en jeu dans chacune des plages de température, les échantillons ont été recuits, selon la méthode décrite dans le chapitre II, à différentes températures, choisies dans les domaines précédemment définis. Les évolutions des courbes ont ensuite été comparées aux résultats de diffraction des rayons X, de diffraction électronique ainsi qu'aux observations en microscopie.

III.2-1.b. ***Détermination des domaines d'apparition des quasicristaux***

- **Etude du domaine I (température ambiante-523 K)**

Le domaine de température I s'étend de la température ambiante (298 K) à 523 K comme reporté sur la figure III.18.

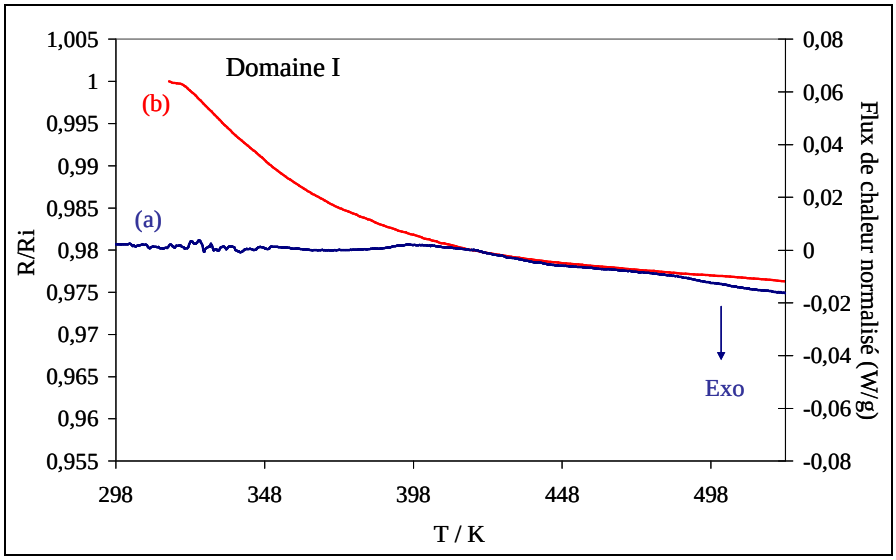


Figure III.18 : Analyse de l'évolution thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) entre la température ambiante et 523 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$).
(a) Courbe de calorimétrie différentielle. **(b)** Evolution de la résistivité électrique.

Nous pouvons observer que la courbe de résistivité électrique présente une diminution importante suivie d'une tendance à se stabiliser. En règle générale, l'augmentation de la température a un effet inverse sur la résistivité électrique des alliages métalliques en raison de la forte interaction phonons - électrons de conduction qui augmente avec la température [14]. **La décroissante observée est donc un comportement atypique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré**. Comme aucune modification n'est observée entre le diffractogramme RX de la structure brute de trempe et celui d'un échantillon recuit à 523 K (30 min) (Fig. III.19), cette décroissance de la résistivité vis-à-vis de la température (aussi appelée "effet NTD" (*Negative Temperature Dependance*)) peut se justifier par un réarrangement local structural et topologique de la structure trempée. En effet, comme la vitesse de trempe est très élevée, de l'ordre de 10^6 $K.s^{-1}$, la structure obtenue n'est pas celle de l'équilibre. L'agitation thermique provoquée par l'augmentation progressive de la température au sein de l'échantillon permet à la structure métastable de se réorganiser. Ce phénomène correspond à une **relaxation** du matériau à la fois **chimique** (réorganisation des atomes dans la matrice) et **topologique**.

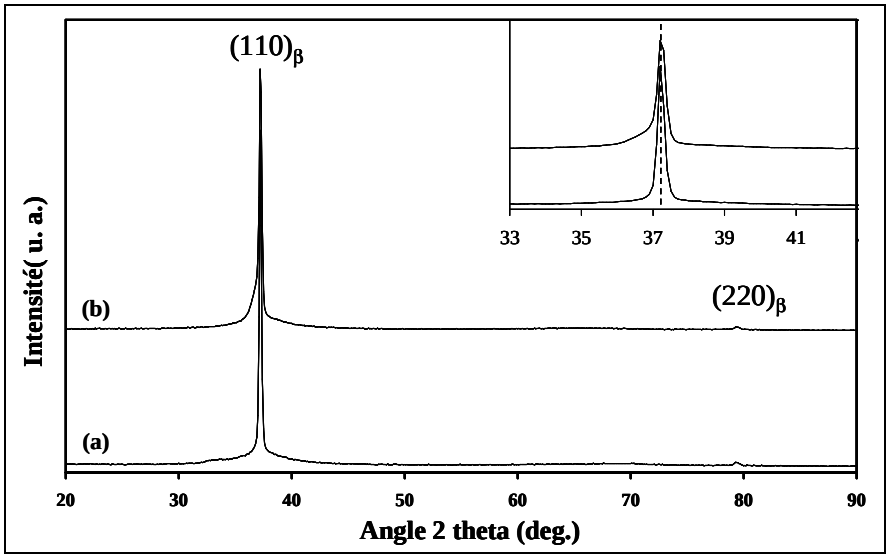


Figure III.19 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (ruban F) **(a)** Structure brute de trempe amorphe nanostructurée β. **(b)** Structure après traitement isotherme à 523 K pendant 30 min.

Cependant, il est aussi important de noter que la structure brute de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ n'est pas homogène et que la résistivité reste une mesure globale. Les précipités nanométriques au sein de la phase amorphe peuvent aussi jouer un rôle dans le comportement résistif général de l'alliage. Les travaux précédemment menés sur les matériaux β-métastables base Ti ont mis en évidence la décroissance de la résistivité de ces structures au début du traitement anisotherme [14,40,41]. Cet effet NTD a été attribué à la disparition progressive de la phase hexagonale ω_{ath}, formée dans la phase cubique pendant la trempe et qui, au moment du chauffage, se reverse totalement en phase β par un mécanisme displacif. Sur nos échantillons, la caractérisation expérimentale de l'état brut de trempe (§III.1-3) n'a pas permis de mettre clairement en évidence la présence de phase ω_{ath} dans les nanostructures β du ruban F. Le comportement NTD serait donc principalement lié à la relaxation de la matrice amorphe qui occupe la plus grande fraction volumique de la structure.

Dans la suite de l'évolution thermique, il est possible d'observer une stabilisation de la résistivité électrique à partir de 413 K, qui s'accompagne aussi d'un léger effet exothermique sur la courbe DSC. Ce résultat est à mettre en parallèle avec de précédentes études menées sur les alliages β-métastables [14]. L'analyse systématique de l'évolution de structures β trempées dans des matériaux tels que Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al [14,42] ou encore Ti-6Mo-5Ta-4Fe [43] a permis de mettre en évidence la précipitation au sein de la phase cubique centrée d'une phase hexagonale ω isotherme (ω_{iso}) pendant le traitement thermique [44]. Le développement de celle-ci se traduit par une augmentation de la résistivité électrique en raison de l'évolution de la composante énergétique relative au désordre atomique à l'interface cohérente β/ω. Il est à noter que la phase hexagonale est invisible par diffraction des rayons X, élément déjà souligné par Prima *et al.* [45]. **La relaxation de la matrice amorphe et la précipitation de la phase**

ω dans les particules β-métastables ont des effets inverses sur la résistivité électrique, induisant alors sa progressive stabilisation.

- **Etude du domaine II (523 K – 723 K)**

Nous avons reporté sur la figure III.20 la portion de courbes correspondant au domaine de température II. Celui-ci est principalement dominé par un important pic exothermique à 636 K, en parallèle d'une très faible diminution allant vers une quasi-stabilisation de R/Ri à partir de 688 K.

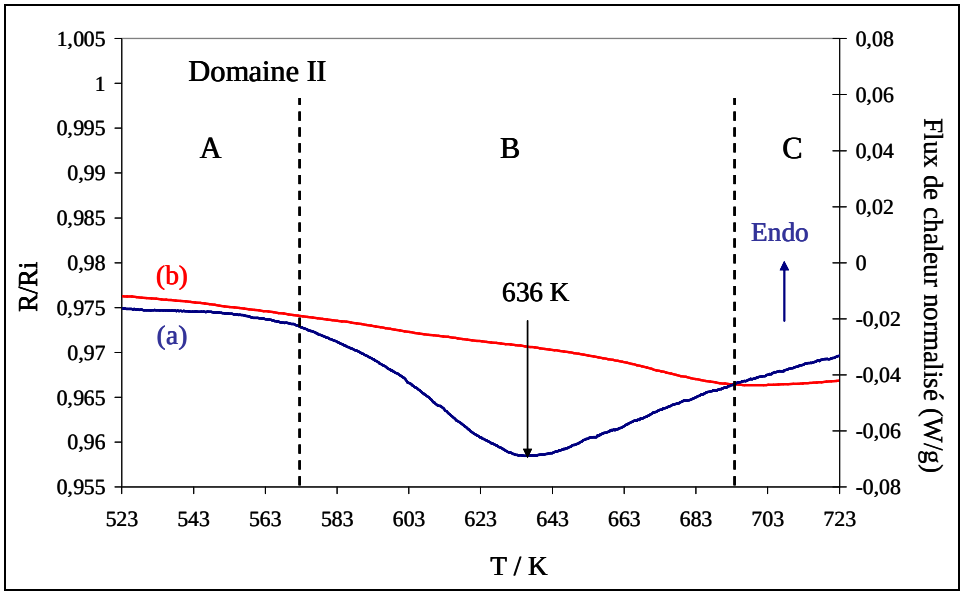


Figure III.20 : Analyse de l'évolution thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) entre 523 K et 723 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$).
(a) Courbe de calorimétrie différentielle. **(b)** Evolution de la résistivité électrique.

La lecture générale de la figure III.20 permet de différencier trois sous-domaines dans cet intervalle de températures :

- le sous-domaine A (523 K – 573K) qui correspond à une quasi-stabilisation de la DSC et une faible décroissance de R/Ri.

- le sous-domaine B (573 K – 695 K) dominé par le pic exothermique sur la courbe de DSC à 636 K. La résistivité continue de décroître.

- le sous-domaine C (695 K – 723 K) qui semble constituer une transition vers un nouveau comportement (domaine III) : la résistivité s'est stabilisée.

De manière à étudier plus précisément la chronologie des changements structuraux, nous avons effectué une série de mesures par diffraction des rayons X sur des échantillons recuits en conditions isothermes dans le domaine II. Les diffractogrammes obtenus, représentés sur la figure III.21, mettent en évidence la disparition progressive de la matrice amorphe et l'apparition d'une nouvelle phase dès 573 K.

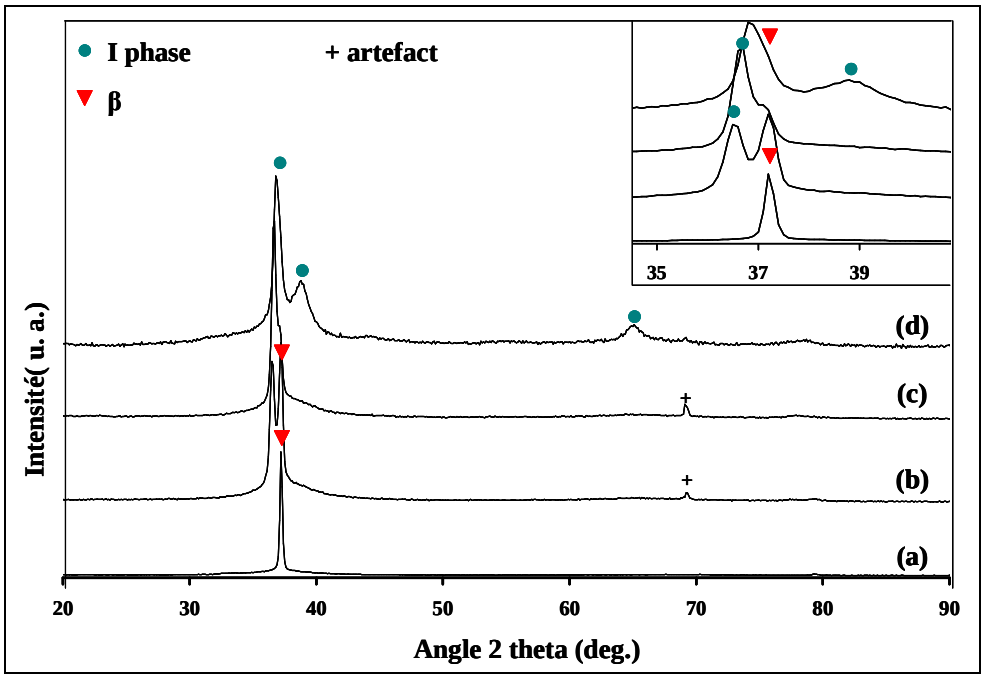


Figure III.21 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (ruban F) **(a)** Structure brute de trempe amorphe nanostructurée β. Structure après traitement isotherme de 30 min à **(b)** 573 K **(c)** 623 K et **(d)** 723 K.

A partir des précédentes études réalisées sur les systèmes Ti-Zr-Ni, il est possible d'attribuer les nouveaux pics de diffraction à la présence de quasicristaux icosaédriques dans les structures après recuit. Les résultats de l'attribution des principaux pics de diffractions sont reportés dans le tableau III.9.

Traitement thermique	$(18,29)_i$	$(100)_\beta$	$(20,32)_i$	$(52,84)_i$	a_β (Å)	a_q (Å)
Brut de trempe	/	37,20°	/	/	3,414 ± 0,005	/
573 K	36,50°	37,10°			3,427 ± 0,005	5,210 ± 0,003
623 K	36,60°	37,00°			3,436 ± 0,005	5,199 ± 0,003
723 K	36,80°	37,00°	38,80°	65,10°	3,436 ± 0,005	5,172 ± 0,002

Tableau III.9 : Indexation des principaux pics de diffraction des rayons X et évaluation des paramètres de maille des phases β et quasicristalline.

En utilisant l'indexation (N,M) de Cahn *et al.* [9] déjà mentionnée (§III.1.3-b), les pseudo-paramètres de maille de la phase I ont été calculés pour chaque échantillon recuit. Les valeurs obtenues a_q, comprises entre 5,170 et 5,210 Å, sont en accord avec les pseudo-paramètres de maille mentionnés à la fois dans la présente étude (§III.1.3-b) et dans la

littérature [3,7]. Ce premier faisceau d'analyses structurales, réalisées entre 523 K et 723 K, permet de constater l'augmentation progressive de la fraction volumique des quasicristaux en parallèle de la diminution de celle de la phase amorphe. Cette évolution tend à poser l'hypothèse d'un **processus de dévitrification partielle de l'échantillon brut de trempe**. Celui-ci, probablement **associé à la précipitation de la phase quasicristalline**, serait à l'origine du large pic exothermique observé à 636 K.

A partir des diffractogrammes X et des calculs de paramètres, nous pouvons souligner deux éléments intéressants : d'une part, le ratio des intensités du doublet $(18,29)_I$ et $(20,32)_I$ qui n'est pas en accord avec les études précédemment menées sur Ti-Zr-Ni [3,7], d'autre part l'évolution du pseudo-paramètre de maille des quasicristaux avec la température de recuit. Concernant l'intensité des pic de diffraction, le pic $(20,32)_I$ est absent aux basses températures de recuit (Fig. III.20-b) et n'apparaît que tardivement par rapport au $(18,29)_I$. Cette observation nous pousse à émettre l'hypothèse d'une texturation des quasicristaux formés, hypothèse sur laquelle nous reviendrons plus en détail dans la partie III.2-2. Le second point relatif à l'évolution de a_q a déjà été reporté dans le cas de QCs base Zr, issus de la dévitrification de la phase amorphe [46,47]. Plusieurs hypothèses ont été avancées : d'une part, la diffusion de certaines espèces chimiques entre la matrice amorphe et les quasicristaux formés, d'autre part, la relaxation de ces mêmes quasicristaux.

De même que la pseudo-maille des QCs évoluent, celui de la phase cristalline β semble aussi changer. Ainsi, si les mesures de diffraction des rayons X effectuées ne permettent pas d'évaluer précisément l'évolution structurale de la phase β, le calcul de ses paramètres de maille dans le domaine de température considéré (Tableau III.9) souligne une légère augmentation de la taille de la maille β. Notons, cependant, que ce calcul est assez approché car les pics relatifs à la solution solide se superposent à ceux de la phase quasicristalline. La progression observée peut être attribuée à une évolution de la composition chimique moyenne de la phase β, avec notamment un enrichissement de cette dernière en zirconium et en titane de rayons atomiques plus élevés que le nickel (1,47 Å pour le titane, 1,60 Å pour le zirconium contre 1,24 Å pour le nickel). La répartition des espèces entre la phase amorphe résiduelle, la phase β trempée et les QCs formés pourrait donc expliquer les variations de maille qui sont par ailleurs inversées. Par diffraction des rayons X, il semble aussi que la fraction volumique de la phase β, déjà assez faible dans l'échantillon brut de trempe, diminue au cours des recuits isothermes sans que cela ne s'accompagne de l'apparition de nouveaux pics de diffraction liés à une autre phase cristalline (ω ou α).

Afin d'approfondir ces premières constatations, nous avons donc étudié ces mêmes échantillons au microscope électronique en transmission. Par cette technique, il nous est possible d'observer la microstructure fine développée au cours des traitements thermiques entre 523 Ket 723 K. Des lames minces ont été préparées, selon le mode opératoire décrit au cours du chapitre II, sur des échantillons recuits à 623 K et 723 K, permettant ainsi d'observer l'évolution sur les différents sous-domaines.

La figure III.22 illustre la microstructure obtenue après un recuit du brut de trempe amorphe nanostructuré β à 623 K pendant 30 min. D'après le cliché de diffraction électronique (Fig. III.22-a), l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ est encore largement amorphe. Cependant, l'image en champ clair met en évidence l'existence au sein de cette matrice d'une double dispersion de particules nanométriques. Autour de précipités contrastés, de taille similaire à ceux présents dans l'échantillon trempé (50-100 nm), il est possible d'observer un ensemble de particules dont le diamètre est de l'ordre de 5 nm.

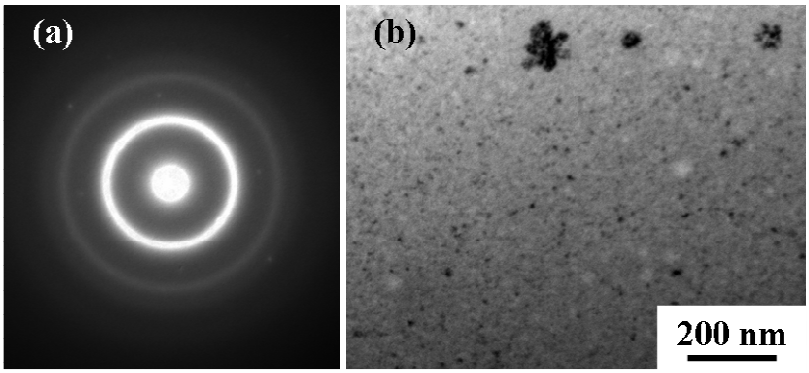


Figure III.22 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 623 K (30 min). **(a)** Cliché de diffraction électronique. **(b)** Image en champ clair.

La formation de particules nanométriques très denses au sein de la matrice amorphe tend à prouver que la dévitrification débute entre les sous-domaines A et B, expliquant alors l'évolution exothermique de la courbe DSC. Nous pensons, en cohérence avec la précédente analyse structurale par diffraction des rayons X, que ces éléments correspondent à la phase quasicristalline. La précipitation de quasicristaux dans la structure témoigne de l'existence dans la matrice amorphe de clusters icosaédriques. De précédents travaux effectués sur les liquides surfondus à base de titane et de zirconium ont mis en évidence dans ces structures la présence d'un ordre à courte distance icosaédrique (Fig. III.23) [33,34,48-50].

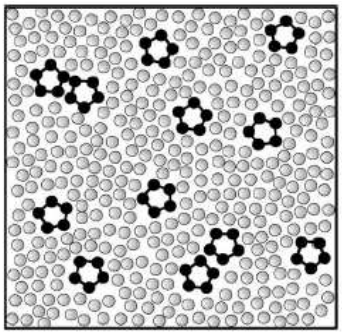


Figure III.23 : Représentation schématique de la structure d'un liquide surfondu [51].

Les particules noires sont impliquées dans un ordre local de type icosaédrique tandis que les particules grises n'ont développé aucune structure locale particulière.

Les clusters icosaédriques, retenus par solidification rapide dans le verre métallique, favorisent la nucléation de quasicristaux dès le début de la dévitrification [20,22]. Des résultats similaires ont ainsi été observés pour l'alliage amorphe $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ dans lequel les QCs se forment dès 700 K après un réarrangement des clusters icosaédriques et/ou tétraédriques à basse température [52].

Le cliché de nano-diffraction électronique d'une des particules les plus larges (Fig. III.24) montre à l'évidence que des changements microstructuraux ont eu lieu au sein des particules nanométriques β suite au traitement thermique.

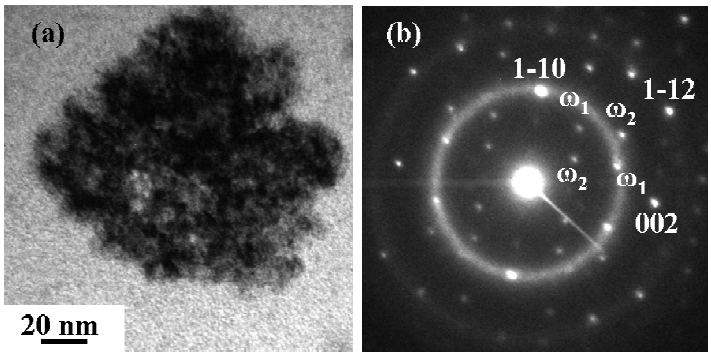


Figure III.24 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 623 K (30 min).
(a) Image en champ clair d'une particule β
(b) Cliché de diffraction électronique de cette particule selon l'axe $[110]_\beta$.

Les spots supplémentaires du cliché de diffraction selon l'axe [110] de la particule β sont attribués à deux des quatre variants de la phase ω isotherme (ω_{iso}) [14,44]. La précipitation de cette dernière est, comme nous l'avons déjà mentionné, caractéristique de l'instabilité thermique de la phase β retenue par trempe. L'apparition de domaines ω_{iso} au sein de précipités nanométriques formés au cours de la solidification rapide signifie donc que **les nanostructures β adoptent le même mode de décomposition que celui observé dans les matériaux massifs classiques** tel que Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al [14,42]. C'est à notre connaissance la première observation de ce genre, puisque la formation de précipités ω_{iso} a été uniquement reportée dans le cas de matrice β [53].

La taille nanométrique des domaines ω_{iso} permet d'expliquer raisonnablement que leur présence ne soit pas détectée par les mesures de diffraction des rayons X. Cette observation justifie néanmoins l'évolution du pic de diffraction $(110)_\beta$ et indirectement l'évolution du paramètre de maille, observées dans le domaine de température II. En effet, la croissance de la phase hexagonale ω_{iso} dans les matériaux massifs β-métastables s'accompagne d'une diffusion à courte distance des éléments de l'alliage : ω_{iso} s'enrichit en éléments alphagènes et rejette les éléments bétagènes. Dans le cas de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, il n'y a aucun éléments alphagènes, Ni étant bétagène (n > 4) et Zr neutre (n = 4). La croissance de la phase ω se traduit par une réorganisation locale des atomes en fonction de leur solubilité maximale dans les solutions solides. Ce changement de composition est observé de manière cohérente par analyse quantitative EDS de la composition chimique des zones β et ω (Tableau III.10). Ainsi, les zones β s'enrichissent en Ni entre 298 K et 623 K. Le titane semble se répartir plutôt sur les zones ω_{iso}.

Eléments	Brut de trempe	Recuit 623 K	
	Phase β	Phase β	Phase ω
Ti (% atomique)	42,7 ± 1,5	40,3 ± 2,8	44,4 ± 0,3
Zr (% atomique)	40,9 ± 1,5	42,4 ± 0,8	42,4 ± 1,3
Ni (% atomique)	16,4 ± 2,9	17,3 ± 3,0	13,2 ± 0,9

Tableau III.10 : Composition de la phase β métastable dans le brut de trempe et dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ recuit à 623 K (analyses EDS).

Ces analyses structurales montrent que le vieillissement de la structure trempée est différent de celui des alliages amorphes nanostructurés à base de zirconium. En effet, dans ces derniers, la phase cubique centrée β, qui a précipité au moment de la trempe, se dissout progressivement dans la matrice amorphe juste avant la formation de la phase icosaédrique [6]. Dans le cas présent, la structure cristalline β est conservée, les quasicristaux précipitant au sein de la phase amorphe. La stabilité de la phase cubique est relative puisqu'une partie se décompose en ω_{iso} selon le scénario habituel des matériaux β-métastables.

A partir de toutes ces observations, nous pouvons déjà constater qu'au début du sous-domaine B, **une partie de la matrice amorphe a disparu au profit de la phase quasicristalline**. Cette dernière apparaît sous la forme de précipités nanométriques dont le diamètre est de l'ordre de 5 nm. En parallèle de cette transformation structurale, les précipités β trempés, suffisamment stables, ont eux aussi évolué : des sous-domaines ω_{iso} sont apparus.

Le second traitement thermique (723 K), effectué dans le sous-domaine C, confirme les conclusions précédentes. L'image en champ noir (Fig. III.25-a) nous permet de constater de manière cohérente que le large pic exothermique observé à 636 K correspond à la dévitrification d'une grande fraction de la matrice amorphe.

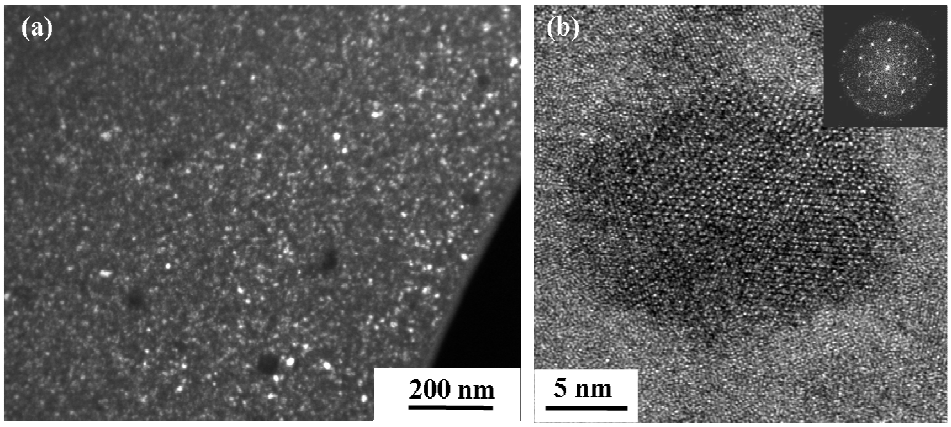


Figure III.25 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min). **(a)** Image en champ noir **(b)** Image haute résolution d'un quasicristal. Encart : Axe 5 quasicristallin obtenu par transformée de Fourier de la particule.

La nature quasicristalline des précipités les plus petits est confirmée par les observations en microscopie haute résolution. Ainsi, l'analyse par transformée de Fourier de l'une de ces particules nanométriques (Fig. III.25-b) met en évidence l'axe quinaire $[5]_I$ caractéristique des quasicristaux icosaédriques. La taille moyenne de ces particules, évaluée à 5-10 nm pour le précédent recuit (623 K), atteint désormais 20 nm, ce qui signifie qu'entre 623 K et 723 K, les quasicristaux ont grossi.

A cette température, la phase cubique centrée β n'a pas disparu. La figure III.26 met en évidence la présence de particules cristallisées dont le diamètre varie entre 50 et 100 nm. Les analyses en microscopie haute résolution ont confirmé la présence au sein de ces éléments β de sous-domaines ω_{iso}.

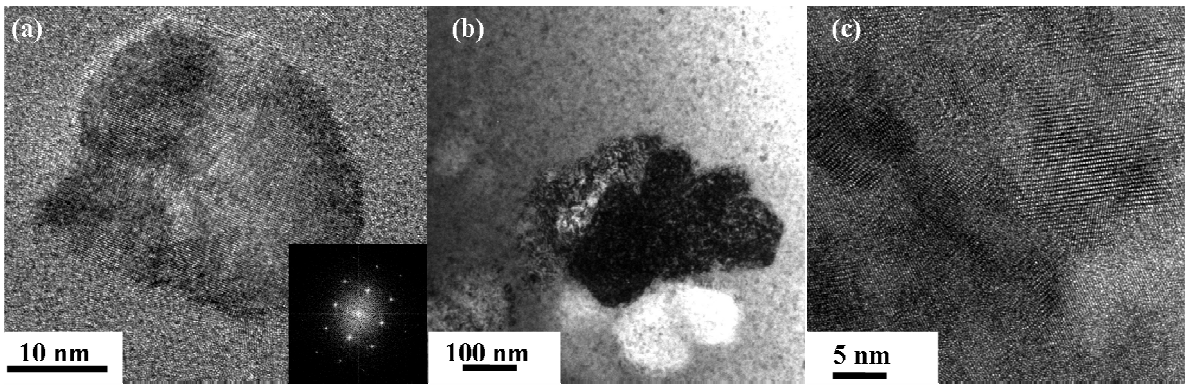


Figure III.26 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min). **(a)** Image haute résolution d'une particule cristallisée β. Encart : Axe $[100]_\beta$ obtenu par transformée de Fourier de la particule **(b)** Image en champ clair d'une particule cristallisée β. **(c)** Image haute résolution de la même particule cristallisée β comprenant des sous domaines ω isotherme.

La présence dans un même échantillon de phases cristalline et quasicristalline nous a poussés à étudier plus attentivement leur répartition au sein de l'échantillon ainsi que la structure de la zone interfaciale. Les observations par microscopie électronique conventionnelle et à haute résolution montre une **dispersion homogène des particules nanométriques au sein de la matrice amorphe**. Les spectres de puissance de ces éléments, obtenus par transformées de Fourier, sont tous relatifs à une structure icosaédrique primitive (Fig. III.25-b) et mettent en avant l'absence d'orientation privilégiée des précipités dans la phase amorphe. Cependant, une analyse plus fine des quasicristaux identifiés au voisinage des particules cristallines β/ω_{iso} a révélé l'existence de relations d'orientations (OR) entre ces deux structures. La figure III.27 illustre ces propos en donnant l'analyse en transformée de Fourier de deux zones : un quasicristal orienté selon son axe quinaire $[5]_I$ et une particule β/ω orientée selon $[113]_\beta//[2\bar{1}\bar{1}3]_{\omega iso}$ [15].

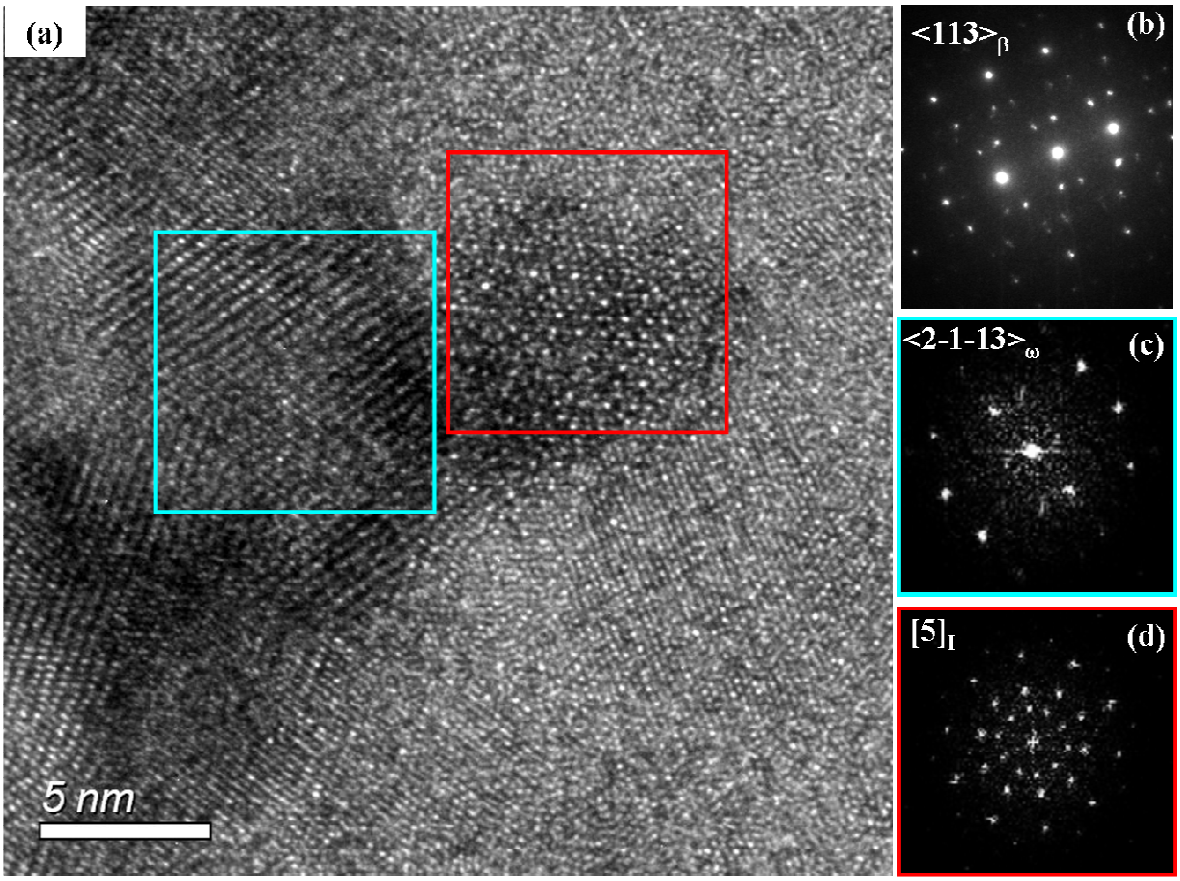


Figure III.27 : Analyse en microscopie haute résolution d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min). A gauche : image haute résolution d'une particule cristallisée $\beta/\omega i_{so}$ et d'un quasicristal. A droite, de haut en bas : microdiffraction électronique de la particule $\beta/\omega i_{so}$, analyse par transformée de Fourier de la zone ωi_{so} selon l'axe $<2\bar{1}\bar{1}3>_{\omega iso}$ (parallèle à $<113>_{\beta}$) et de la zone QC selon un axe 5.

Les analyses réalisées sur les interfaces entre les QCs et les particules β/ω_{iso} seront développées ultérieurement dans la partie III.2-2. L'existence de relations d'orientation entre les différentes phases ainsi que les mécanismes impliqués seront discutés au regard des précédents travaux effectués par Singh *et al.* [54,55].

Ces résultats expérimentaux, obtenus dans le sous-domaine C, viennent appuyer de manière cohérente la **formation de quasicristaux dans la matrice amorphe** ainsi que l'hypothèse d'une **disparition progressive de la phase β au profit notamment de la formation de domaines ω_{iso}.**

A partir de cette analyse à l'échelle microscopique réalisée dans le domaine II, nous avons cherché à mieux comprendre l'allure de la courbe DSC ainsi que l'évolution de la résistivité électrique de l'alliage dans cet intervalle de température. Le principal pic exothermique observé à 636 K correspond vraisemblablement à la précipitation des quasicristaux. D'après les analyses DSC publiées dans la littérature concernant la formation d'une telle phase [46,47,56,57], la précipitation des QCs à partir d'une matrice amorphe ne donne pas une signature claire. Les pics observés peuvent être plus ou moins larges, la formation des QCs pouvant s'accompagner d'un phénomène de diffusion suivi d'une relaxation des structures. A partir de ces données, il est difficile de définir un mécanisme expliquant l'élargissement du pic. Néanmoins, dans le cas présent, nous pensons que **l'étalement en température est lié à une multiplicité des processus thermiques**. En plus de ceux mentionnés ci-dessus, la relaxation de la matrice amorphe, déjà à l'origine de l'épaulement observé dans le domaine I, et la formation de la phase ω isotherme, confirmée par les observations en microscopie à haute résolution, jouent probablement un rôle. Il n'est pas à exclure une seconde source d'apparition des QCs. Nous discuterons des différents régimes de formation de la phase icosaédrique dans la partie III.2-2.

Concernant la courbe de résistivité, la lente décroissance de R/Ri entre 523 K et 708 K est un élément difficile à expliquer à partir de ces premières conclusions, les quasicristaux, caractérisés par une faible densité d'électrons au niveau de Fermi [58,59], étant considérés comme des éléments plus résistifs que la phase amorphe. Toutefois, la courbe de résistivité reste une mesure macroscopique dans laquelle se superposent les signatures des divers phénomènes thermiques affectant le mouvement des électrons. Si la précipitation de la phase icosaédrique, de même que la formation de $\omega_{iso,}$ impliquent en général une augmentation de la résistivité du matériau, la relaxation topologique et chimique de la matrice amorphe conduit à une diminution de R/Ri. Dans le domaine I, nous avions noté la très forte décroissance de la courbe au début du recuit exothermique, attribuée essentiellement à la relaxation de la matrice trempée. Cet effet, très important si l'on en juge la pente de la courbe entre 298 K et 398 K, est en partie compensé par la précipitation des QCs dès le domaine II. Tant que l'effet NTD de la relaxation de la matrice amorphe dépasse l'effet résistif des précipités, la courbe R/Ri décroit. Dès que la fraction volumique des QCs est suffisante, un changement de pente s'opère : l'augmentation de R/Ri est en effet observée dans le domaine de température III.

- **<u>Etude du domaine III (773 K – 900 K)</u>**

La figure III.28 reprend la portion de courbes correspondant au domaine de température III. Celui-ci se caractérise par une augmentation importante de R/Ri entre 723 K et 836 K, suivie d'une nette diminution jusqu'à 900 K. Dans les mêmes conditions de chauffage anisotherme, la courbe de DSC présente deux pics exothermiques de faible

intensité, l'un situé à 783 K parallèle à une croissance de la résistivité et l'autre à 851 K en même temps que la chute de R/Ri.

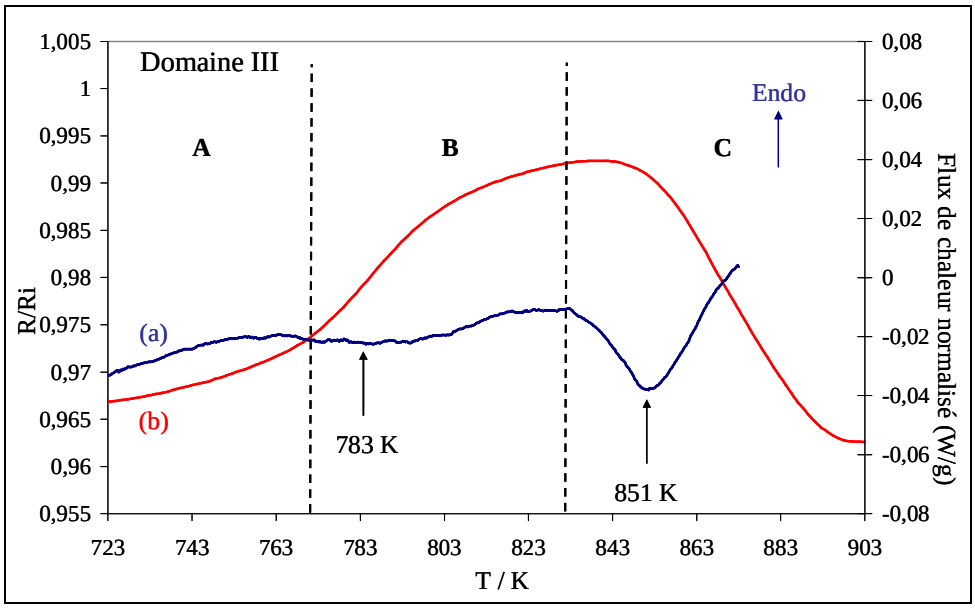


Figure III.28 : Analyse de l'évolution thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) entre 723 K et 900 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$). **(a)** Courbe de calorimétrie différentielle. **(b)** Evolution de la résistivité électrique.

Dans ce domaine, les seules contributions microstructurales à l'évolution de R/Ri sont liées à la présence de précipités quasicristallins en forte proportion, de phases β/ω nanométriques et d'une très faible fraction volumique de matrice amorphe. Selon les hypothèses rappelées au début de ce chapitre mettant en relation les variations de la résistivité électrique et les changements structuraux, on peut raisonnablement attribuer la croissance de R/Ri à l'apparition d'une nouvelle phase dans la structure, issue d'une transformation exothermique. Selon le même raisonnement, la décroissance brusque de la résistivité au-delà de 836 K peut être attribuée à une baisse générale de la stabilité de l'une des phases de la structure qui induirait une transformation caractérisée par le troisième pic exothermique sur la courbe DSC.

Les diffractions des rayons X effectuées sur des échantillons $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ recuits à des températures comprises ou supérieures à celles du domaine III sont représentées sur la figure III.29.

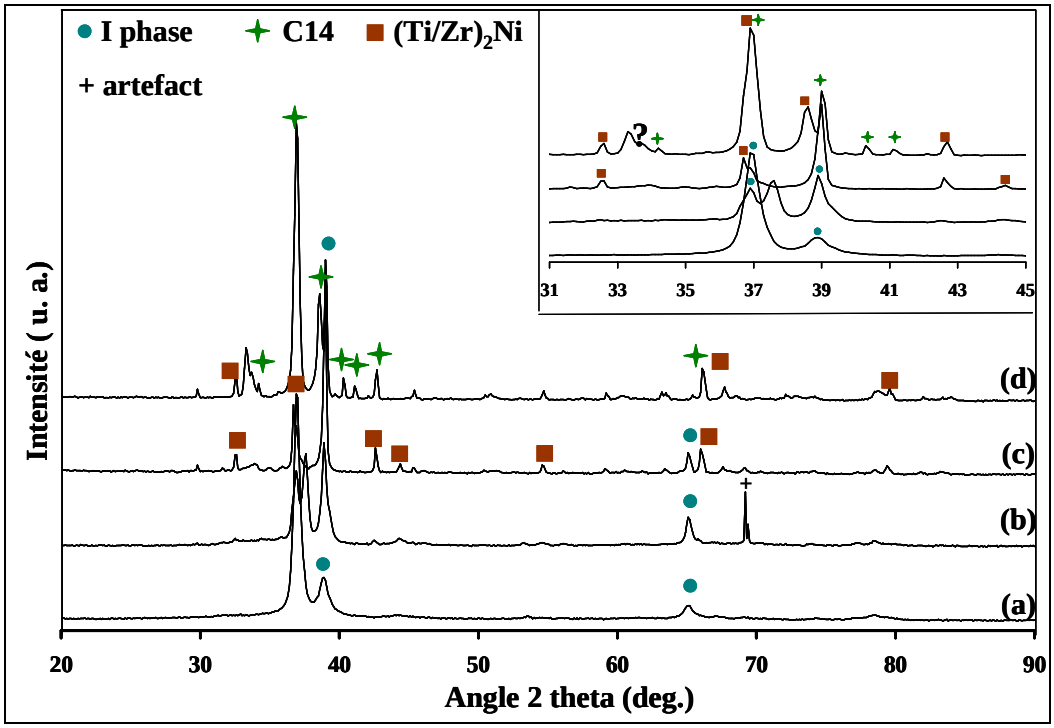


Figure III.29 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (ruban F). Structures après traitement isotherme de 30 min à **(a)** 773 K, **(b)** 823 K, **(c)** 923 K et **(d)** 1023 K.

L'indexation des principaux pics à partir d'étude précédemment menées sur les alliages Ti-Zr-Ni [7,17,60] met en avant l'évolution structurale depuis une structure comprenant une large fraction volumique de phase quasicristalline jusqu'à un échantillon essentiellement composé de phase de Laves de type $MgZn_2$ (C14). En plus de la phase quasicristalline, les échantillons $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ recuits à 823 K et 923 K comportent une faible fraction d'intermétallique $(Ti/Zr)_2Ni$ ($Fd\bar{3}m$). Quelques pics de diffraction n'ont pas été identifiés en raison de leur faible intensité et de leur superposition avec d'autres contributions plus importantes. L'hypothèse de la présence de phase α est envisagée puisque les précédentes analyses effectuées sur des alliages massifs β-métastables ont montré l'instabilité de la structure biphasée ($\beta + \omega_{iso}$), une structure triphasée ($\beta + \omega_{iso} + \alpha$) se formant dès 673 K [14].

A partir de l'indexation des principaux pics de diffraction et des précédents travaux effectués sur $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, ont été calculés les paramètres de maille de chacune des phases impliquées dans ces systèmes. Les valeurs obtenues sont en accord avec l'étude menée par Qiang *et al.* [3] sur les phases accessibles dans le système $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

Traitement thermique	Quasicristal	$(Ti/Zr)_2Ni$	Laves C14	
	a_q (Å)	a_T (Å)	a_L (Å)	c_L (Å)
773 K	5,155 ± 0,005	/	/	/
823 K	5,155 ± 0,005	?	/	/
923 K	5,155 ± 0,005	12,030 ± 0,003	/	/
1023 K	/	12,030 ± 0,003	5,240 ± 0,005	8,590 ± 0,005

Tableau III.11 : Evaluation des paramètres de maille des phases cristallines et quasicristallines.

Dans le sous-domaine A, la microstructure est encore très proche de celle du précédent recuit à 723 K. Le cliché de diffraction électronique (Fig. III.30) confirme la très faible fraction de phase amorphe dans cette structure, principalement quasicristalline. Les quasicristaux ont un diamètre plus important que précédemment, la plupart autour de 20 nm mais certains peuvent atteindre 40 nm (à 723 K, la taille moyenne était 10-15 nm). La phase β n'a pas totalement disparu bien que sa présence ne soit plus détectée par diffraction des rayons X. L'analyse en microscopie conventionnelle et à haute résolution a permis de la mettre en évidence tout comme la phase ω isotherme (Fig. III.30).

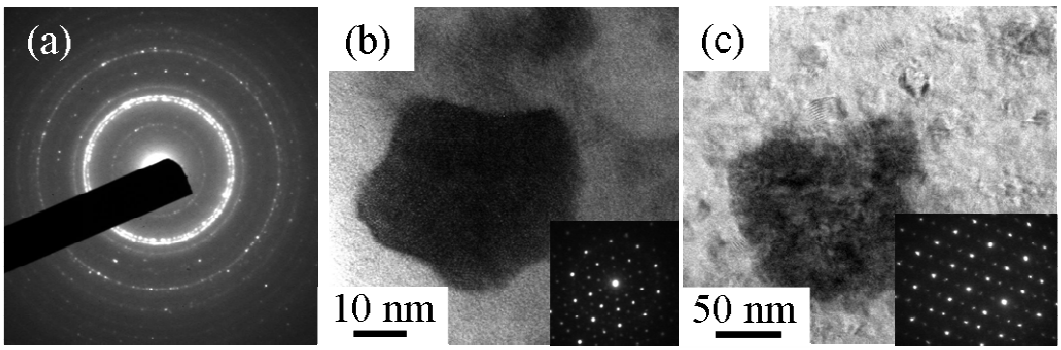


Figure III.30 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 773 K (30 min). **(a)** Cliché de diffraction électronique **(b)** Image en champ clair d'un quasicristal. Encart : SAED selon un axe 5. **(c)** Image en champ clair d'une particule cristallisée β comprenant des sous domaines ω isotherme. Encart : SAED selon un axe $[110]_\beta$.

La stabilité thermique de la phase ω_{iso} à cette température est remarquable. Les études précédemment menées en résistivité sur les alliages LCB (Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al) [14] et Beta III (Ti-12Mo-4Zr-4,5Sn) [61,62] ont mis en évidence la disparition progressive des précipités ellipsoïdaux ω_{iso} au profit de la formation de la phase hexagonale α dès 673 K. Il semble que dans le cas de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ la transformation $(\beta + \omega_{iso}) \rightarrow (\beta + \alpha)$ soit retardée.

Les mêmes relations d'orientations que celles décrites dans le précédent recuit (Fig. III.31) ont été observées entre les quasicristaux et les particules cristallines β/ω_{iso} voisines. Une particule quasicristalline orientée selon son axe quinaire $[5]_I$ correspond à une orientation [110] de la phase cubique centrée, parallèle à [11-20] de la phase hexagonale. Cependant, malgré des efforts répétés, la structure et l'organisation des plans cristallins au niveau de l'interface n'ont pas clairement été déterminées.

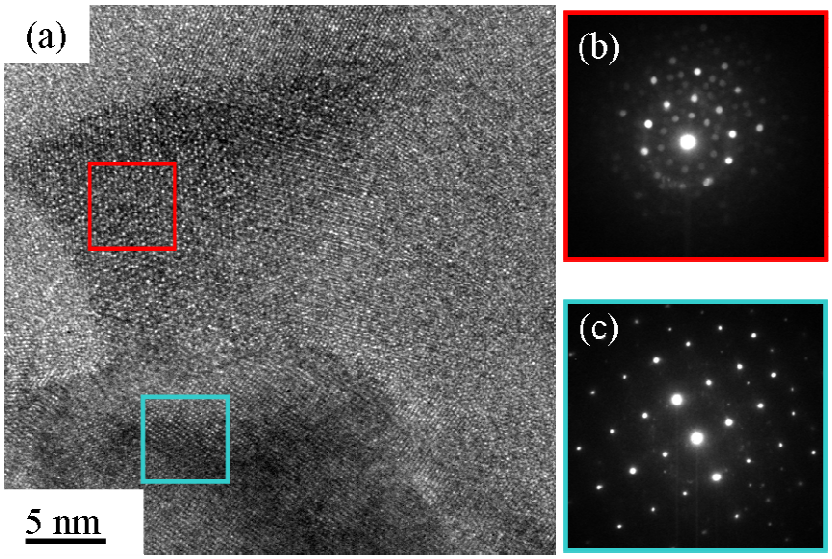


Figure III.31 : Analyse MET-HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 773 K (30 min). **(a)** Image haute résolution d'une zone interfaciale QC/β **(b)** SAED du QC selon un axe 5. **(c)** SAED de la particule β selon un axe $[110]_\beta$.

Dans la première partie de ce troisième domaine de température, le phénomène débuté dès 636 K se poursuit : à la précipitation des quasicristaux succède leur croissance.

La formation du composé défini cubique faces centrées $(Ti/Zr)_2Ni$, observé par diffraction des rayons X, semble coïncider avec le second pic exothermique de la courbe DSC (à 790 K). Au regard des analyses structurales effectuées sur le précédent domaine de température et des résultats obtenus sur celui-ci, la phase cubique $(Ti/Zr)_2Ni$ semble se former à partir de la phase amorphe restante. Cette phase étant en très faible proportion dans l'échantillon après la formation des quasicristaux, l'énergie impliquée dans la formation de l'intermétallique est donc minime ce qui explique la faible aire du pic exothermique de la DSC. Concernant l'évolution de la résistivité électrique, l'évolution observée au début du domaine III (A+B sur Fig. III.28) s'explique d'une part par la précipitation et la croissance des QCs, d'autre part par la dévitrification complète de la matrice amorphe en $(Ti/Zr)_2Ni$. Ces phénomènes ont un effet synergétique qui accentue l'augmentation de R/Ri

La succession de transformations exothermiques conduit à une structure de l'alliage totalement recristallisée, comportant un mélange de phases, habituellement observées dans les

systèmes Ti-Zr-Ni [3]. Les diffractions de rayons X mettent en évidence essentiellement la phase de Laves C14. Il est intéressant de noter qu'aux plus hautes températures de recuit (1023 K), la phase icosaédrique a totalement disparu. Le troisième pic de la courbe de DSC (domaine C, Fig. III.28) serait donc lié à la transformation I→C14. L'ensemble des résultats correspond aux observations déjà effectuées sur la stabilité de la phase quasicristalline dans les alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ [2,7] et $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ [52]. La combinaison de Ti, Zr et Ni favorise la formation de phase de Laves à cause de la différence de rayons atomiques entre les deux principaux métaux (9%). En cohérence avec les RX et la courbe de DSC, l'importante chute de R/Ri à partir de 850 K peut être attribuée à la transformation QC→C14.

La structure finale est beaucoup trop complexe pour pouvoir identifier clairement le devenir des particules β/ω_{iso}. Cette structure cristalline n'est plus visible sur les diffractogrammes des rayons X en raison de la présence des autres phases C14 et $(Ti/Zr)_2Ni$ dont les pics de diffraction intenses se situent au même déplacement. Les observations en microscopie électronique n'ont pas permis de trancher sur ce point.

Résumé :

Nous avons étudié dans ce paragraphe la chronologie des transformations structurales dans un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ dont la structure initiale est constituée d'une phase amorphe et de précipités nanométriques β. L'étude des évolutions résistométriques et calorimétriques au cours d'un traitement anisotherme (10 $K.min^{-1}$) nous a permis de caractériser qualitativement la décomposition de la structure trempée métastable. Trois domaines ont pu être isolés et une étude fine des microstructures développées dans chacun d'eux a été conduite par diffraction des rayons X et par observation en microscopie électronique conventionnelle et à haute résolution. Nous avons ainsi pu observer que :

- Dans le domaine I : l'alliage présente un comportement résistométrique atypique principalement lié à la **relaxation de la matrice amorphe**. L'hypothèse de la présence de zone ω athermique (ω_{ath}) au sein des particules β et de sa réversion lors du chauffage est aussi avancée.

- Le domaine II correspond à la **précipitation progressive d'une phase icosaédrique** (I) au sein de la matrice amorphe **sans que la phase β ne disparaisse**. Les quasicristaux formés, de taille nanométrique, témoignent de la présence d'un ordre topologique à courte distance icosaédrique dans la matrice amorphe. Dans le même intervalle de température, la **formation de domaines ω isotherme** nanométriques (ω_{iso}) a lieu au sein des particules β et conduit à une modification locale de sa composition ainsi qu'à une évolution progressive de son paramètre de maille.

- Le domaine III est le siège de plusieurs mécanismes : la **précipitation de la phase cubique $(Ti/Zr)_2Ni$** et la **transformation I→C14**.

Il en résulte une succession de microstructures complexes, au départ biphasées (Am + β), puis polyphasées (Am + β/ω_{iso} +I) entre 573 K et 773 K. Il apparaît clairement que **la phase β ne disparaît pas suite à la précipitation de la phase quasicristalline** mais son évolution au-delà de 773 K n'a pu être déterminée. Les transformations observées ici sont encore mal maîtrisées en raison du manque de connaissances sur les mécanismes fondamentaux à l'origine de la chronologie observée. Néanmoins, une question fondamentale reste en suspens : comment la phase I, qui se forme *a priori* dans la matrice amorphe, peut-elle développer une relation d'orientation avec les précipités β/ω_{iso} ? C'est sur ce problème que nous allons plus précisément porter notre attention dans la suite du chapitre.

III.2-2. Etude de l'orientation cristallographique des quasicristaux après un traitement isotherme

L'étude résistométrique et calorimétrique présentée dans le paragraphe précédent nous a permis de caractériser qualitativement la chronologie des transformations microstructurales au sein de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β. L'analyse fine des microstructures dans chacun des trois domaines isolés a mis en évidence **la formation de quasicristaux icosaédriques dans la structure brute de trempe entre 573 K et 723 K**. La précipitation de cette phase s'accompagne d'une part de la disparition de la matrice amorphe, d'autre part de la décomposition partielle des particules β-métastables en phase ω isotherme. Notre attention se porte maintenant sur l'orientation cristallographique de la phase icosaédrique et plus précisément sur les **relations d'orientation particulières entre la phase cubique centrée β, la phase hexagonale ω_{iso} et les quasicristaux** mises en évidence au cours de l'analyse microscopique. Après avoir précisé ces relations, nous discuterons les différentes hypothèses envisageables au regard des précédents travaux réalisés sur les mécanismes de nucléation et de croissance des quasicristaux.

III.2-2.a. *Mise en évidence des relations d'orientation dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$*

La précipitation des quasicristaux est observée dès 573 K. A 623 K, les particules apparaissent dispersées dans la matrice amorphe (Fig. III.22-b). Selon l'analyse structurale précédemment décrite, la densité de quasicristaux augmente fortement entre 573 K et 723 K. L'analyse fine des microstructures ainsi obtenues par microscopie électronique à haute résolution révèle l'existence d'une dispersion de nanoquasicristaux au sein de la matrice amorphe. Les analyses effectuées sur ces particules entre 573 K et 723 K ont montré que leur diamètre moyen augmentait progressivement, de 5 nm à 20 nm.

D'autre part, la diffraction électronique réalisée sur une large zone montre qu'il n'existe *a priori* pas d'orientation cristallographique préférentielle de ces QCs (Fig. III.32-a). Par analyse de Fourier, tous les axes relatifs à la phase I (primitive) ont pu être observés (Fig. III.32).

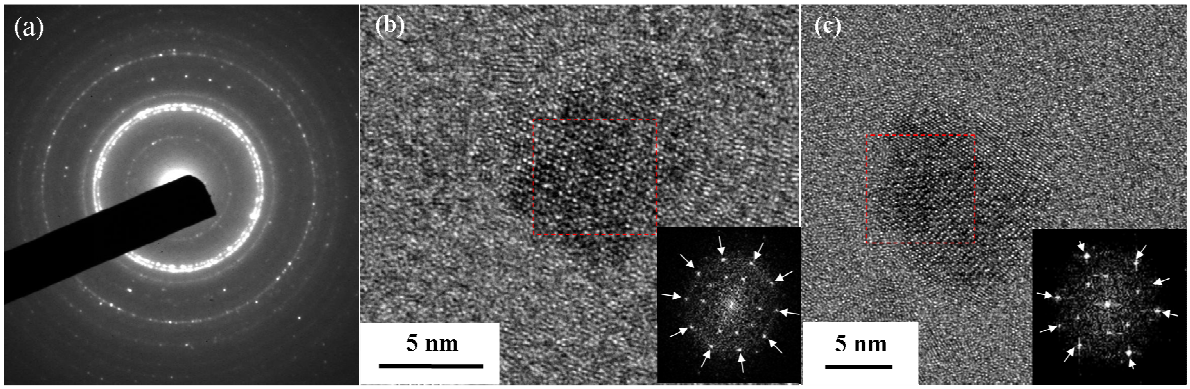


Figure III.32 : Analyse MET-HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 773 K (30 min). **(a)** Diffraction électronique. **(b)** Image haute résolution d'un QC orienté selon son axe 5. Encart : transformée de Fourier de la zone encadrée **(c)** Image haute résolution d'un QC orienté selon son axe 2. Encart : transformée de Fourier de la zone encadrée.

Un phénomène particulier a néanmoins retenu notre attention : nous avons pu constater qu'à proximité des particules β/ω_{iso}, précipite une population de quasicristaux nanométriques dont l'orientation n'est pas aléatoire. Comme mentionné au cours de l'étude thermique, des relations d'orientation entre les structures cristallines et quasicristallines sont observées pour toutes les microstructures analysées entre 623 K et 823 K. Notons que, malgré ce trait particulier, ces QCs semblent appartenir à la même distribution en taille que ceux noyés dans la matrice amorphe.

Le champ clair (Fig. III.33-a) met en évidence une particule cristallisée de 100 nm de diamètre. Par diffraction électronique, il est possible d'identifier la phase cubique centrée β (orientée selon $<110>_{\beta}$) dans laquelle se sont formés des sous-domaines hexagonaux ω_{iso} dont deux variants sont clairement visibles sur le SAED. La bande plus claire qui entoure cette dernière est attribuée à la présence de multiples précipités quasicristallins dont la taille est de l'ordre de 6 nm (Fig. III.34).

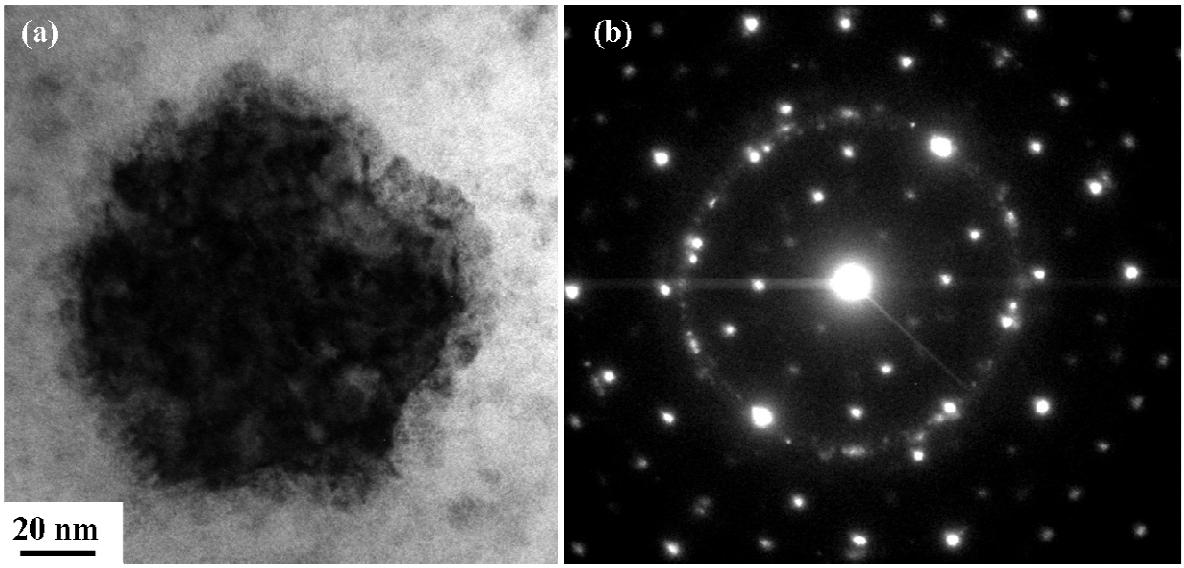


Figure III.33 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β après traitement thermique à 773 K (30 min). **(a)** Champ clair d'une particule β/ω. **(b)** Diffraction électronique de la particule selon l'axe <113>β.

A partir d'analyses en microscopie électronique haute résolution, plusieurs configurations ont été observées entre la phase I et les particules β/ω_{iso}, que l'on peut résumer comme suit : **pour une particule de phase β orientée selon <110>, tous les précipités quasicristallins adjacents possèdent soit une orientation selon l'axe $[2]_I$, soit selon l'axe $[5]_I$** (Fig. III.34). Les phases cubique β et hexagonale ω possédant entre-elles des relations d'orientation strictes [15], les phases ω et I ont elles-aussi des ORs que nous avons pu observer sur tous les échantillons : **l'axe $<11\text{-}20>_\omega$ (// $<110>_\beta$) peut être parallèle à $[2]_I$ ou $[5]_I$**.

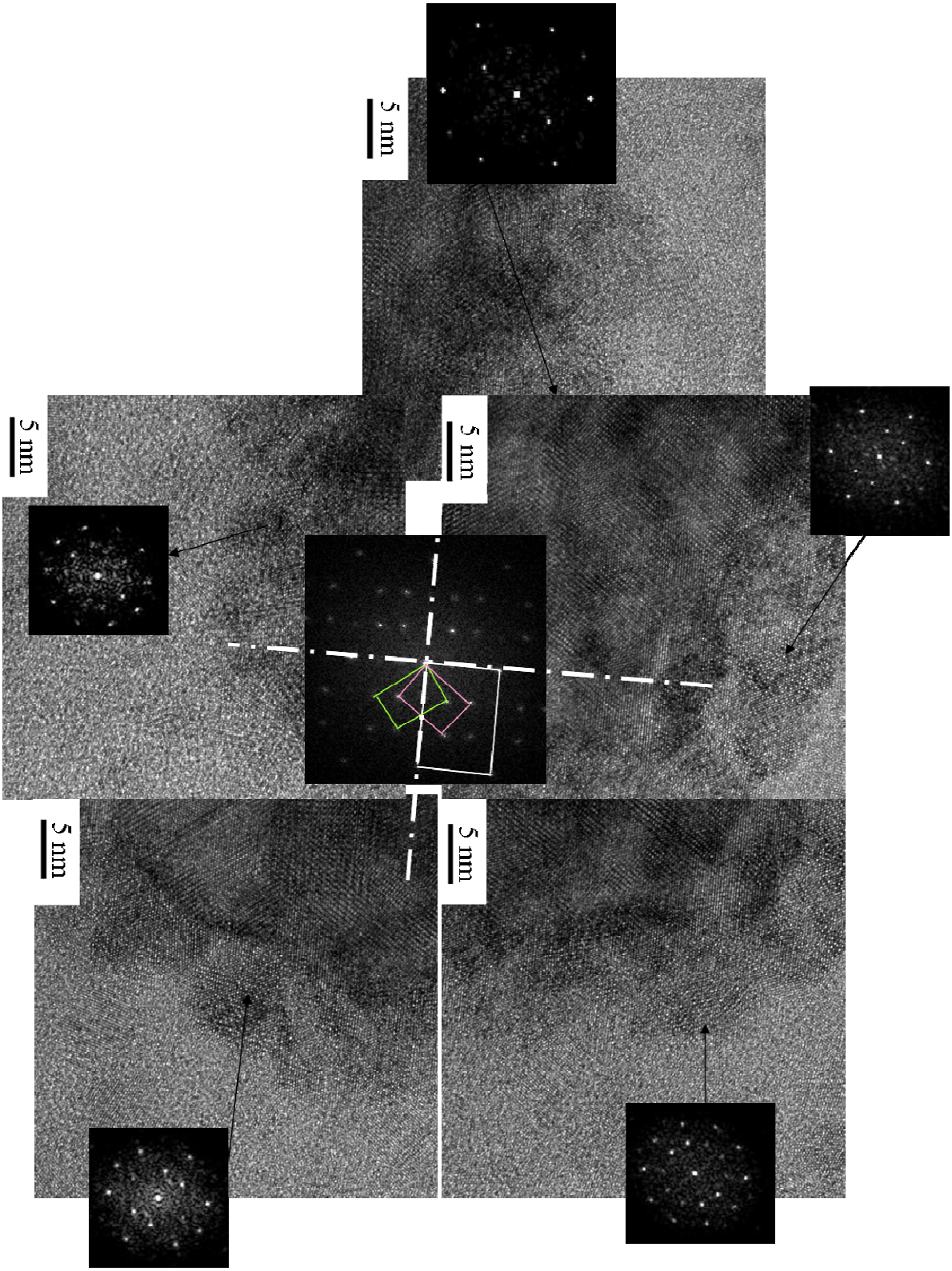


Figure III.34: Analyse HR-TEM de la particule représentée Fig. III.33. Selon un même variant ω, on observe par transformées de Fourier des orientations quasicristallines selon l'axe 2 et l'axe 5.

Nous avons aussi pu remarquer que, pour un même variant ω, et un même axe binaire $[2]_I$, plusieurs orientations quasicristallines sont possibles (Fig. III.35).

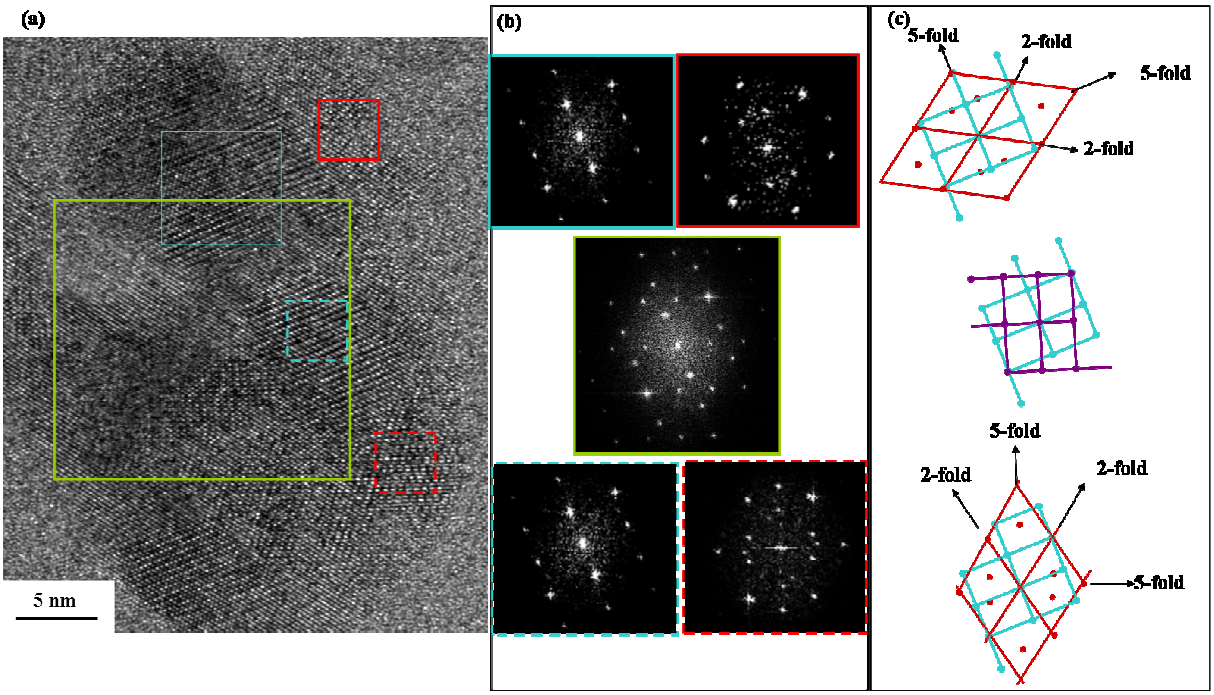


Figure III.35 : Analyse MET-HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min). **(a)** Image haute résolution d'une zone interfaciale β/ω_{iso}-QC. **(b)** Analyses par transformées de Fourier des zones sélectionnées : cadre bleu=ω_{iso}, cadre rouge=QC, cadre vert= β/ω_{iso}. **(c)** Simulation des clichés de diffraction superposant l'axe binaire de la phase I avec l'axe $[11\text{-}20]_\omega$, ainsi que les deux variants ω_{iso}.

Suite à ces premières constatations, nous avons cherché à orienter la phase β selon d'autres axes de zone caractéristiques :

- selon l'axe $<113>_\beta$ // $<2\text{-}1\text{-}13>_\omega$ (Fig. III.27, Fig. III.36)

- selon l'axe $<111>_\beta$ (Fig. III.37).

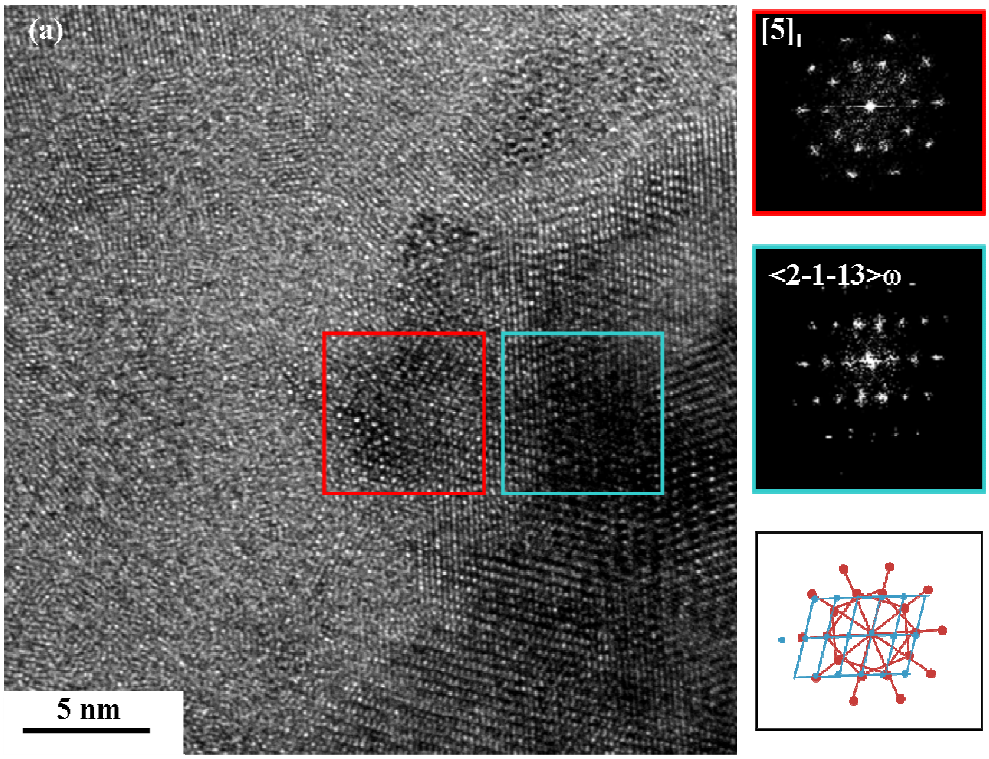


Figure III.36 : **(a)** Image HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β après traitement thermique à 773 K (30 min). **(b)** Analyses par transformées de Fourier des zones sélectionnées et simulation des relations d'orientation.

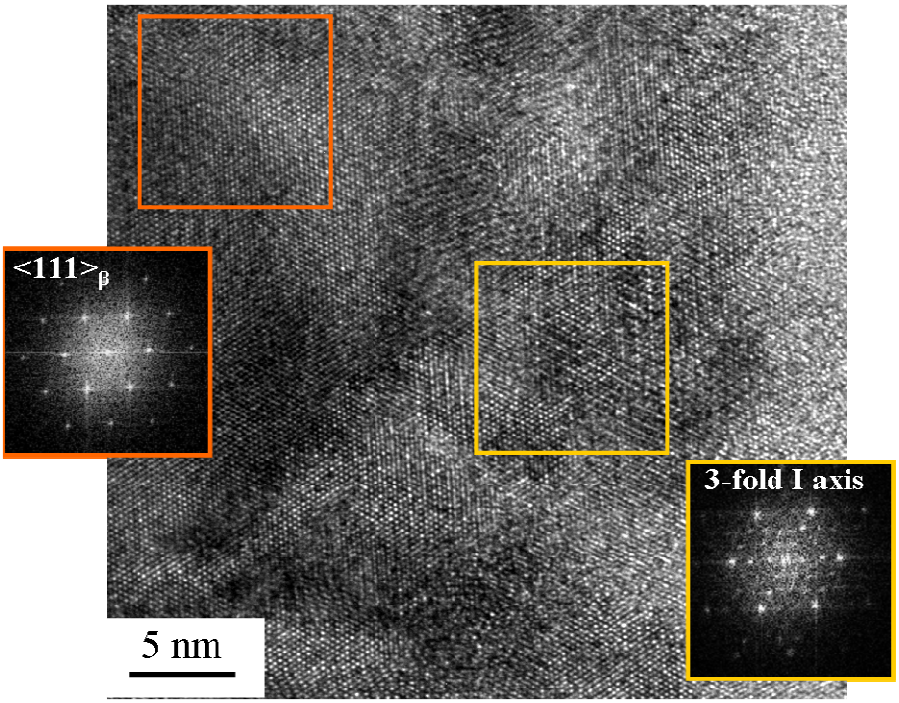


Figure III.37 : Image HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min) avec analyses par transformées de Fourier des zones sélectionnées.

L'origine de ces ORs pose un problème intéressant en particulier sur le rôle que peuvent jouer les phases β/ω sur l'orientation des QCs.

III.2-2.b. ***Origines possibles des relations d'orientation cristal/quasicristal dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$***

Pour comprendre les mécanismes de formation des quasicristaux dans le système $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et interpréter les relations d'orientations décrites, il est intéressant de s'appuyer sur les différentes études rapportant des cas de relations d'orientation entre phases cristallines et quasicristallines. De telles ORs entre une structure cristalline et un quasicristal ont par exemple été reportées dans le cas d'alliages Al-Cu-Fe [25], Mg-Zn-Y [63] et Zr-Pt [64]. Singh *et al.* ont décrit les ORs visibles aux interfaces quasicristal/cristal selon plusieurs modèles et ce aussi bien dans des systèmes hexagonaux [65] que cubiques [55,63,65].

Pour les structures cubiques, deux cas sont distingués : soit la phase cubique est un approximant rationnel du quasicristal, c'est-à-dire une maille cristalline large formée de clusters complexes dans laquelle l'arrangement atomique permet de décrire la structure quasicristalline, soit la phase cubique est une maille simple. Dans notre cas, la phase bcc n'est pas un approximant de la phase I parce que le groupe ponctuel de β ($m\bar{3}m$) n'est pas un sous groupe du groupe ponctuel quasicristallin ($m\bar{3}\bar{5}$). Nous considèrerons donc uniquement les ORs entre un QC et une maille cubique simple. Parmi les cinq types de relations d'orientation décrits à l'interface **quasicristal/phase cubique simple**, celle représentée Fig. III.38 (nommée OR2 [65]) correspond à nos observations.

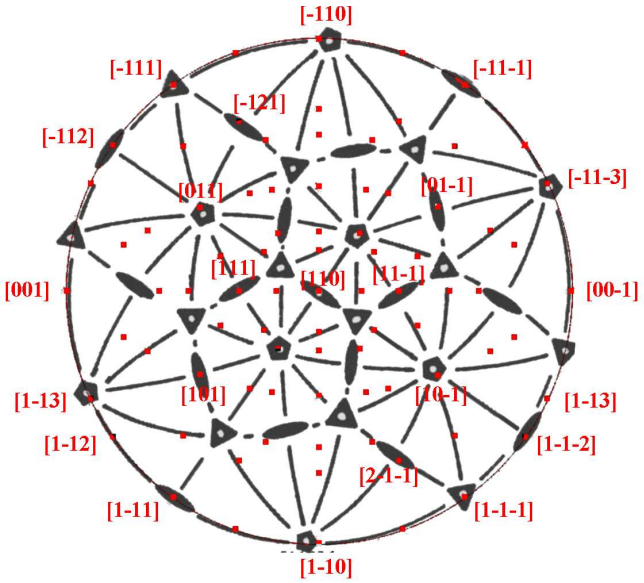


Figure III.38 : Superposition des projections stéréographiques des phases bcc et I respectivement selon [110] et l'axe I binaire.

Deux mécanismes différents peuvent induire des relations d'orientation entre un quasicristal et un cristal :

- la nucléation hétérogène suivie d'une croissance par épitaxie,
- la réaction péritectique entre le liquide et une phase cristallisée.

Les quasicristaux formés directement dans le liquide surfondu ou lors de la dévitrification d'une phase amorphe n'ont pas d'orientation privilégiée.

Pour expliquer la relation structurale entre les quasicristaux et les particules cristallisées, deux familles d'hypothèses ont été envisagées : les transformations directes "cristal → QC" et le contrôle indirect de l'orientation par les structures cristallisées (nucléation/croissance orientées).

- **Transformations directes "cristal→quasicristal"**

Il est fréquent d'observer des relations d'orientation cristal/quasicristal, à la suite de réactions en phase liquide ou solide. Comme nous l'avons déjà souligné, les quasicristaux peuvent directement nucléer pendant la solidification rapide du liquide en raison de la présence de clusters icosaédriques dans les liquides métalliques [32]. Ils peuvent aussi être obtenus dès le début de la dévitrification d'une phase amorphe pour la même raison (SRO icosaédrique retenu lors de la trempe) [25,48,49,66]. Dans le cas où une phase cristalline se forme dans le liquide avant les quasicristaux, ces derniers apparaissent le plus souvent dans la structure trempée suite à une réaction de type péritectique. Cette dernière implique la phase cristalline formée au début de la solidification et le liquide restant. On peut l'écrire schématiquement de la façon suivante :

L → L' + phase cristalline → I (+ phase cristalline).

La réaction péritectique comme voie de synthèse des QCs a été observée dans plusieurs systèmes tels que Al-Cu-Fe [25] ou Mg-Zn-Y [55,67]. A chaque fois, la phase icosaédrique développe une relation d'orientation privilégiée avec la phase cristalline initiale qu'il est possible d'interpréter en terme de relation phase mère-phase fille: les quasicristaux qui se forment à l'interface entre le liquide et le cristal ont alors une orientation dictée par la phase dont ils sont issus. Un très grand nombre de possibilités ont été recensées parmi lesquelles on peut trouver celle observée dans notre système.

Sur le même modèle que la réaction péritectique et comme évoqué par Louzguine *et al.* dans le cas d'un alliage base Zr [6], l'hypothèse d'une réaction entre la solution solide β trempée (ou la nouvelle phase ω_{iso}) et la phase amorphe peut expliquer les relations d'orientation entre les particules β/ω_{iso} et I. Un tel processus correspond à une réaction péritectoïde que l'on peut apparenter à une réaction péritectique en raison de la présence d'une phase amorphe. Le mécanisme impliqué pourrait dès lors s'écrire :

Phase amorphe + solution solide β (ou ω_{iso}) → I.

Cependant, les relations d'orientation observées ne suffisent pas à conclure sur l'implication d'un tel mécanisme. De plus, nous n'avons observé ni diminution de taille des précipités cristallins, toujours présents même quand la fraction volumique de phase I devient importante, ni imbrication des particules quasicristallines dans β (ou ω_{iso}).

De même, si l'hypothèse d'une transformation directe β (ou ω_{iso}) → I a le mérite d'expliquer la relation structurale entre les deux phases, elle ne corrobore pas les observations effectuées. Dans l'intervalle de températures d'apparition des quasicristaux (523K-623K), la solution solide β est toujours présente dans la structure sous la forme de particules. Leur diamètre, compris entre 50 et 100 nm, n'a pas vraiment évolué entre la trempe et les recuits. Le seul changement est lié à la formation de sous-domaines ω_{iso} dans les particules cristallines, phénomène qui, comme nous l'avons déjà expliqué, fait suite à une transformation de phase displacive de la solution solide β-métastable. La phase I ne semble pas non plus présente au sein même des particules : nous n'avons pas observé de cas de précipitation de la phase quasicristalline à l'intérieur de la phase β ni même de ω_{iso}, ce qui semble exclure la possibilité d'une consommation des phases cristallines au profit des QCs.

La comparaison entre les observations expérimentales et celles attendues pour une transformation directe nous pousse à dire que ce n'est sans doute pas via de tels mécanismes que les QCs développent une relation d'orientation avec les phases cristallines.

- **Contrôle indirect de l'orientation des quasicristaux par les phases cristallines β ou ω_{iso}**

La deuxième famille d'hypothèses, déjà avancée dans l'analyse thermique du ruban F (§II.2-1.b), est la formation de la phase icosaédrique par dévitrification de la matrice amorphe. Le mécanisme impliqué est directement lié au phénomène de nucléation au sein d'une phase topologiquement désordonnée.

Les analyses microscopiques, effectuées sur les alliages traités thermiquement, ont permis de faire émerger deux groupes de quasicristaux, l'un dans la matrice amorphe, l'autre à proximité de la phase β. Ces observations nous poussent à penser que deux régimes de nucléation sont à l'origine de cette nouvelle phase : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

Dans le premier mode homogène, la barrière de nucléation de la phase I est uniquement fonction de l'énergie interfaciale entre le germe quasicristallin et la matrice. Selon la théorie classique, l'énergie impliquée est alors donnée par la formule :

$$\Delta^{*}\boldsymbol{G} = \frac{16\pi\gamma^{3}}{3\Delta\boldsymbol{G}^{2}}$$

avec γ l'énergie interfaciale, et ΔG l'énergie libre de Gibbs, impliquant la différence d'énergie volumique et l'énergie de contrainte élastique entre les deux phases. Dans le cas présent, la matrice amorphe est caractérisée par un ordre local icosaédrique, favorisant la précipitation des quasicristaux au cours du chauffage [23]. Ce mode de nucléation n'est donc pas totalement homogène puisque les germes quasicristallins se formeront plus facilement au niveau des clusters icosaédriques. Cependant, nous conserverons le terme de nucléation homogène pour les QCs apparaissant loin des interfaces β/Am, par opposition à la nucléation hétérogène que nous définissons comme la formation des QCs au voisinage des particules cristallines.

Dans le cas de la nucléation hétérogène, la formation des nouveaux germes est initiée directement à l'interface entre la phase cristalline β ou ω_{iso} et la matrice amorphe. La barrière de nucléation est alors fonction d'un facteur dit "catalytique" $f(\theta)$ ou potentiel de nucléation hétérogène

$$\Delta^{*}\boldsymbol{G} = \frac{16\pi\gamma^{3}}{3\Delta\boldsymbol{G}^{2}}\,\boldsymbol{f}(\theta)$$

La nucléation et la croissance de la phase I se déroule de telle sorte que l'énergie interfaciale QC/β (ou QC/ω_{iso}) soit la plus faible possible. Dans ce cas, les quasicristaux développent une relation d'orientation avec le cristal.

Ce premier schéma semblerait satisfaire l'existence de deux familles quasicristallines. Cependant, nous avons pu constater expérimentalement que l'ensemble des particules quasicristallines avait la même taille quelle que soit leur localisation, leur diamètre moyen passant de 5-10 nm à 30-40 nm entre 523 K et 823 K. Ces observations vont donc à l'encontre d'un double régime de nucléation : les barrières de germination étant différentes dans les deux modes, les vitesses de nucléation et de croissance des particules ne peuvent être identiques. Sur cette base, la présence d'un mécanisme unique de formation des quasicristaux est privilégiée dans l'apparition et la croissance de la phase I.

Il s'agit d'une **nucléation homogène** initiée par l'existence de clusters icosaédriques dans la phase amorphe trempée [23]. Nous avons néanmoins constaté que certains quasicristaux se développaient selon des directions dictées par les précipités cristallins β/ω_{iso}. Il est donc raisonnable de penser qu'un mécanisme particulier relie la nucléation ou la croissance des quasicristaux à la présence initiale d'un cristal. Il est peu probable que les clusters icosaédriques, voisins de la phase β, soient orientés, la matrice amorphe étant *a priori* isotrope. Cependant, la croissance des germes peut, en présence de β ou ω_{iso}, être favorisée dans la direction qui minimise l'énergie interfaciale entre les deux structures.

La solution solide cubique centrée serait donc responsable d'une **croissance orientée** des quasicristaux. L'observation de plusieurs orientations icosaédriques pour un même variant ω (Fig. III.34-35) semble exclure un mécanisme cristallographique direct. **Le rôle respectif des phases β et ω demeure incertain.** Nous n'avons pas pu mettre en relation les différents variants de ω dans une même particule β avec le contrôle de l'orientation quasicristalline.

L'hypothèse d'une croissance orientée semble satisfaire les observations effectuées aux interfaces β/QC. Cependant, une étude plus détaillée doit encore être menée pour déterminer complètement le mécanisme. Un plan d'expérience faisant intervenir des recuits flash dans l'intervalle de précipitation des QCs (573 K – 773 K) ainsi que des recuits longs à faibles températures (500 K -600 K) est en cours.

L'origine des relations d'orientation entre les particules bcc β, issues de la trempe, et les quasicristaux obtenus par traitement thermique était le point central de ce paragraphe consacré à l'échantillon amorphe nanocristallisé. Plusieurs hypothèses ont été émises au regard des précédents travaux effectués sur cette question dans d'autres systèmes quasicristallins. Suite à la comparaison de chacun d'eux avec nos propres observations, il apparaît que **la situation rencontrée dans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ est nouvelle**. Selon le schéma d'évolution retenu, la première transformation structurale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β conduit à la précipitation de quasicristaux nanométriques par <u>nucléation dite homogène au sein la matrice amorphe</u>. Cette réaction est favorisée par la présence de clusters icosaédriques. La croissance de ces derniers se déroule ensuite selon deux mécanismes : <u>croissance isotrope</u> pour la plus grande fraction des QCs de la matrice amorphe et <u>croissance orientée</u> pour ceux situés à proximité des particules β afin de minimiser l'énergie interfaciale.

III.2-3. Précipitation et croissance de quasicristaux à partir d'un état trempé amorphe nanoquasicristallisé

Sur la base de l'étude précédemment menée, nous avons montré que la phase icosaédrique pouvait précipiter au sein de la matrice amorphe nanostructurée β entre 573 K et 723 K et constituait le premier stade de dévitrification de la phase amorphe lors du recuit. Nous avons aussi mis en évidence qu'en adaptant les conditions d'élaboration, i.e. en réduisant la vitesse de la roue, il était possible d'obtenir le même type de matériau triphasé comportant des nanostructures (amorphe + β + QC) directement dans le brut de trempe. Notre attention se porte maintenant sur la microstructure composite amorphe nanostructurée QC, décrite dans la partie III.1-2. Cet alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, élaboré à partir du lingot de Rennes, a été obtenu par hypertrempe depuis une température de liquide égale à 1423 K et pour une vitesse de 36 $m.s^{-1}$ (ruban R). La structure ainsi formée, bien que différente du reste de l'étude par l'absence apparente de précipités β, est métastable. Il serait alors intéressant d'identifier la succession de phases accessibles au sein de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ nanostructuré QC au cours de traitements thermiques et de comparer cette chronologie avec le cas précédemment décrit.

Pour réaliser cette étude, les éléments de notre caractérisation nous ont été fournis, dans un premier temps, par mesures de résistivité électrique et par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ces deux méthodes complémentaires, qui permettent de suivre *in situ* et de façon précise les évolutions de la microstructure dans l'alliage, s'inscrivent dans une démarche purement qualitative. Elles ont ensuite été complétées par une analyse de la microstructure uniquement par diffraction des rayons X, conduite sur les échantillons après chaque traitement thermique [68].

III.2-3.a. ***Examen qualitatif des courbes de calorimétrie et de résistivité électrique***

La figure III.39 présente l'évolution des courbes calorimétrique et résistométrique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanoquasicristallisé (ruban R) au cours d'un recuit anisotherme. La vitesse de chauffage, identique pour les deux courbes, est de 10 $K.min^{-1}$.

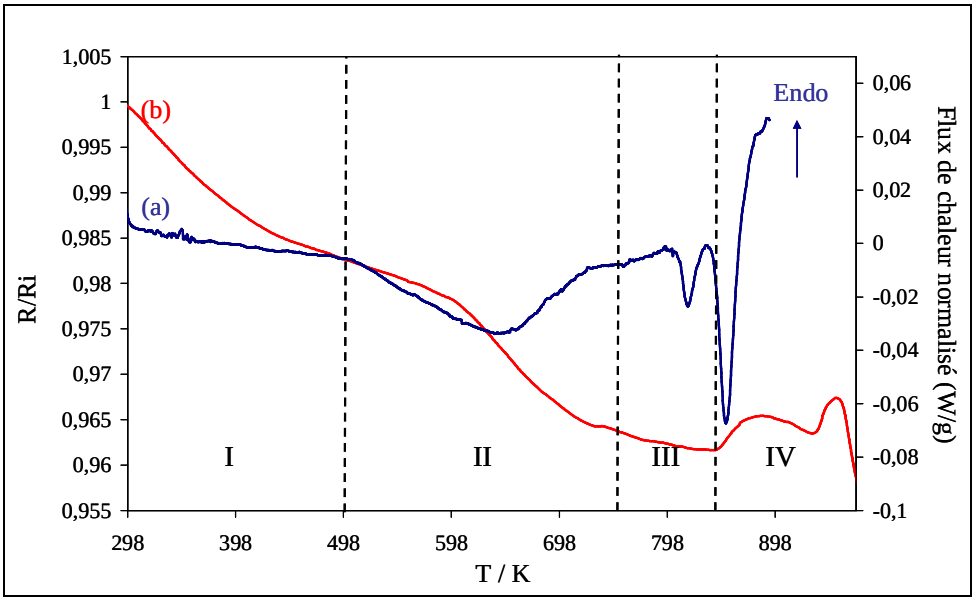


Figure III.39 : Analyse de l'instabilité thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré QC (ruban R) entre la température ambiante et 900 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$). **(a)** Courbe de calorimétrie différentielle. **(b)** Evolution de la résistivité électrique.

Trois pics exothermiques sont identifiables sur la courbe calorimétrique : à 617,8 K, 797,2 K et 832,2 K. Comme dans le cas précédent, la structure trempée se décompose selon un processus multi-étapes. La courbe R/Ri se caractérise par une succession de changements de pente qui, comme nous l'avons déjà souligné, sont relatifs à la chronologie des modifications structurales et topologiques du matériau.

Pour mieux identifier les différents évènements, quatre domaines ont été distingués:

- domaine I (298 K-498 K) : la courbe de résistivité diminue fortement sans qu'aucune modification n'apparaisse sur la DSC.

- domaine II (498 K–745 K) : un large pic exothermique et asymétrique est observé en DSC. Sur le même intervalle de températures, la courbe de résistivité peut se scinder en deux parties : à 605 K, la pente de R/Ri s'accélère brusquement.

-domaine III (745 K–840 K) : la résistivité tend à se stabiliser et un second pic est observé en DSC. Ce dernier est plus fin que le précédent mais beaucoup moins intense.

- domaine IV (840 K–900 K) : cet intervalle de températures est caractérisé par un pic exothermique très fin en même temps qu'une légère réaugmentation de R/Ri suivie d'une quasi-stabilisation.

Chaque domaine a ensuite été étudié au moyen de recuits isothermes, les microstructures ainsi obtenues étant caractérisées par XRD.

III.2-3.b. ***Analyse des différentes microstructures accessibles par traitement thermique***

La figure III.40 reprend les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les échantillons $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ après traitement isotherme de 30 min.

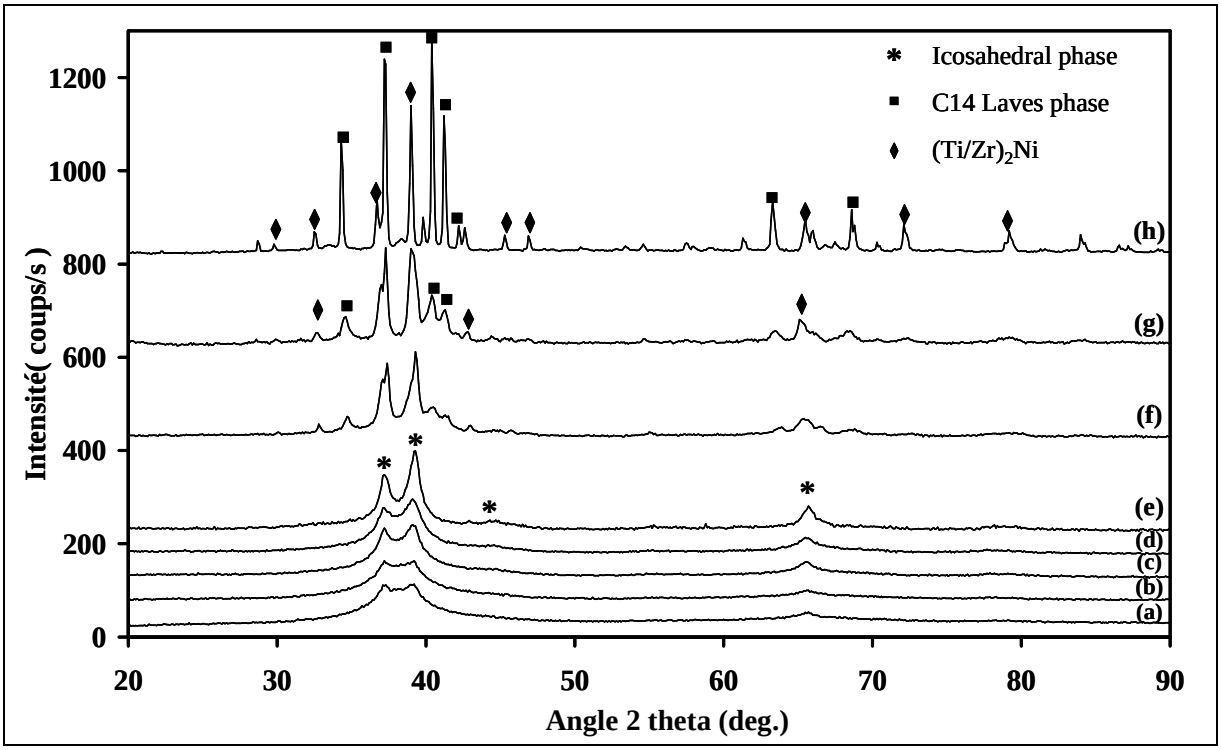


Figure III.40 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (ruban R). Structures après traitement isotherme de 30 min à **(a)** 473 K, **(b)** 573 K, **(c)** 673 K, **(d)** 723 K, **(e)** 773 K, **(f)** 813 K, **(g)** 873 K et **(h)** 973 K.

La première observation concerne la stabilité thermique des quasicristaux, présents dans la structure jusqu'à 873 K. La position des pics de diffraction relatifs à cette phase reste inchangée ce qui prouve une stabilité de la structure qu'il est possible d'évaluer par le calcul du pseudo-paramètre de maille a_q. Les valeurs, résumées dans le tableau III.12, sont en parfait accord avec les précédents travaux menés sur les alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Néanmoins, la forme des pics de diffraction change progressivement entre 473 K et 723 K : ces derniers sont plus fins et plus intenses.

Traitement thermique	Quasicristal	$(Ti/Zr)_2Ni$	Laves C14	
	a_q (Å)	a_T (Å)	a_L (Å)	c_L (Å)
Structure initiale	*5,136 ± 0,005*	/	/	/
473 K	5,130 ± 0,002	/	/	/
573 K	5,130 ± 0,002	/	/	/
673 K	5,134 ± 0,008	/	/	/
723 K	5,143 ± 0,002	/	/	/
773 K	5,126 ± 0,008	/	/	/
813 K	5,143 ± 0,002	11,914 ± 0,003	5,184 ± 0,005	8,575 ± 0,005
873 K	/	11,953 ± 0,003	5,199 ± 0,005	8,750 ± 0,005
973 K	/	11,992 ± 0,003	5,229 ± 0,005	8,619 ± 0,005

Tableau III.12 : Evaluation des paramètres de maille des phases cristallines et quasicristallines.

Cette évolution corrobore l'allure des courbes de résistivité électrique et de DSC. En effet, la décroissance de R/Ri observée dans le domaine I entre 298 K et 443 K est probablement liée à un phénomène de relaxation topologique et chimique de la phase amorphe. Ce réarrangement structural profite à la nucléation de nouveaux quasicristaux dès le début du domaine II. Cette précipitation, qui correspond au large pic exothermique à 617,8 K, est à l'origine de l'évolution des diffractogrammes RX entre 573 K et 773 K. Une partie de la matrice amorphe se dévitrifie. Comme les quasicristaux sont plus résistifs que celle-ci, leur contribution à la courbe R/Ri s'oppose au phénomène de relaxation et provoque donc une stabilisation de la résistivité électrique jusqu'à 610 K. La décroissance suivante de R/Ri est de nouveau associée à une réorganisation topologique de la structure. Le comportement résistif du matériau est pour le moins étonnant puisque d'une manière générale plus les quasicristaux sont ordonnées (faibles densités de défauts comme les phasons), plus ils deviennent résistifs en raison de la faible densité d'électrons au niveau de Fermi. R/Ri devrait donc plutôt avoir tendance à augmenter après la précipitation des QCs [59]. Cependant, il est à noter que la résistivité électrique, qui est une mesure globale, varie sur une toute petite échelle, de l'ordre de 4 %.

A partir du recuit isotherme à 813 K, de nouveaux pics apparaissent sur les diffractogrammes, attribués à la présence du composé défini cubique faces centrées $(Ti/Zr)_2Ni$ et d'une phase de Laves C14. La formation de ces structures dans l'alliage correspond respectivement au deuxième et troisième pic sur la courbe calorimétrique, ainsi qu'aux changements de pentes successifs de R/Ri. Une troisième phase non identifiée semble présente après un recuit à 973 K.

Comme pour le précédent ruban (ruban F), la structure formée à plus haute température est un mélange des phases cristallines complexes [17]. Les quasicristaux sont obtenus en deux temps, le premier dès le traitement de trempe, le second suite au traitement isotherme de la matrice amorphe. L'hypothèse de la présence de clusters icosaédriques dans la structure trempée peut là encore être avancée pour expliquer la précipitation de quasicristaux

au cours de la première étape de dévitrification. Cette dernière semble se dérouler selon le schéma suivant :

Am + QC → QC + $(Ti/Zr)_2Ni$ → $(Ti/Zr)_2Ni$ + phase de Laves C14 + phase inconnue.

III.2-3.c. ***Conclusions***

Ce deuxième échantillon présente un modèle d'évolution structurale assez ordinaire, la dévitrification étant associée à la précipitation des quasicristaux. Les phases cristallines obtenues à plus hautes températures sont celles habituellement observées dans les alliages Ti-Zr-Ni, i.e. C14 et $(Ti/Zr)_2Ni$.

Si la précipitation des QCs corrobore la présence de clusters icosaédriques dans la structure trempée, il serait intéressant par la suite d'analyser les échantillons recuits par microscopie électronique. Il est en effet possible d'observer des différences (taille, orientation) entre les quasicristaux trempés et ceux obtenus par traitement thermique.

Résumé :

Nous avons comparé dans ce paragraphe la chronologie des transformations structurales dans des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ obtenus par différentes conditions de trempe. L'étude des évolutions calorimétriques au cours d'un traitement anisotherme (10 $K.min^{-1}$) nous a permis d'identifier selon les structures initiales plusieurs domaines.

- Dans le cas d'un alliage **amorphe nanostructuré β** : la décomposition structurale de l'état trempé s'effectue en trois principales étapes. La première correspond vraisemblablement à la relaxation de la matrice amorphe. La seconde (domaine II), associée au premier pic exothermique, se caractérise par la **précipitation d'une phase icosaédrique**. La dernière étape (domaine III) est le siège de plusieurs transformations impliquant la disparition progressive des quasicristaux au profit de la phase de Laves C14 et de l'intermétallique. La phase cubique centrée, qui ne disparaît pas au moment de la précipitation des QCs, évolue elle-aussi vers la formation de phase hexagonale ω_{iso}. La solution solide α n'a pas été identifiée.

- Dans le cas d'un alliage **amorphe nanostructuré QC** : la décomposition structurale de l'état trempé se déroule aussi en plusieurs étapes, débutant par la relaxation de la matrice amorphe. Le premier pic exothermique est attribué à la **précipitation d'une phase icosaédrique** dans la phase amorphe et certainement à la **croissance des QCs trempés**. La dernière étape conduit aussi à la disparition progressive des quasicristaux au profit de phases de Laves C14 et intermétalliques.

La formation des QCs dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ est donc possible soit directement en adaptant les conditions de trempe, soit suite au traitement thermique de la phase amorphe caractérisée par un ordre local icosaédrique.

III. 3. Vers un alliage massif : utilisation de technique de solidification semi-rapide

L'ensemble des analyses précédemment effectuées est basé sur l'utilisation de la technique d'hypertrempe sur roue appelée *planar flow casting*. Cette voie d'élaboration n'offre la possibilité d'obtenir que des matériaux sous forme de rubans, ce qui limite son développement industriel sauf dans des cas très particuliers (bandes magnétiques par exemple).

L'ensemble des analyses menées sur l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et décrites dans les paragraphes précédents ne constitue qu'une étape préliminaire d'un projet plus important dont l'objectif final est de contrôler l'élaboration des microstructures de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ en fonction de l'utilisation souhaitée. Dans une première étape, nous avons donc comparé les microstructures accessibles par hypertrempe en faisant varier les paramètres d'élaboration. Quatre grandes familles ont ainsi été caractérisées parmi lesquelles deux ont retenu plus particulièrement notre attention : les amorphes nanocristallisées β et les amorphes nanoquasicristallisées. Les traitements thermiques nous ont, dans un second temps, permis de mettre en évidence la stabilité ainsi que la modularité des phases accessibles et d'en comprendre les mécanismes d'évolution. L'intérêt des microstructures ainsi obtenues est multiple que ce soit en termes de propriétés mécaniques avec la dispersion de précipités nanométriques et micrométriques dans une phase amorphe, qu'en termes de stockage de l'hydrogène en raison de la forte densité de sites tétraédriques dans les quasicristaux $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ [7]. Cependant, pour pouvoir utiliser de tels matériaux, il est nécessaire de trouver une technique d'élaboration plus industrielle qui offre néanmoins la possibilité de retenir à température ambiante des microstructures métastables comme les amorphes ou les quasicristaux. Deux nouvelles voies d'élaboration ont été envisagées comme perspectives de cette étude : l'hypertrempe entre deux rouleaux et le plasma. La première permet d'obtenir des tôles de plusieurs centaines de micromètre d'épaisseur, la seconde est une technique de traitement de surface très intéressante dans le cadre de la fonctionnalisation d'implants orthopédiques ou pour augmenter la surface d'échange.

Dans cette dernière partie, nous présentons les tout premiers résultats concernant l'élaboration de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ par hypertrempe entre deux rouleaux ou t*win-roll casting*. Cette technique, similaire à celle du p*lanar-flow casting*, est un procédé de solidification semi-rapide dans lequel les vitesses de trempe sont de l'ordre de 10^2-10^3 $K.s^{-1}$ [69]. Les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de notre étude sont une vitesse des rouleaux de 1 $m.s^{-1}$ et une température de liquide au moment de l'éjection de la buse d'environ 1760 K. La pression appliquée est égale à 250 mbar et la distance entre rouleaux à 3 mm. La tôle $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ainsi élaborée (Fig. III.41) a une surface striée en raison de son contact avec les deux rouleaux au moment de la solidification. L'épaisseur, comprise entre

0,30 mm et 0,45 mm, varie d'un bord à l'autre en raison de la section bisotée de la buse. La microstructure de la tôle est aussi susceptible d'évoluer entre le bord fin et le bord épais en raison de l'existence de gradients thermiques au moment de son élaboration.

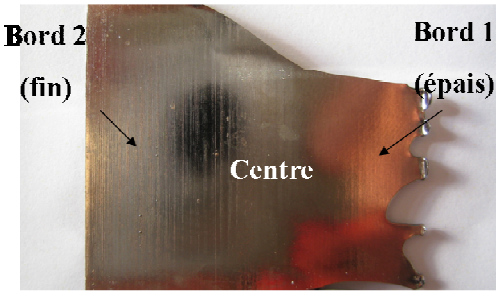


Figure III.41 : Tôle $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ élaborée par *Twin-Roll Casting*

(CECM, Vitry/Seine)

A l'instar des paragraphes précédents, l'étude menée sur la tôle $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ débute par son analyse microstructurale après trempe. En raison de la variation de microstructure dans la largeur de la tôle, nous avons distingué les bords et le centre pour caractériser au mieux le matériau. Nous noterons "1" le bord le plus épais et "2" le plus fin.

La figure III.42 présente les résultats de diffraction des rayons X mesurés en trois endroits sur la tôle $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

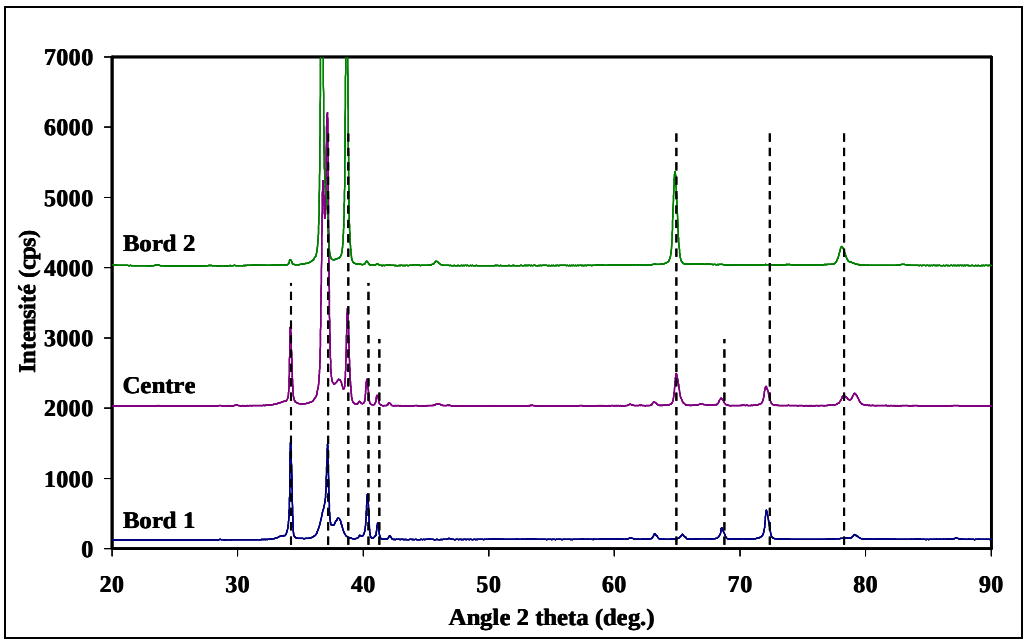


Figure III.42 : Diffractogrammes de rayons X de la tôle $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Bord 1 = bord épais, bord 2 = bord fin.

Il apparaît clairement sur les diffractogrammes RX que la microstructure évolue progressivement d'un bord à l'autre de l'échantillon. Aucune phase amorphe n'est identifiée,

contrairement au cas des rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$: la vitesse de trempe impliquée dans l'hypertrempe entre deux rouleaux n'est donc pas suffisante pour retenir une telle structure. Les diffractogrammes se caractérisent tous par la présence de pics fins de diffraction qu'il est possible d'attribuer à partir des précédents analyses menées sur les rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Ainsi, le bord 2 correspond essentiellement à une structure quasicristalline (a_q = 5,181 Å) tandis que le bord 1 est composé de la phase de Laves C14 hexagonale (a_L = 5,236 Å, c_L = 8,610 Å). Des traces de phase hexagonale α ont aussi été détectées, avec des paramètres de maille a_α = 3,023 Å, c_α = 4,723 Å. Le centre est un mélange des deux structures dans des proportions que nous n'avons pas déterminées (Tableau III.14).

	$(110)_L$	$(18,29)_i$	$(103)_L$	$(002)_\alpha$	$(20,32)_i$	$(112)_L$	$(201)_L$	$(004)_L$	$(52,84)_i$	$(200)_\alpha$	**Phases**
B1	34,2	36,8	37,15	38,10	39,75	40,35	41,15	42,20		72,15	**L**(+ α)
Centre	34,2	36,8	37,15	38,20	38,75	40,25	41,15	42,10	64,95	72,30	**L+I**(+α)
B2	34,2	36,7	37,05		38,70	40,35			64,85		**I**(+L)

Tableau III.14 : Indexation des principaux pics de diffraction et nature des phases dans l'échantillon.

La présence de quasicristaux dans la microstructure trempée corrobore les observations effectuées dans la première partie de ce chapitre, à savoir la stabilité de ces éléments dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Cependant, cette analyse structurale met en avant un gradient de microstructure directement lié aux différences de vitesses de trempe entre les trois zones considérées. Ainsi, les QCs sont majoritaires dans le bord le plus fin (bord 2), c'est-à-dire celui qui a subi la vitesse de trempe la plus importante. Au contraire, le bord 1 trempé plus lentement contient essentiellement la phase de Laves C14, plus stable à température ambiante que les QCs (Fig. III.10).

Même si la technique du *twin-roll casting* permet d'obtenir des quasicristaux pour des vitesses de trempe plus faibles que dans les cas précédents, l'échantillon n'est pas homogène, résultat limitant une quelconque utilisation. Il en est pas moins intéressant d'analyser thermiquement la stabilité de chacune des phases obtenues et de la comparer avec les précédents résultats obtenus sur les rubans. Cette étude, réalisée en DSC et DTA, est actuellement en cours.

D'autre part, l'obtention de substrats trempés plus homogènes que dans le cas précédent est envisageable avec des techniques de traitement de surface tel que le plasma. Cette voie industrielle permet de fonctionnaliser la surface d'un échantillon métallique. L'intérêt serait alors d'améliorer les propriétés tribologiques des implants à base de titane actuellement utilisés, en élaborant un revêtement quasicristallin et/ou amorphe.

De nombreuses études ont montré la possibilité d'obtenir des structures métastables par la technique VPS (Vacuum Plasma Spray). Presque toutes concernent le cas des alliages base Al [31,71,72], mais peu portent sur le système Ti-Zr-Ni [70,73]. L'objectif de ce nouvel axe de recherche est donc de déterminer les conditions expérimentales pour obtenir un revêtement quasicristallin ou amorphe stable. Celui-ci sera préparé à la surface d'un matériau métallique base Ti dont les propriétés mécaniques sont favorables à son intégration dans le squelette (cf Chapitre I). Une étude préliminaire a donc été menée en partenariat avec l'Institut des Sciences et de Technologies de Séoul pour fonctionnaliser la surface de cpTi. Des poudres de différentes compositions su système Ti-Zr-Ni, préparées par vaporisation gazeuse, sont utilisées comme précurseurs du dépôt dans la technique VPS. Les analyses structurales effectuées ont mis en évidence la possibilité d'obtenir des quasicristaux stables jusqu'à des températures relativement élevées (900 K). Cette première série de mesures n'est que le préambule d'un nouveau projet de fonctionnalisation de matériaux avec un revêtement Ti-Zr-Ni. Plusieurs compositions vont être testées avec la même méthode. A cette première étape succèderont différentes analyses pour caractériser structuralement la surface ainsi élaborée, puis déterminer son comportement en termes de résistance à l'usure et à la corrosion.

Références du Chapitre III.

[1]: V. V. Molokanov, V. N. Chebotnikov, Quasicrystals and amorphous alloys in Ti-Zr-Ni system:glassforming ability, structure and properties, *J. Non-Crystal. Solids 117-118* **(1990)**, 789-792.

[2]: K. F. Kelton, W. J. Kim, R. M. Stroud, A stable Ti-based quasicrystals, *Appl. Phys. Lett. 70* **(1997)**, 3230-3232.

[3]: J. B. Qiang, Y. M. Wang, D. H. Wang, M. Kramer, P. Thiel, C. Dong, Quasicrystals in the Ti-Zr-Ni alloy system, *J. Non-Cryst. Solids 334-335* **(2004)**, 223-227.

[4]: F. Dalle, Etude de l'alliage à mémoire de forme nickel-titane-hafnium à hautes températures de transformation. Elaborations conventionnelle et non conventionnelle, mise en forme, caractérisation et évaluation. Thèse, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, **2001**.

[5]: N. Chen, D. v. Louzguine, S. Ranganathan, A. Inoue, Formation ranges of icosahedral, amorphous and crystalline phases in rapidly solidified Ti-Zr-Hf-Ni alloys, *Acta Mater. 53* **(2005)**, 759-764.

[6]: D. V. Louzguine, Lj. Ouyang, H. M. Kimura, A. Inoue, Transformation from glassy + β-Zr to glassy + icosahedral structure in Zr-based alloy, *Scripta Mater. 50* **(2004),** 973–976.

[7]: R. M. Stroud, A. M. Viano, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, S. T. Misture, Stable Ti-based quasicrystals offers prospect for improved hydrogen storage, *Appl. Phys. Lett. 69*, **(1996)**, 2998-3000.

[8]: P. A. Bancel, P. A. Heiney, P. W. Stephens, A. I. Goldman and P. M. Horn, Structure of rapidly quenched Al-Mn, *Phys. Rev. Lett. 54* **(1985)** 2422-2425.

[9]: J. W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias, Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals, *J. Mater. Res. 1* **(1986)**, 13-26.

[10]: J. Qiang, Y. Wang, D. Wang, M. Kramer, C. Dong, Ti-Zr-Ni bulk quasicrystals prepared by casting, *Phil. Mag. Lett. 83* **(2003)**, 467-472.

[11]: R. S. Tiwari, P. Mandal, O. N. Srivastava, Quasicrystalline and related phases in titanium based alloy systems, *Prog. Crystal Growth and Charact. 34* **(1997)**, 271-285.

[12]: A. Takasaki, K. F. Kelton, High-pressure hydrogen loading in $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphous and quasicrystal powders synthesized by mechanical alloying, *J. Alloys Compds 347* **(2002)**, 295-300.

[13]: T. Sugawara, K. Edagawa, K. Oda, F. Seki, K. Ito, H. Ino, K. Kimura, S. Takeuchi, Crystallographic texture of melt-spun Al-Mn based and Al-Li-Cu icosahedral quasicrystals, *Script. Metall. 23* **(1989)**, 711-716.

[14] : F. Prima, Etude métallurgique d'un nouvel alliage de Titane β-métastable, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Rennes, **2000**.

[15]: D. De Fontaine, N. E. Paton, J. C. Williams, The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions, *Acta Met. 19* **(1971)**, 1153-1162.

[16]: K. F. Kelton, A. K. Gangopadhyay, G. W. Lee, L. Hannet, R. W. Hyers, S. Krishnan, M. B. Robinson, J. Rogers, T. J. Rathz, X-ray and electrostatic undercooling studies in Ti-Zr-Ni quasicrystal forming alloy, *J. Non-Cryst. Solid 312-314* **(2002)**, 305-308.

[17]: R. M. Stroud, K. F. Kelton, S. T. Misture, High temperature x-ray and calorimetric studies of phase transformations in quasicrystalline Ti-Zr-Ni alloys, *J. Mater. Res. 12*, **(1997)**, 434-438.

[18]: N. Chen, D. V. Louzguine-Luzgin, T. Kubota, S. Ranganathan, A. Inoue, Formation of amorphous and icosahedral phases in Ti-Zr-Hf-LTM (LTM = Ni, Pd or Pt) alloys, *Scripta Mater. 53* **(2005)**, 213-216**.**

[19]: A. Inoue, Stabilisation of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater. 48* **(2000)**, 279-306.

[20]: L.Wang, L. Ma, C. Ma, A. Inoue, Formations of amorphous and quasicrystal phases in Ti-Zr-Ni-Cu alloys, *J. Alloys Compds. 361* **(2003)**, 234-240.

[21]: D. Holland-Moritz, Short-range order and solid-liquid interfaces in undercooled metallic melts, *Mater. Sci. Eng. A304-306* **(2001)**, 108-113.

[22]: G. W. Lee, A. K. Gangopadhyay, K. F. Kelton, R. W. Hyers, T. J. Rathz, M. B. Robinson, J. R. Rogers, L. Hennet, S. Krishnan, Undercooling and X-Ray structural studies of Ti-Zr-Ni liquids, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 754* **(2003)**, CC10.5.1-CC10.5.6.

[23]: K. F. Kelton, Crystallisation of liquids and glasses to quasicrystals, *J. Non-Cryst. Solid. 334-335* **(2004)**, 253-258.

[24]: L. Q. Xing, J. Eckert, W. Löser, L. Schultz, Effect of cooling rate on the precipitation of quasicrystals from the Zr-Cu-Al-Ni-Ti amorphous alloy, *Appl. Phys. Lett. 73* **(1998)**, 2110-2112.

[25]: S. M. Lee, H. J. Jeon, B. H. Kim, W. T. Kim, D. H. Kim, Solidification sequence of the icosahedral quasicrystal forming Al-Cu-Fe alloys, Mat. *Sci. Eng. A 304-306* **(2001)**, 871-878.

[26]: U. Kühn, J. Eckert, N. Mattern, L. Schultz, ZrNbCuNiAl bulk metallic glass matrix composites containing dendritic bcc phase precipitates, *Appl. Phys. Lett. 80* **(2002)**, 2478-2480.

[27]: T. Gloriant, L. Greer, Potentialités des verres métalliques et des alliages amorphes partiellement nanocristallisés pour des applications tribologiques, *Mater. Tech 93* **(2005)**, 249-256.

[28]: G. He, J. Eckert, W. Löser, Stability, phase transformation and deformation behaviour of Ti-based metallic glass and composites, *Acta Mater. 51* **(2003)**, 1621-1631.

[29]: G. He, J. Eckert, M. Hagiwara, Mechanical properties and fracture behaviour of the modified Ti-based bulk metallic glass-forming alloys, *Mater. Lett. 60* **(2006)**, 656-661.

[30]: F. Schurack, J. Eckert, L. Schultz, Quasicrystalline Al-alloys with high strength and good ductility, *Mater. Sci. Eng. 294-296* **(2000)**, 164-167.

[31]: E. Fleury; H. J. Chang, D. H. Kim, Heterogeneous nucleation of icosahedral phase from FCC phase in cast $Al_{87}Mn_4Si_2Be_7$ alloy, *Phil. Mag. 86* **(2006)**, 349-354.

[32]: D. Holland-Moritz, J. Schroers, D. M. Herlach, B. Grushko, K. Urban, Undercooled and solidification behaviour of melts of the quasicrystal-forming alloys Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co, *Acta Mater. 46* **(1997)**, 1601-1615.

[33]: D. Holland-Moritz, O. Heinen, R. Bellissent, T. Schenk, Short-range order of stable and undercooled liquid titanium, *Mater. Sci. Eng. A 449-451* **(2007)**, 42-45.

[34]: K. F. Kelton, A. K. Gangopadhyay, T. H. Kim, G. W. Lee, A case for local icosahedral order in undercooled metallic liquids and the influence on the nucleation barrier, *J. Non-Cryst Solid. 352* **(2006)**, 5318-5324.

[35]: M. A. Shaz, N. K. Mukhopadhyay, R. K. Mandal, O. N. Srivastava, Synthesis and microhardness measurement of Ti-Zr-Ni quasicrystalline phase, *J. Alloys Compds 342* **(2002)**, 49-52.

[36]: H. Lefaix, F. Prima, S. Zanna, P. Vermaut, P. Dubot, P. Marcus, D. Janickovic, P. Svec, Surface Properties of a nano-quasicristalline forming Ti based System, *Mater. Trans. 48* **(2007)**, 1-9.

[37]: K. Mitsui, M. Takahashi, Electrical Resistivity Change during Continuous Heating in Cu-18at.%Pd Alloys Quenched from Various Temperatures, *Script. Mater. 38* **(1998),** 1435-1441.

[38]: D. J. Cometto, G. L. Houze, R. F. Hehemann, The Omega Transformation in zirconium-niobium (columbium) alloys, *Trans. Met. Soc. AIME 233* **(1965)**, 30-39.

[39]: M. Ikeda, S. Y. Komatsu, T. Sugimoto, K. Kamei, Proceedings of the 6th World Conference on Titanium, édité par P. Lacombe *et al.*, (Les Editions de Physique v.1, **(1988)**, 313.

[40]: M. Ikeda, S.Y. Komatsu, T. Sugimoto et K. Kamei, "Titanium 92, Science and technology" édité par F.H. Froes et I. Caplan, (The minerals, Metals and materials Society, **(1993)**, 697

[41]:J. C. Ho, E. W. Collings, Anomalous Electrical Resistivity in Titanium-Molybdenum Alloys, *Phys. Rev. B 6* **(1972)**, 3727-3738.

[42]: T. Gloriant, G. Texier, F. Prima, D. Laillé, D. M. Gordin, I. Thibon, D. Ansel, Synthesis and phase transformations of beta metastable Ti-based alloys containing biocompatible Ta, Mo and Fe beta-stabilizer elements, *Adv. Eng. Mater. 8* **(2006)**, 961-965.

[43]: T. Gloriant, G. Texier, F. Sun, I. Thibon, F. Prima, J. L. Soubeyroux, Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction, *Scripta Mater. 58* **(2008)**, 271-274.

[44]: S. Ankem, C. A. Green, Recent developments in microstructure property relationships of beta titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A263* **(1999)**, 127-131.

[45] : F. Prima, P. Vermaut, D. Ansel, J. Debuigne, Omega precipitation in a Beta Metastable Titanium Alloy, Resistometric Study, *Mater. Trans. 41* **(2000)**, 1092-1097.

[46]: J. Z. Jiang, A. R. Rasmussen, C. H. Jensen, Y. Lin, P. L. Hansen, Change of quasilattice constant during amorphous-to-quasicrystalline phase transformation in $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{7,5}Ag_{10}$ metallic glass, *Appl. Phys. Lett. 80* **(2002)**, 2090-2092.

[47]: L. Liu, K. C. Chan, Amorphous-to-quasicrystalline transformation in $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{7,5}Ag_{10}$ bulk metallic glass, *J. Alloys Cpds. 364* **(2004)**, 146-155.

[48]: J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue, Direct observation of icosahedral cluster in Zr70Pd30 binary glassy alloy, *Appl. Phys. Lett. 79* **(2001)**, 412-414.

[49]: J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue, Nanoicosahedral quasicrystalline phase in Zr-Pd and Zr-Pt binary alloys, *J. Appl. Phys. 90* **(2001)**, 4717-4724.

[50]: K. F. Kelton, G. W. Lee, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, M. B. Robinson, D. S. Robinson, First X-ray Scattering studies on electrostatically levitated metallic liquids: Demonstrated influence of local icosahedral order on the nucleation barrier, *Phys. Rev. Lett. 90* **(2003)**, 195504-1 - 195504-4.

[51]: H. Tanaka, Relationship among glass-forming ability, fragility, and short-range bond ordering of liquids, *J. Non-Cryst. Solids 351* **(2005)**, 678-690.

[52]: J. Basu, D. V. Louzguine, A. Inoue, S. Ranganathan, Synthesis and devitrification of glassy Zr-Ti-Ni and Zr-Hf-Ni ternary alloys, *J. Non-Cryst. Solids 334-335* **(2004)**, 270-275.

[53] : F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, T. Gloriant, Evidence of alpha-nanophase heterogeneous nucleation from omega particles in a beta-metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy, *Scripta Mater. 54* **(2006)**, 645-648.

[54]: A. Singh, A. P. Tsai, On the cubic W phase and its relationship to the icosahedral phase in Mg-Zn-Y alloys, *Scripta Mater. 49* **(2003)**, 143-148.

[55]: A. Singh, A. P. Tsai, A new orientation relationship OR4 of icosahedral phase with magnesium matrix in Mg-Zn-Y alloys, *Scripta Mater 53.* **(2005)**, 1083-1087.

[56]: R. Nicula, F. Turquier, M. Stir, v. y. Kodash, J. R. Groza, E. Burkel, Quasicrystal phase formation in Al-Cu-Fe nanopowders during field-activated sintering (FAST), *J. Alloys Cpds 434-435* **(2007)**, 319-323.

[57]: J. B. Qiang, W. Zhang, G. Q. Xie, A. Inoue, Effect of Ti addition on the crystallization behaviour and glass-forming ability of Zr-Al-Cu alloys, *J. Non-Cryst. Solid. 354* **(2008)**, 2054-2059.

[58]: C. Janot, Quasicrystals: A Primer (Monographs on the Physics and Chemistry of Materials), second ed., Oxford University Press, 1994, 359-369.

[59]: N. Rivier, M. Durand, Variable range hopping conductivity in quasicrystals, *Mater. Sci. Eng. 294-296* **(2000)**, 584-587.

[60]: A.Takasaki, V.T.Huett, K.F.Kelton, Hydrogenation of Ti-Zr-Ni quasicrystals synthesized by mechanical alloying, *J. Non-Crystal. Solids 334-335* **(2004)**, 457-460.

[61]: S. Saedlou, Caractérisation et étude de la réactivité de la surface oxydée de titane pur pour applications biomédicales, Microthèse ENSCP, **2004**.

[62]: H. Lefaix, Développement de nouveaux alliages de titane pour applications biomédicales : Etude de l'interaction matériau/biomolécules, Microthèse ENSCP, **2005**.

[63]: A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A. P. Tsai, Formation of icosahedral-hexagonal H phase nano-composites in Mg-Zn-Y alloys, *Scripta Mater. 51* **(2004)**, 955-960.

[64]: X. Y. Yang, M. J. Kramer, E. A. Rozhkova, D. J. Sordelet, Coincident lattice sites between cubic β-Zr(Pt) and an isochemical icosahedral phase in rapidly solidified $Zr_{80}Pt_{20}$ alloys, *Scripta Mater. 49* **(2003)** 885-890.

[65]: A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A. P. Tsai, Crystallographic orientations and interfaces of icosahedral quasicrystalline phase growing on cubic W phase in Mg-Zn-Y alloys, *Mat. Sci. Eng. A 397* **(2005)**, 22-34.

[66]: J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue, Transformation kinetics of nanoicosahedral phase from a supercooled liquid region in Zr70Pd30 binary glassy alloy, *J. Appl. Phys. 88* **(2000)**,

[67]: S. Yi, E. S. Park, j. B. Ok, W. T. Kim, D. H. Kim, (Icosahedral phase + α-Mg) two phase microstructures in the Mg-Zn-Y ternary system, *Mat. Sci. Eng. A 300* **(2001)**, 312-315.

[68]: H. Lefaix, P. Vermaut, R. Portier, T. Gloriant, D. Janickovic, P. Svec, F. Prima, Processing and characterisation of rapidly quenched Ti-based amorphous/nanoquasicrystalline composites, Proceeding of Titanium 2007, Kyoto, Japon, 3-7 Juin 2007, 4 pages.

[69]: S. S. Park, Y. S. Oh, D. H. Kang, N. J. Kim, Microstructural evolution in twin-roll strip cast Mg-Zn-Al alloy, *Mat. Sci. Eng. A 449-451* **(2007)**, 352-355.

[70]: P. P. Bandyopadhyay, S. Siegmann, Friction and wear behaviour of vacuum sprayed Ti-Zr-Ni quasicrystal coatings, *Surf. Coat. Techn. 197* **(2005)**, 1-9.

[71]: F. Cai, C. Zhou, N. Wang, S. Gong, H. Xu, Wear behavior of low-pressure plasma-sprayed AlCuFe quasicrystalline coating on titanium alloy, *Vacuum 81* **(2006)**, 85-90.

[72]: D. J. Sordelet, M. F. Besser, J. L. Logsdon, Abrasive wear behaviour of Al-Cu-Fe quasicrystalline composite coating, *Mat. Sci. Eng. A255* **(1998)**, 54-65.

[73]: H. K. Seok, Y. C. Kim, F. Prima, E. Fleury, Microstructure and properties of plasma spray coatings prepared from Ti-Zr-Ni quasicrystalline powders, *Mat. Sci. Forum 534-536* **(2007)**, 89-92.

CHAPITRE IV

Etude de la biocompatibilité de microstructures $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempées.

A partir des différents matériaux $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ élaborés et caractérisés dans le précédent chapitre, nous nous proposons d'étudier la biocompatibilité des structures amorphes nanostructurées β ou QC. Ce chapitre se divise en deux volets complémentaires: d'une part, l'analyse du comportement de cellules osseuses à la surface des matériaux (en termes de développement ostéoblastique) et d'autre part la caractérisation physico-chimique des substrats via l'analyse de quelques-unes des propriétés surfaciques essentielles dans le développement de nouveaux biomatériaux (oxydation, énergie de surface, adsorption).

Chapitre IV. 221
Etude de la biocompatibilité de microstructures $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempées 221
Analyse de la réponse cellulaire et caractérisation physico-chimique de l'interface matériau/milieu biologique 221
IV. 1 Comportement des cellules ostéoblastiques en présence de trois microstructures de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 222
IV.1-1. Rappel sur les mécanismes de différenciation ostéoblastique 222
IV.1-2. Biocompatibilité générale 225
IV.1-2.a. ***Microscopie à contraste de phase*** 225
IV.1-2.b. ***Microscopie électronique en transmission*** 227
IV.1-3. Biocompatibilité à court terme : interactions matériaux/ostéoblastes 228
IV.1-3.a. ***Observation de l'adhésion des cellules ostéoblastiques*** 229
IV.1-3.b. ***Mesure de la prolifération des cellules ostéoblastiques*** 237
IV.1-4. Expression du phénotype osseux à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 239
IV. 2 Caractérisation physico-chimique de la surface des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 243
IV.2-1. Caractérisation physique de la surface 243
IV.2-1.a. ***Rappel sur la profilométrie des substrats*** 243
IV.2-1.b. ***Mesure de la mouillabilité*** 244
IV.2-1.c. ***Comparaison des énergies de surface des différents substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$*** 247
IV.2-1.d. ***Energie de surface et développement cellulaire*** 250
IV.2-2. Caractérisation chimique de la couche superficielle sur les substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ 251
IV.2-2.a. ***Analyse qualitative de l'oxyde naturel*** 251
IV.2-2.b. ***Analyse quantitative de la surface $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ oxydée*** 261
IV.2-2.c. ***Evolution de la surface $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$*** 266
IV.2-2.d. ***Hypothèse sur le modèle d'oxydation de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$*** 271
IV.2-2.e. ***Oxydation et énergie de surface : deux critères liés*** 273
IV.2-2.f. ***Oxydation et biocompatibilité*** 274
IV.2-3. Réactivité de surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$: adsorption de la fibronectine suivie par XPS 275
IV.2-3.a. ***Interactions protéines-surfaces solides*** 275
IV.2-3.b. ***La fibronectine, protéine de l'adhésion*** 277
IV.2-3.c. ***Analyse XPS d'un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ en présence de fibronectine*** 279
IV.2-3.d. ***Conclusion sur l'adsorption de Fn sur $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$*** 288
Références du Chapitre IV. 290

Chapitre IV.

Etude de la biocompatibilité de microstructures $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempées

Analyse de la réponse cellulaire et caractérisation physico-chimique de l'interface matériau/milieu biologique

Le développement d'un biomatériau est généralement long en raison de la multiplicité des études nécessaires pour valider les différents critères de biocompatibilité, paramètres qui relèvent de disciplines aussi variées que la biomécanique, la chimie, la physique et la biologie. Notre travail s'inscrit en amont de ce processus de conception des implants. L'objectif initial était d'élaborer et de caractériser des microstructures non conventionnelles faisant intervenir les phases amorphes nanostructurées (β ou QC) et les quasicristaux en vue d'évaluer les éventuelles améliorations des propriétés de surface des implants. La seconde étape consiste à analyser le comportement des cellules face à ces structures particulières dont l'influence sur les interactions matériaux/os reste méconnue à ce jour. Les techniques utilisées dans la première partie de ce travail, que ce soit le *planar flow casting* ou le t*win roll casting*, ont permis l'élaboration de rubans amorphes nanostructurés (β ou QC) et de tôles

quasicristallines. Ces mêmes structures sont accessibles par des techniques de traitement de surface (laser, dépôt…) dont les effets sont similaires à une solidification rapide. Bien que les échantillons obtenus soient éloignés des formes d'implants pour les applications orthopédiques, ils permettent déjà de réaliser les études préliminaires suffisantes pour répondre à des questions telles que "Un ostéoblaste a-t-il le même comportement si la structure est amorphe, cristallisée ou quasicristalline ?" ou encore "La surface est-elle elle-même influencée par la structure sous-jacente ?"

Ce dernier chapitre expose donc l'étude biologique et physico-chimique de plusieurs substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Nous nous sommes d'abord penchés sur l'analyse de la biocompatibilité générale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ du point de vue de sa composition puis sur l'influence des diverses microstructures (amorphes avec nanocristaux, amorphes avec nanoquasicristaux et structures polycristallines) sur le comportement des ostéoblastes *in vitro*. Des études antérieures ont montré que lorsqu'ils sont mis en culture, les ostéoblastes de calvaria récapitulent les différentes étapes d'ossification telles qu'il est possible de les observer *in vivo* avec une phase d'adhésion puis de prolifération et de différenciation. L'interprétation des tests biologiques s'est accompagnée d'une analyse des propriétés de surface de ces trois types de substrats. Le comportement à l'oxydation de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, sa réactivité vis-à-vis de l'eau ou encore de molécules d'intérêt biologique sont autant d'éléments abordés au cours du dernier paragraphe.

IV. 1 Comportement des cellules ostéoblastiques en présence de trois microstructures de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$

IV.1-1. Rappel sur les mécanismes de différenciation ostéoblastique

L'analyse de la biocompatibilité de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ s'est focalisée sur les applications prothétiques en orthopédie et dentaire : l'implant est alors en interaction directe avec le squelette. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'implantation, notamment celui d'ostéoformation, des cultures primaires d'ostéoblastes ont été utilisées. Ces dernières sont particulièrement intéressantes en raison de leur capacité à proliférer et à se différencier en présence d'acide ascorbique et de β-glycérophosphate selon un processus ostéoblastique normal. Avant de présenter les résultats obtenus pour les tests *in vitro*, il est nécessaire de rappeler les différents évènements qui accompagnent la différenciation des ostéoblastes.

Deux types d'ossification entrent en jeu dans la formation ou dans la réparation du squelette [1] :

- l'ossification endochondrale (cartilagineuse) donne essentiellement l'os spongieux. Elle est responsable de la formation des os longs (fémur, tibia). Le tissu osseux se forme à partir d'une maquette cartilagineuse qui est ensuite résorbée et remplacée par l'os.

-l'ossification membranaire observée au niveau des os plats (calvaria, maxillaire) au cours de laquelle le tissu osseux se développe directement par différenciation du tissu mésenchymateux embryonnaire, en s'appuyant sur une matrice extracellulaire sécrétée par les ostéoblastes. **C'est ce second système d'ossification qui est reproduit dans le cadre des cultures primaires d'ostéoblastes.**

Pour assurer ses différentes fonctions (soutien du corps, protection des organes vivants, stockage de minéraux), le tissu osseux est continuellement renouvelé par un processus de remodelage mettant en jeu essentiellement deux types cellulaires: les ostéoclastes qui résorbent la matrice osseuse et les ostéoblastes qui synthétisent une nouvelle matrice. Ce remodelage permet le maintien de la masse osseuse au cours de la vie adulte normale. Ce cycle de remodelage se déroule en plusieurs étapes (Fig. IV.1). La phase d'activation est caractérisée par la différenciation des ostéoclastes suivie d'une phase de résorption de la matrice par les ostéoclastes. À la suite de cette phase, les ostéoclastes se détachent et meurent par apoptose, puis les précurseurs des ostéoblastes se différencient en pré-ostéoblastes puis en ostéoblastes qui synthétisent une nouvelle matrice comblant la lacune de résorption. À la fin de cette phase de formation, les ostéoblastes deviennent des cellules bordantes, subissent un phénomène d'apoptose ou se laissent inclure dans la matrice en devenant des ostéocytes.

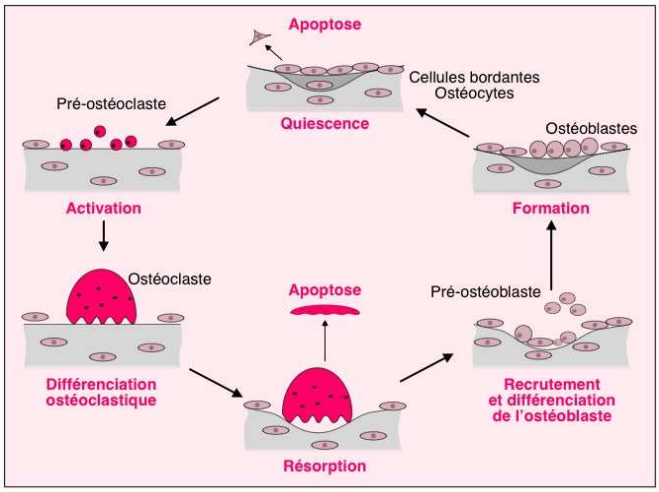


Figure IV.1 : Cycle de remodelage osseux [2]

Les cultures primaires utilisées au cours de cette étude sont constituées en majorité de **cellules précurseurs d'ostéoblastes**. Afin de resituer les résultats présentés par la suite, il est intéressant de résumer brièvement les mécanismes de différenciation de ces cellules souches vers des ostéoblastes matures.

L'ostéogénèse se caractérise par une prolifération puis une différenciation des cellules en ostéoblastes fonctionnels (Fig. IV.2). Plusieurs marqueurs sont exprimés de façon séquentielle au cours de cette étape. Ce sont soit des marqueurs précoces de type facteur de transcription comme Cfabl/Runx2, soit des molécules matricielles. La phase de prolifération est associée à l'expression de gènes précoces tels que c-fos ou histone H4, puis la phase de différenciation est caractérisée par l'expression de gènes ostéoblastiques associés à la production de matrice contenant de façon précoce de la phosphatase alcaline (ALP), enzyme permettant la libération de phosphate inorganique nécessaire à la minéralisation de la matrice osseuse. Puis, à partir du stade pré-ostéoblaste, sont produits le collagène de type I (COLL I) et l'ostéopontine (OP). Enfin, les ostéoblastes différenciés expriment des marqueurs tardifs de la différenciation au début de la minéralisation de la matrice telles que de l'ostéocalcine (OC) et des sialoprotéines osseuses (BSP) (Fig. IV.2). Certaines de ces protéines dont l'ostéopontine, les sialoprotéines et les phosphoprotéines (ALP) possèdent des sites de liaison au calcium ce qui contribue à l'initiation de la minéralisation de la matrice.

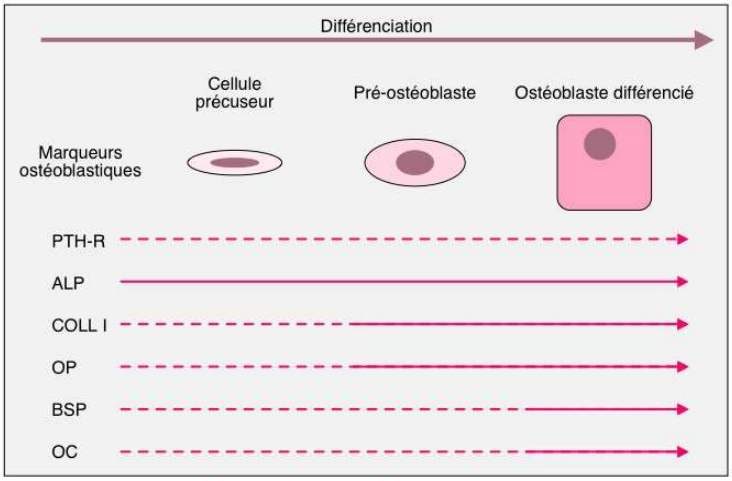


Figure IV.2 : Principaux marqueurs exprimés au cours de la différenciation des ostéoblastes [2]

Gènes ostéoblastiques précoces (PTH-R : récepteur de l'hormone parathyroïde , ALP : Phosphatase alcaline, COLL I : Collagène de type 1, OP : Ostéopontine)

Gènes ostéoblastiques tardifs (BSP : sialoprotéine osseuse, OC : ostéocalcine)

(--- faible expression ; → forte expression).

Le phénotype des cellules évolue aussi au cours de la différenciation (Fig. IV.2). Ainsi les pré-ostéoblastes ont une forme elliptique sans activité fonctionnelle. Les ostéoblastes différenciés ont une forme cuboïde avec un noyau apical, un cytoplasme basophile, rempli d'organites intervenant dans la synthèse et la sécrétion de macromolécules de la matrice extracellulaire. Son activité de synthèse protéique est alors intense [1]. Une fois la synthèse de la matrice osseuse terminée, ces cellules s'aplatissent et bordent la surface osseuse. Une partie subit un phénomène d'apoptose (mort cellulaire programmée), le reste se laissant inclure dans la matrice qu'ils ont synthétisée, devenant des ostéocytes reliés par un réseau d'extensions cytoplasmiques. Ces derniers assurent l'homéostasie phospho-calcique.

L'étude *in vitro*, menée sur les substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, s'est largement focalisée sur la morphologie des cellules. Seul le marqueur de différenciation précoce, ALP, a été utilisé. Les autres molécules analysées (vinculine, actine, enzyme mitochondriale) ne sont pas spécifiques de l'activité ostéoblastique mais s'étendent à toute cellule en processus d'adhésion ou de migration.

IV.1-2. Biocompatibilité générale

Avant de mettre en œuvre des techniques de biologie cellulaire très poussées, la première étape de notre étude s'est focalisée sur l'analyse du comportement des cellules précurseurs d'ostéoblastes en présence de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ quasicristallin (ruban élaboré sous vide, § III.1-5). Réduit sous forme d'une poudre assez grossière (100-800 µm), celui-ci a été dispersé dans le milieu de culture selon les méthodes usuelles dans le cas d'analyse de bioverres [3]. Comme la morphologie cellulaire est un paramètre approuvé dans le cadre des tests de biocompatibilité [4,5], le développement des cellules ostéoblastiques, ensemencées après un premier passage à une densité de 10^5 cellules.mL^{-1}, a ensuite été suivi en termes de morphologie et de croissance par microscopie à contraste de phase pendant une durée de 21 jours, ainsi que par microscopie électronique en transmission après 11 jours de culture.

IV.1-2.a. ***Microscopie à contraste de phase***

La microscopie à contraste de phase montre que, 4h après l'ensemencement des ostéoblastes, les cellules commencent à s'attacher et à s'étaler dans le fond de la boîte de Pétri (images non présentées). La poudre n'est dispersée dans le milieu que le lendemain : les cellules adhérentes présentent alors une morphologie polygonale, caractéristique des ostéoblastes (Fig. IV.3-a).

Après une phase de prolifération, les cellules atteignent la confluence à partir des jours 2 et 3 de culture (Fig. IV.3-b). La poudre est alors immobilisée dans le tapis cellulaire. Les zones de réfringence visibles sur les contours du matériau (zones plus claires) attestent de l'existence d'un tapis cellulaire pluricouche [3].

A partir du 7ème jour de culture, des changements morphologiques sont visibles et des regroupements cellulaires sont désormais identifiables (Fig. IV.3-c). Ces condensations claires, composées d'agrégats de cellules, augmentent au fur et à mesure de la culture. Les condensations cellulaires marquent le début de la différenciation cellulaire et sont suivies à

partir du 11ème jour par la formation de nodules sombres, dispersés au hasard dans le puits (Fig. IV.3-d).

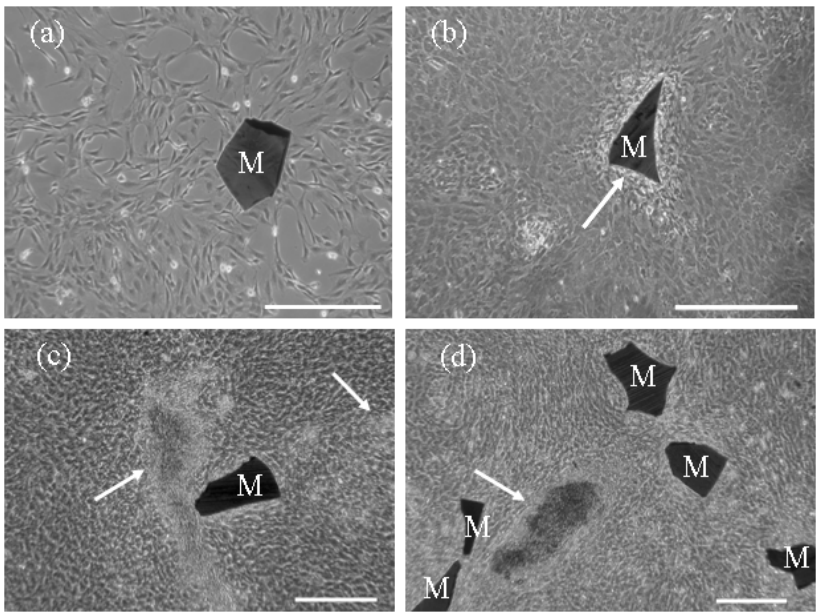


Figure IV.3 : Observations par microscopie électronique à contraste de phase des cellules ostéoblastiques, cultivées en présence de poudre de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

(a) **Jour 0** (juste après dispersion des particules métalliques), les cellules présentent une morphologie polygonale (Echelle = 400 µm), (b) **Jour 3**, les cellules ont atteint la confluence. Une zone réfringente est visible autour des particules (Flèche). (Echelle = 400 µm), (c) **Jour 7**, les zones de différenciation cellulaire sont visibles par des plaques autour et à distance de la poudre (flèche) (Echelle = 200 µm), (d) **Jour 11**, les nodules minéralisés sont identifiables dans la culture par des zones sombres (flèche). (Echelle = 200 µm). M = poudre $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ issue du ruban quasicristallin élaboré sous vide (§ III.1-5)

D'après la microscopie à contraste de phase, les cellules cultivées en présence de poudre de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ sont capables d'adhérer, de croître et de proliférer. Leur morphologie et leur organisation en agrégats (dès le 7ème jour) témoignent de l'absence d'effets toxiques du matériau. Les nodules foncés visibles dès le 11ème jour correspondent, d'après des études antérieures réalisées au laboratoire [6,7], au phénomène de minéralisation, preuve d'un développement normal des cellules ostéoblastiques [8]. Ainsi, jusqu'au 19ème jour de culture, la chronologie de développement cellulaire (adhésion, prolifération, différenciation) dans le métabolisme osseux n'est pas modifiée par la dispersion de particules métalliques dans le milieu de culture. Les mêmes observations ont été obtenues avec une lignée de cellules pré-ostéoblastiques MC3T3-E1, connues pour se différencier *in vitro*, au contact de verres bioactifs [3]. Ces premiers résultats tentent à conclure que **les poudres $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ n'ont pas d'effets cytotoxiques** puisqu'aucun débris cellulaire n'a été observé dans le milieu au cours de la culture.

IV.1-2.b. ***Microscopie électronique en transmission***

Pour compléter ce premier faisceau d'informations, la microscopie électronique à transmission nous a permis de visualiser l'organisation ultrastructurale des cellules et de la matrice extracellulaire (ECM) qui entoure les particules métalliques. L'analyse a été réalisée au 11ème jour de culture. Les échantillons ont été préparés au voisinage de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

Les observations au MET révèlent des ostéoblastes entourés d'une ECM (Fig. IV.4-b). Cette dernière est composée d'une densité très importante de fibres de collagène, coupées soit dans le sens transversal soit dans le sens longitudinal (Fig. IV.4-a-c). La matrice ostéoïde non minéralisée et la matrice minérale sont séparées par le front de minéralisation (Fig. IV.4-c). A plus fort grandissement, il est possible d'observer des cristallites aciculaires proches du front de minéralisation, correspondant aux sites de nucléation osseuse (Fig. IV.4-d). Des foyers de minéralisation sont aussi visibles au sein même de la matrice ostéoïde.

Au cours de l'ossification intramembranaire, la matrice ostéoïde ou matrice organique, mélange de protéines fibreuses structurales (collagène) ou adhérentes (fibronectine) et d'une substance interfibrillaire, joue le rôle de substance pré-osseuse [1]. Les foyers de minéralisation apparaissent au sein de cette matrice. **L'organisation histologique observée *in vitro* est donc semblable à celle obtenue lors de l'ossification intramembranaire *in vivo.*** Elle rejoint aussi les observations réalisées dans le cas des verres bioactifs [3] ou des biomatériaux base titane classiques [9]. La formation de la matrice minéralisée est essentielle puisqu'elle fait suite à un développement normal des cellules précurseurs d'os dans un environnement favorable. **$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ semble non seulement biocompatible mais aussi cytocompatible puisque la différenciation osseuse est maintenue.**

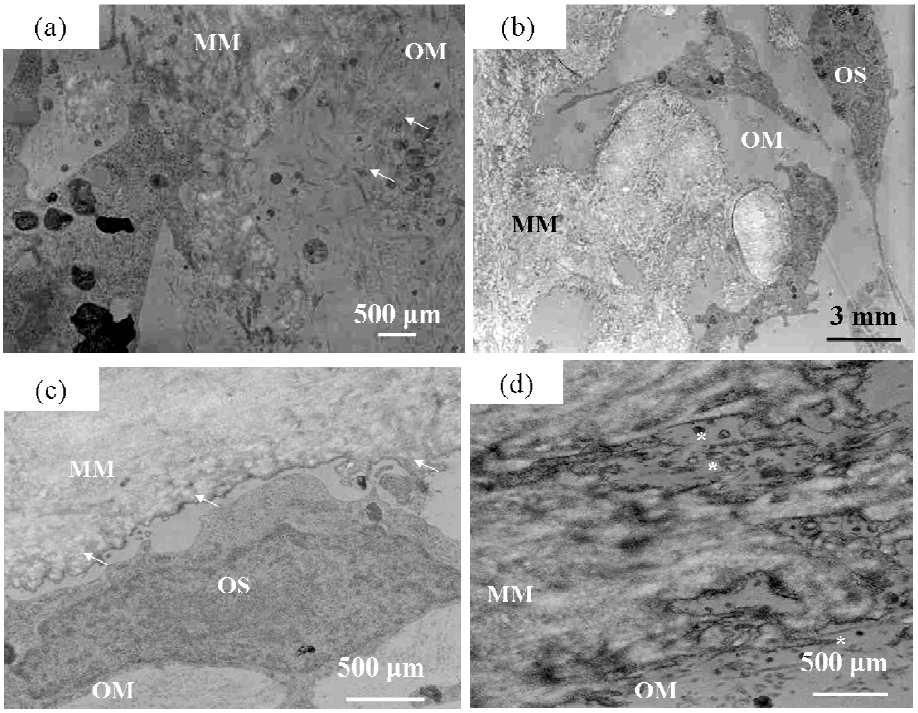


Figure IV.4 : Observations par microscopie électronique en transmission des cellules ostéoblastiques, cultivées en présence de poudre de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ après 11 jours de culture.

(a) Matrice ostéoïde (OM) composée de fibres de collagène (flèches) et matrice minéralisée (MM), **(b)** Vue plus générale de la grille : des ostéoblastes (OS) sont entourés de matrice extracellulaire ou ostéoïde (OM). Une matrice minéralisée (MM) est aussi visible, **(c)** Un ostéoblaste (OS) entouré d'une matrice ostéoïde (OM). Le front de minéralisation qui sépare OM de MM est indiqué par des flèches blanches, **(d)** Elargissement du front de minéralisation : des foyers de minéralisation au sein de OM sont visibles (*).

Les résultats apportés par cette première campagne d'analyse sont positifs : l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, dispersé dans un milieu de culture, ne semble pas affecter la différenciation ostéoblastique et la formation d'une matrice osseuse minéralisée. Les éléments alliés n'ont apparemment aucun effet cytotoxique immédiat (qui se traduirait par une mort cellulaire).

IV.1-3. Biocompatibilité à court terme : interactions matériaux/ostéoblastes

Si la partie précédente a mis en évidence l'absence d'effet délétère de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ sur les ostéoblastes en culture, l'utilisation de cet alliage dans le cadre des biomatériaux orthopédiques et dentaires nécessite l'étude des interactions matériaux/cellules développées directement à l'interface. Cette deuxième série d'expérimentations consiste donc à étudier le comportement des cellules ostéoblastiques cultivées directement sur le matériau $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

L'analyse *in vitro* de la biocompatibilité permet de suivre pas à pas le développement des ostéoblastes sur une période plus ou moins longue. Dans le cas des études très en amont d'une application, le processus d'ossification (ou ostéogénèse) est souvent découpé en trois étapes successives: **l'adhésion** qui regroupe les analyses entre 4 et 24 h, **la prolifération** qui s'étend en général jusqu'au 7ème jour de culture avec un maximum de mesures avant le 4ème jour et enfin **la différenciation-minéralisation** qui a lieu entre le 7ème et 21ème jour. Les deux premières étapes correspondent, pour une étude *in vitro*, à la biocompatibilité à court terme, alors que la dernière est souvent considérée comme une biocompatibilité à moyen voire long terme. Bien que 20 jours ne soient guère représentatifs des interactions *in vivo*, la culture *in vitro* est en fait un processus accéléré [10] qui permet de voir sur trois semaines des processus qui se déroulent en vérité sur plusieurs mois.

Nous avons donc mené notre étude en deux grandes parties :

- la première couvrant le problème d'interactions directes cellules/matériaux par le phénomène d'adhésion et de prolifération (ce paragraphe)
- la seconde abordant l'expression du phénotype osseux ou minéralisation (paragraphe suivant)

Pour chacune de ces étapes, l'objectif initial était de comparer le comportement des ostéoblastes en fonction de la microstructure de l'échantillon. Nous avons donc réalisé l'ensemble des expériences sur trois substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ différents : l'alliage-mère (AM) polycristallin, le ruban amorphe contenant des précipités β nanométriques (Am+β) et le ruban amorphe contenant des quasicristaux nanométriques en forte proportion (Am+QC). Des cellules sont aussi mises en culture sur deux substrats témoins : le titane pur (cpTi) en tant que matériau implantatoire et le Thermanox® utilisé en témoin positif pour s'assurer de la viabilité cellulaire par microscopie à contraste de phase.

IV.1-3.a. ***Observation de l'adhésion des cellules ostéoblastiques***

L'adhésion est un processus essentiel dans le cadre du développement cellulaire et de la réussite de l'implantation [11]. Cette étape détermine la suite du développement des cellules ostéoblastiques jusqu'à la formation de minéral osseux. Il y a deux types d'adhésion cellulaire : l'adhésion d'une cellule avec ses voisines (adhésion intercellulaire) et l'adhésion de la cellule avec la matrice extracellulaire (ECM) ou avec les protéines adsorbées à la surface du matériau [10,11]. Il est important de noter que la cellule n'entre jamais directement en contact avec la surface d'origine du matériau. Au moment de son adhésion, elle interagit avec une **surface modifiée par l'adsorption rapide et inévitable de molécules organiques** issues du milieu biologiques (Fig. IV.5-b). Dans le cas des cultures *in vitro*, ces bioéléments proviennent du sérum présent dans la composition du milieu nutritif de culture. Au cours de ce processus, les différents médiateurs impliqués sont constitués des récepteurs transmembranaires (protéines) connectés au cytosquelette de la cellule. L'un des mécanismes

primaires pour assurer une bonne adhésion entre la cellule et le matériau passe par le développement de contacts focaux ou plaques d'adhésion. La deuxième étape est l'étalement du cytosquelette à la surface de l'échantillon (Fig. IV.5-a).

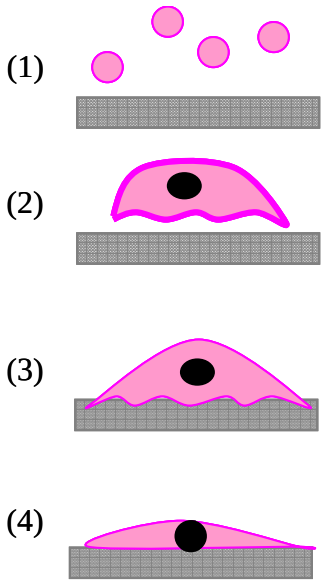


Figure IV.5-a : Etapes de l'adhésion cellulaire

(1) Adsorption, **(2)** Contact avec formation de micro-extensions cytoplasmiques et de points focaux, **(3)** Ancrage (liaisons récepteurs membranaires–protéines de surface), **(4)** Etalement avec réorganisation du cytosquelette.

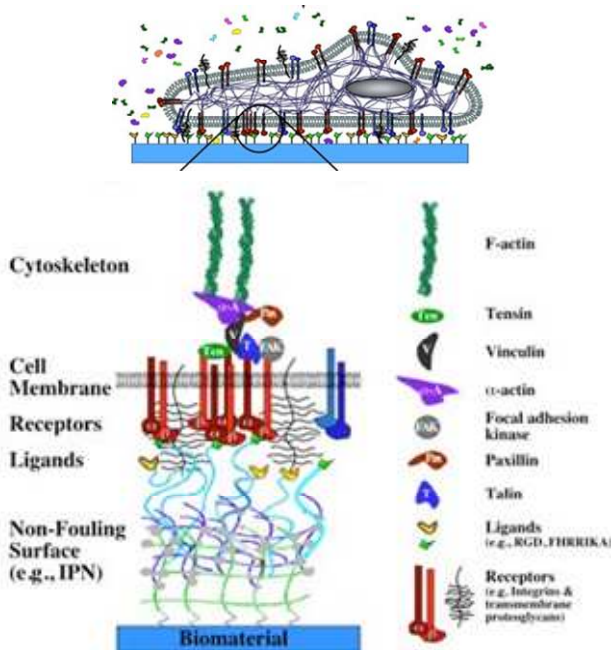


Figure IV.5-b : Mise en évidence des différents partenaires impliqués dans le processus d'adhésion cellulaire à la fois sur le matériau (protéines adsorbées) et à la surface de la membrane cytoplasmique.

Pour observer l'adhésion cellulaire, différentes méthodes sont à notre disposition, tant quantitatives que qualitatives. Deux techniques ont été utilisées : la microscopie électronique à balayage qui permet d'observer la morphologie des cellules à la surface d'un échantillon et le marquage immunologique afin de repérer la densité des points focaux (marquage de la vinculine) ainsi que la densité du réseau d'actine sur le cytosquelette. Aucune technique quantitative n'a été mise en œuvre dans le cadre de cette étude en raison de la difficulté de mise au point.

- **Caractérisation morphologique des substrats par profilométrie**

Avant de comparer l'adhésion des cellules ostéoblastiques sur les différents substrats, il apparaît nécessaire de rappeler l'importance de l'état de surface des échantillons. De nombreuses études ont été menées pour déterminer l'influence de la topographie du substrat sur le comportement de cellules [12-16]. Le relief peut se différencier à la fois par la taille des

stries (à l'échelle nanométrique ou micrométrique), mais aussi par leur fréquence (distance entre deux saillies). S'il est certain que la rugosité affecte le comportement cellulaire, l'effet dépend du type de cellules. Dans le cas des ostéoblastes, au-dessous de Ra = 1 µm, ce paramètre peut être négligé [17]. La préparation industrielle des implants implique le plus souvent un sablage de leur surface. La rugosité moyenne d'un implant cpTi commercial est en général comprise entre 0,08 et 1,30 µm [18].

Pour réaliser notre étude, nous avons choisi de polir nos substrats avec le même processus (polissage SiC 1000, § II.3-1.a), de telle sorte que leur aspect morphologique soit similaire. Toutes les surfaces métalliques ont été polies manuellement. Seule la référence Thermanox® est utilisée telle que fournie. Après cette préparation, la rugosité des substrats a été mesurée par profilométrie. Les mesures réalisées donnent accès à différents paramètres statistiques d'amplitude (Ra, Rt, Rq) et de profil (Rsk, Rku). Parmi ces nombreux critères, nous avons choisi d'en considérer deux : Ra, ligne moyenne du profil et Rt, distance entre le point maximum et le point minimum du profil. Le tableau VI.1 rassemble les valeurs mesurées :

Substrats	Thermanox®	cpTi	AM	Am+β	Am+QC
Ra (µm)	0,10 ± 0,03	1,33 ± 1,00	0,27 ± 0,14	0,93 ± 0,50	1,20 ± 0,84
Rt (µm)	1,02 ± 0,13	7,56 ± 5,00	1,73 ± 0,70	8,18 ± 3,60	7,33 ± 5,28

Tableau VI.1 : Valeurs de rugosité moyenne (Ra) et totale (Rt) pour les substrats utilisés en culture cellulaire.

Ces mesures mettent d'ores et déjà en avant des résultats assez disparates malgré un polissage identique des surfaces (sauf Thermanox®). Les rubans amorphes nanostructurés (Am+β, Am+QC) sont dans la même gamme de rugosité que le titane pur tandis que l'alliage mère apparaît plus lisse. Le Thermanox®, intégré dans l'étude simplement en tant que contrôle du bon déroulement de l'expérience (notamment pour les problèmes de contamination), est à part de toute comparaison. Sa surface est beaucoup plus lisse.

Les écarts-types, assez importants pour tous les substrats métalliques, tentent à ramener l'ensemble des échantillons au même point : **les surfaces sont plutôt rugueuses ce qui est favorable à l'adhésion des ostéoblastes** [12]. En effet, les nombreuses études, menées ces 20 dernières années sur l'influence de la topographie sur l'interaction os/implant, ont mis en évidence une corrélation positive entre le critère Ra et la force d'adhésion à l'interface. L'influence de la rugosité est apparue favorable dans la plupart des publications pour une rugosité moyenne comprise entre 0,5 et 8,5 µm (avec une linéarité parfaite pour 1<Ra<8,5 µm) ce qui correspond aux résultats obtenus [12]. **Les différences entre les substrats métalliques ne sont apparemment pas suffisantes pour avoir un quelconque effet sur la morphologie cellulaire** comme nous allons l'expliciter dans le paragraphe suivant.

- **Observation de l'adhésion par microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie des cellules à différentes étapes de leur développement. Le processus d'adhésion est essentiellement visible après 4 heures de culture cellulaire. La figure IV.6 présente les résultats sur les quatre substrats métalliques.

La morphologie cellulaire est en lien direct avec la synthèse de l'ADN [19]. La silhouette peut refléter le degré d'adhésion de la cellule au substrat car les composants des contacts focaux ont une influence directe sur les mécanismes de contraction cellulaire et affectent le cytosquelette, le comportement des cellules et leur forme. Après 4 h de culture, la plupart des cellules présentent une morphologie polygonale avec de multiples extensions filamenteuses sur l'ensemble des substrats. Certaines présentent encore un aspect étiré fibroblastique qui peut être lié au traitement précédant l'ensemencement (récupération des cellules par dissociation de la matrice collagénase) mais aussi à la profilométrie de la surface. Il apparait en effet que sur le titane pur (Fig. IV.6-d), où les stries de polissage sont bien orientées, les cellules suivent en partie cette orientation ce qui ne semble pas être le cas sur les autres substrats.

Sur l'ensemble des matériaux, **les cellules adhèrent** à la surface par le biais d'extensions cytoplasmiques fines (filopodes) ou plus larges (lamellipodes). Elles sont, dans certains cas, suffisamment plates pour que la morphologie du substrat sous-jacent soit visible (Fig. IV.6–a). Les ostéoblastes semblent presque intégrés dans le relief, observation synonyme d'une bonne adhésion sur le substrat. Seules les cellules adhérant à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanocristallisé β (Fig. IV.6-b) adoptent moins la topographie du substrat.

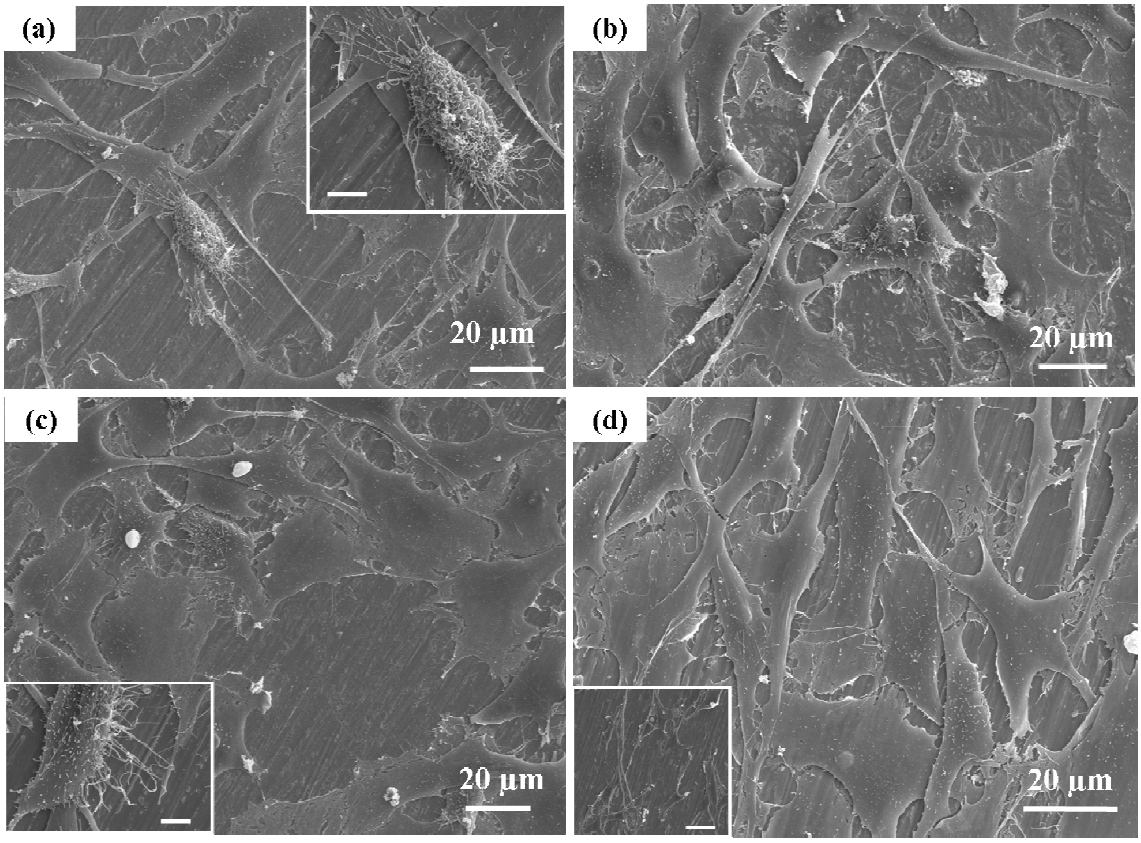


Figure IV.6 : Observations par microscopie électronique à balayage de l'adhésion des cellules ostéoblastiques cultivées à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi

(a) Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage-mère polycristallin. Dans l'encart, agrandissement d'une cellule en cours de synthèse d'ECM (Echelle = 5 µm), **(b)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+β, **(c)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+QC. Dans l'encart, agrandissement d'une cellule en cours de synthèse de l'ECM, la cellule adhère à la fois à la surface et à sa voisine (Echelle = 4 µm), **(d)** Cellules ostéoblastiques à la surface de CpTi. Dans l'encart, agrandissement d'une zone de faible densité cellulaire où les ostéoblastes semblent être orientés dans le sens des stries (Echelle = 20 µm).

Certaines cellules présentent des microvillosités sur leur surface dorsale. La forme polygonale des ostéoblastes nous permet d'écarter le phénomène d'apoptose cellulaire. Les structures dorsales dont la taille varie entre 100 et 500 nm, sont associées à la **synthèse de la matrice extracellulaire**, étape essentielle dans le développement ostéoblastique vers la minéralisation [20].

Les observations MEB mettent également en évidence un important **réseau de communication** entre les cellules. Ce dernier est aussi une preuve de la qualité de l'adhésion cellulaire : les ostéoblastes, bien qu'encore éparses à la surface, sont capables de s'organiser pour assurer l'échange d'ions et de molécules nécessaire à la formation d'un tissu.

Après 4 h, nous n'avons pas observé de différences significatives entre les substrats. La quantité de cellules à la surface semble du même ordre de grandeur entre les surfaces métalliques et le Thermanox®. Les ostéoblastes n'ont, dans l'ensemble, aucune orientation privilégiée et présentent une activité tout à fait normale.

- **Observation de l'adhésion par microscopie à fluorescence**

Les observations au MEB ont permis d'introduire la notion de contacts focaux. Ces plaques d'adhésion sont des régions discrètes de la membrane, intimement liées à la surface de l'échantillon, dont la largeur est approximativement 0,1-2 µm et la longueur 2-10 µm [21]. La distance séparant la membrane et le substrat dans cette région approche les 10-15 nm.

Beaucoup de protéines sont impliquées dans l'adhésion des ostéoblastes sur un biomatériau [23]. Ces molécules d'adhésion cellulaire se divisent en deux catégories : celles qui interviennent directement dans le contact cellule/substrats (CAM ou *cell adhesion molecule*), telles que les intégrines, les protéines de la matrice extracellulaire (fibronectine), et celles qui jouent un rôle dans l'adhésion intercellulaire (SAM ou *substrate adhesion molecule*). Les contacts focaux sont ainsi constitués d'un ensemble complexe de molécules liant le cytosquelette de la cellule avec son environnement, lui permettant ainsi de s'adapter à la surface de l'échantillon. Les composants essentiels des récepteurs transmembranaires sont les sous-unités α et β des intégrines. La partie intracellulaire des complexes d'adhésion (Fig. IV.7) inclut la taline, l'actine, la vinculine et la paxilline ainsi qu'une molécule favorisant le signal de transduction comme les FAK (Focal Adhesion Kinases).

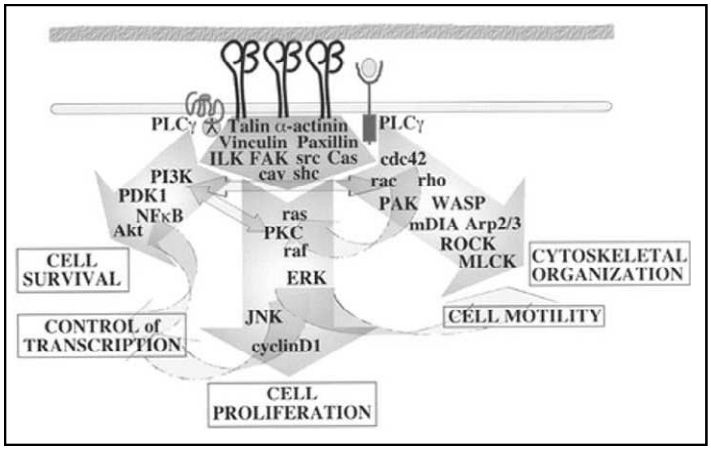


Figure IV.7 : Représentation des protéines de la membrane cellulaire impliquées dans l'adhésion cellulaire au travers des intégrines [22].

Les molécules d'adhésion jouent un rôle essentiel dans le signal de transduction qui régule la morphologie, la migration, l'expression des gènes, la prolifération et la différenciation. L'expression des CAM et SAM et la biologie des cellules ostéoblastiques sont deux éléments très liés. Ainsi, l'observation de molécules telles que la vinculine et l'actine

dans les études préliminaires d'adhésion peut être considérée comme un bon indicateur pour évaluer l'adhésion des ostéoblastes.

La vinculine est employée pour visualiser les contacts focaux. Cette protéine intervient dans leur formation, à la fois en créant des liaisons entre vinculine (jonctions intercellulaires) mais aussi en recrutant d'autres protéines pour former les plaques d'adhésion. Elle a une action sur la morphologie cellulaire et sa synthèse est corrélée avec l'étalement des cellules [24]. La figure IV.8 présente les résultats obtenus après 24h sur l'ensemble de nos substrats.

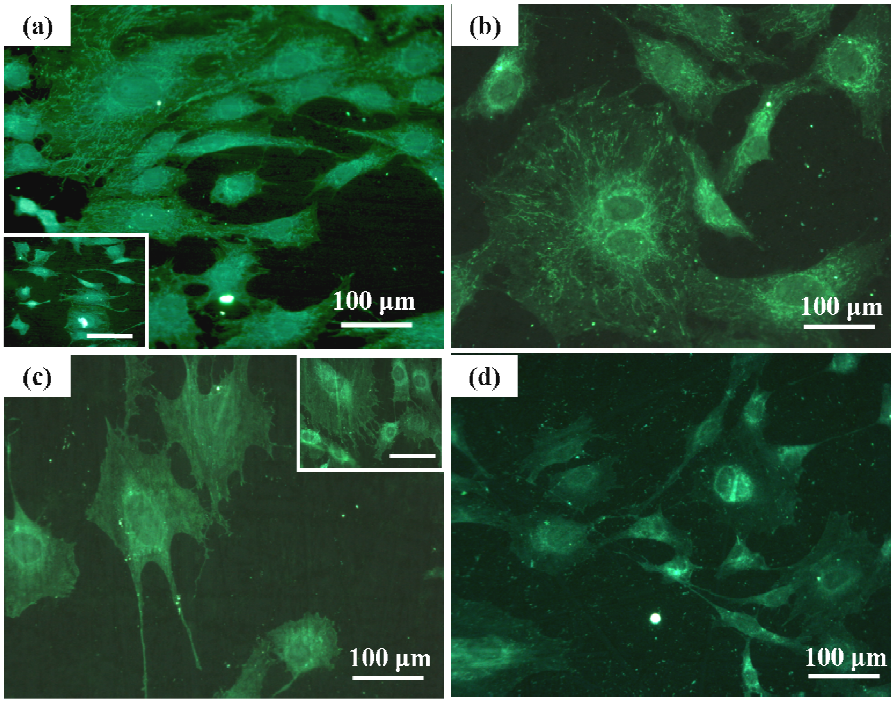


Figure IV.8 : Observations par microscopie à fluorescence de la vinculine immunomarquée après 24h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi

(a) Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage-mère polycristallin. Encart : échelle = 200 µm, **(b)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+β, **(c)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+QC. Encart : échelle = 200 µm, **(d)** Cellules ostéoblastiques à la surface de CpTi.

Les observations des contacts focaux par la vinculine peuvent être classées en trois catégories : diffuse, ponctuelle ou discrète. Dans le cas de nos substrats, c'est essentiellement la première de ces catégories qui est observée. La théorie générale s'accorde sur le fait que la vinculine, après 24 h, est distribuée tout le long de la membrane cellulaire quelle que soit l'orientation des ostéoblastes à la surface du matériau. Ainsi, même si ces derniers s'alignent généralement selon la topographie du substrat (stries) pour minimiser la distorsion du cytosquelette, l'expression de la protéine n'en est pas affectée [25]. Le fait d'observer de la vinculine sous forme diffuse signifie donc que **les ostéoblastes ont la possibilité d'adhérer sur le matériau**, ce qui rejoint les conclusions du MEB.

L'**actine**, molécule du cytosquelette qui joue un rôle de charpente, est impliquée à la fois dans les **contacts focaux** et dans les **contacts intercellulaires**. La figure IV.9 présente les résultats de l'immunomarquage de l'actine après 24 h de culture des ostéoblastes à la surface de trois substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et de cpTi.

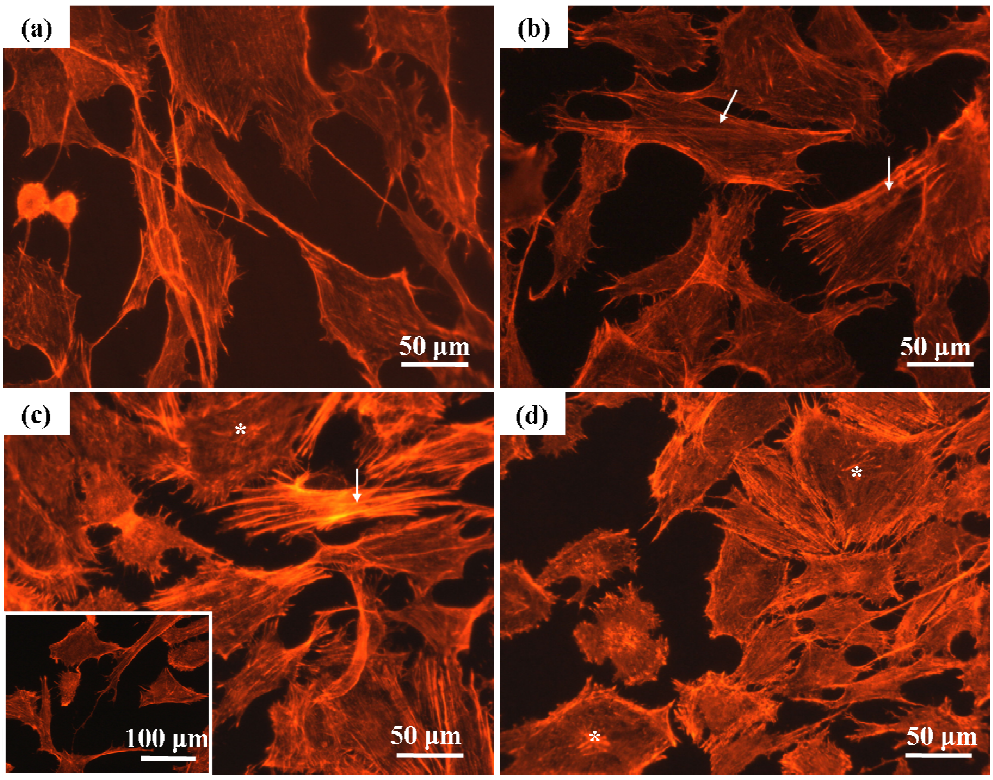


Figure IV.9 : Observations par microscopie à fluorescence de l'actine immunomarquée après 24h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi

(a) Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage-mère polycristallin, **(b)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+β, **(c)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+QC, **(d)** Cellules ostéoblastiques à la surface de CpTi.

Sur l'ensemble des substrats, la formation d'un réseau d'actine avec des contacts focaux bien distincts est observée. Après 24 h, nous pouvons distinguer plusieurs modes d'organisation de la protéine. Certaines cellules présentent des fibres parfaitement alignées, parallèles à l'axe principal de l'ostéoblaste et qui s'étendent jusqu'à la périphérie du cytoplasme (Fig. IV.9-b, flèches). Cette morphologie, correspondant au type III [25], est celle généralement observée après 24 h lorsque les ostéoblastes adhèrent complètement à la surface. Les observations mettent aussi en évidence une morphologie de type II [25] dans laquelle les fibres d'actine sont orientées de façon radiale autour du noyau de la cellule (Fig. IV.9-c, étoile). Cette organisation s'observe au cours du processus d'adhésion ostéoblastique et aboutit à une morphologie de type III. Dans l'ensemble, **les ostéoblastes sont donc bien étalés avec de nombreuses extensions qui partent de la membrane cytoplasmique**. Comme le cytosquelette d'actine est impliqué dans de nombreux phénomènes de la vie cellulaire (la mobilité, la forme de la cellule), la densité de la coloration est un point positif qui confirme les observations précédentes : l'adhésion des ostéoblastes à la surface des

échantillons $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ est de bonne qualité, aucune différence n'est remarquée avec le titane pur utilisé dans les implants, ni même avec le Thermanox® (non montré), référence positive en biologie.

A partir des observations réalisées au MEB et par microscopie à fluorescence, aucune différence de distributions des contacts focaux en fonction de la nature ou de la microstructure du substrat n'a pu être mise en évidence. La formation de nombreux contacts (vinculine) et d'un réseau de filaments dense (actine) est le signe d'une vitalité cellulaire et d'un lien évident entre la surface du matériau et les récepteurs cellulaires (via des molécules adsorbées sur le substrat) [26]. Cette première étape d'adhésion est réussie et laisse supposer la continuité du développement vers la prolifération. Néanmoins, le substrat, dans ses différences de nanostructures, ne semble pas influencer l'organisation des microtubules et des faisceaux de microfilaments.

IV.1-3.b. ***Mesure de la prolifération des cellules ostéoblastiques***

A la suite directe de l'adhésion, lorsque les cellules se sont suffisamment étalées, a lieu le processus de prolifération cellulaire. Ce dernier se déroule jusqu'à formation d'un tapis cellulaire confluent, atteignant son maximum en général après 72h de culture. La prolifération est observable par des mesures quantitatives tel que le comptage cellulaire ou les tests de viabilité (MTT, MTS) mais aussi de manière qualitative par observation de la densité de cellules à la surface d'un échantillon. Dans ce dernier cas, les méthodes habituellement utilisées sont les mêmes que celles mises en œuvre pour l'étude de l'adhésion : la microscopie électronique à balayage et l'immunomarquage. Les observations sont réalisées sur des durées de l'ordre de 24h et 48h et donnent une idée de la capacité des cellules à proliférer.

La figure IV.10 résume les observations réalisées au MEB après 24 h de culture. La surface des échantillons, quelle que soit leur structure, est totalement recouverte. La densité de cellules a beaucoup augmenté. Au centre du tapis, les ostéoblastes sont confluents et il devient difficile d'identifier les limites des cytoplasmes (Fig. IV.10-b). La prolifération n'est certes pas encore terminée mais comme la densité de cellules est élevée, leur morphologie a évolué : d'une forme polygonale, les ostéoblastes semblent désormais plus allongés. Dans les zones les plus denses, plusieurs couches semblent même s'être formées (Fig. IV.10-d).

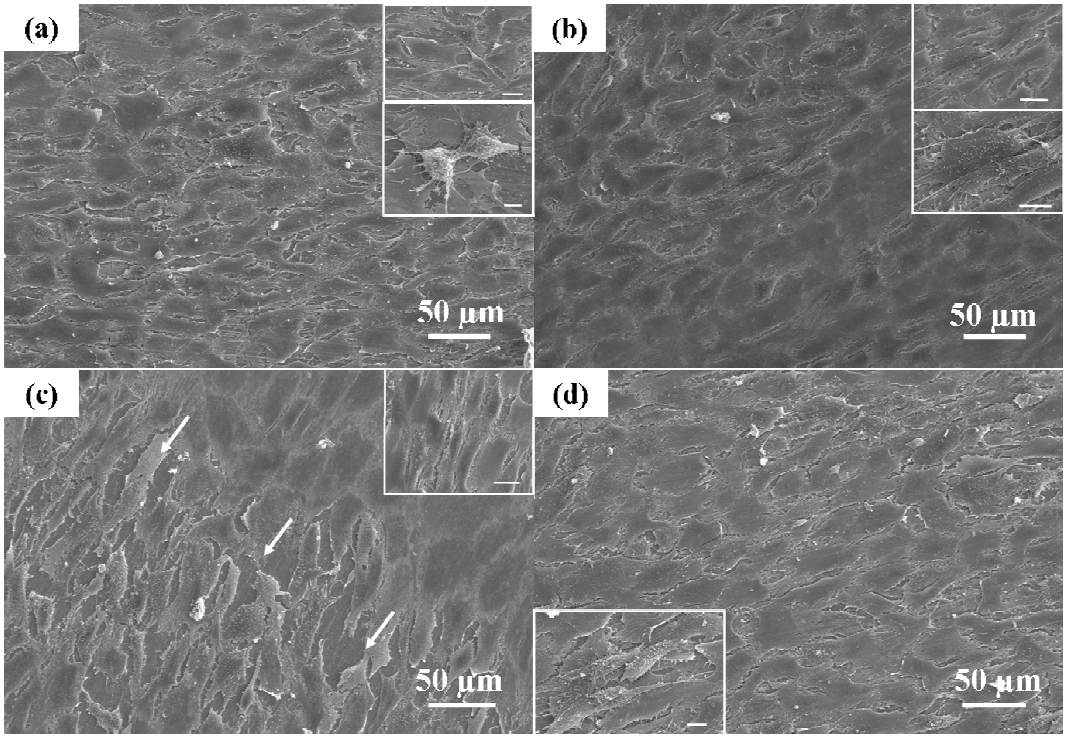


Figure IV.10 : Observations par microscopie électronique à balayage des cellules ostéoblastiques après 24h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi.

(a) Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage-mère polycristallin. Encart : haut=réseau de cellules avec le substrat visible en dessous (Echelle = 20 µm) ; bas=division cellulaire ou mitose : les deux cellules filles ne sont retenues que par la zone centrale (Echelle = 5 µm), **(b)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+β. Encart : haut=réseau de cellules sur plusieurs couches qui présentent encore une bonne activité de synthèse (Echelle = 20 µm) ; bas=agrandissement de la même zone (Echelle = 10 µm), **(c)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+QC. Les flèches indiquent le front de prolifération des cellules. Dans l'encart, agrandissement de la zone de prolifération du tapis avec des cellules étirées et actives (Echelle = 20 µm), **(d)** Cellules ostéoblastiques à la surface de CpTi. Dans l'encart, agrandissement d'une zone où les ostéoblastes semblent très actifs et sur plusieurs couches (Echelle = 10 µm).

Sur les cellules situées aux limites du tapis confluent, il est encore possible de voir un nombre important de microvillosités dorsales ainsi qu'un réseau d'interconnections très développé : l'activité de synthèse y est encore très intense (Fig. IV.10-c). Nous avons pu notamment observer des images de mitose cellulaire sur plusieurs substrats (Fig. IV.10-a), synonyme d'une prolifération effective. Certaines cellules périphériques sont remarquables par leur morphologie polarisée avec une distinction claire entre l'arrière et l'avant du cytoplasme (Fig. IV.10-c). La présence de telles morphologies cellulaires est très positive pour la biocompatibilité du substrat. En effet, un ostéoblaste orienté est un ostéoblaste en mouvement, phénomène crucial pour la colonisation de la surface. Une cellule en migration doit acquérir une asymétrie spatiale qui lui permet d'engendrer les forces intracellulaires nécessaires au mouvement. Cela se traduit, en premier lieu, par la formation d'extensions cytoplasmiques (lamellipodes, filopodes) en avant de la cellule [27] avant que l'arrière ne se

détache. Néanmoins, un tel processus implique un contact cellule/substrat suffisant pour engendrer des interactions positives au niveau de la membrane, assurant le développement ostéoblastique (signal de transduction), mais suffisamment faible pour que la cellule puisse se mouvoir à la surface du matériau. Nos observations microscopiques confortent l'idée d'un bon équilibre des interactions ostéoblastes/matériaux à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

La prolifération continue après 48 h de culture : sur tous les substrats : la zone de confluence est plus large (micrographies non montrées).

Le marquage immunologique du réseau d'actine confirme les observations au MEB. Après 48 h de culture, la densité des filaments d'actine est importante. Les cellules ont toutes cette fois une morphologie de type III avec un alignement des fibres d'actine parallèlement à l'axe principal des cellules. La vinculine est observée sur l'ensemble de la membrane cytoplasmique (annexe A.2). Mais les cellules ne présentent aucune orientation particulière quel que soit le substrat considéré.

D'un point de vue qualitatif, la prolifération a bien lieu à la surface des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Ces observations confirment celles faites à 4 h : la formation de contact cellule/substrat et d'un réseau de communication intercellulaire au cours l'adhésion crée un **environnement favorable au développement des ostéoblastes** ce qui se traduit tout d'abord par une activité de synthèse (essentiellement les protéines de l'ECM) et de prolifération (avec multiplication de l'ADN et mitose). Un test de viabilité cellulaire, basé sur l'activité mitochondriale (MTT), est en cours pour quantifier les cellules actives à la surface des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

IV.1-4. Expression du phénotype osseux à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$

Pour des temps de contact courts, les ostéoblastes ont un développement normal à la surface des échantillons $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Le processus d'adhésion (interaction et étalement) est indifférencié sur les trois microstructures (polycristalline, amorphe + nano β, amorphe + nanoquasicristaux) ainsi que sur cpTi. Dans le cadre de l'implantation orthopédique, il est nécessaire de s'assurer que les cellules primaires peuvent se différencier et exprimer les protéines de minéralisation (ALP, ostéopontine, ostéocalcine). Au cours de ces études préliminaires sur l'interaction entre différentes microstructures de composition $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et les cellules ostéoblastiques, nous nous limiterons à l'expression de la phosphatase alcaline (ALP).

La phosphatase alcaline est une protéine sécrétée par les cellules ostéoblastiques au moment de leur différenciation, juste avant la minéralisation. Ainsi, son dosage est souvent

utilisé comme un marqueur biochimique pour déterminer l'expression du phénotype des ostéoblastes et est considéré comme un important facteur pour déterminer la minéralisation osseuse.

Le dosage de l'ALP s'accompagne toujours de celui des protéines totales. Les figures IV.11 et IV.12 présentent les résultats du dosage des protéines et de l'ALP, obtenus lors de la culture de cellules ostéoblastiques à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ polycristallisé (alliage-mère), amorphe nanocristallisé beta, amorphe nanoquasicristallisé, ainsi que sur les deux références cpTi et Thermanox®.

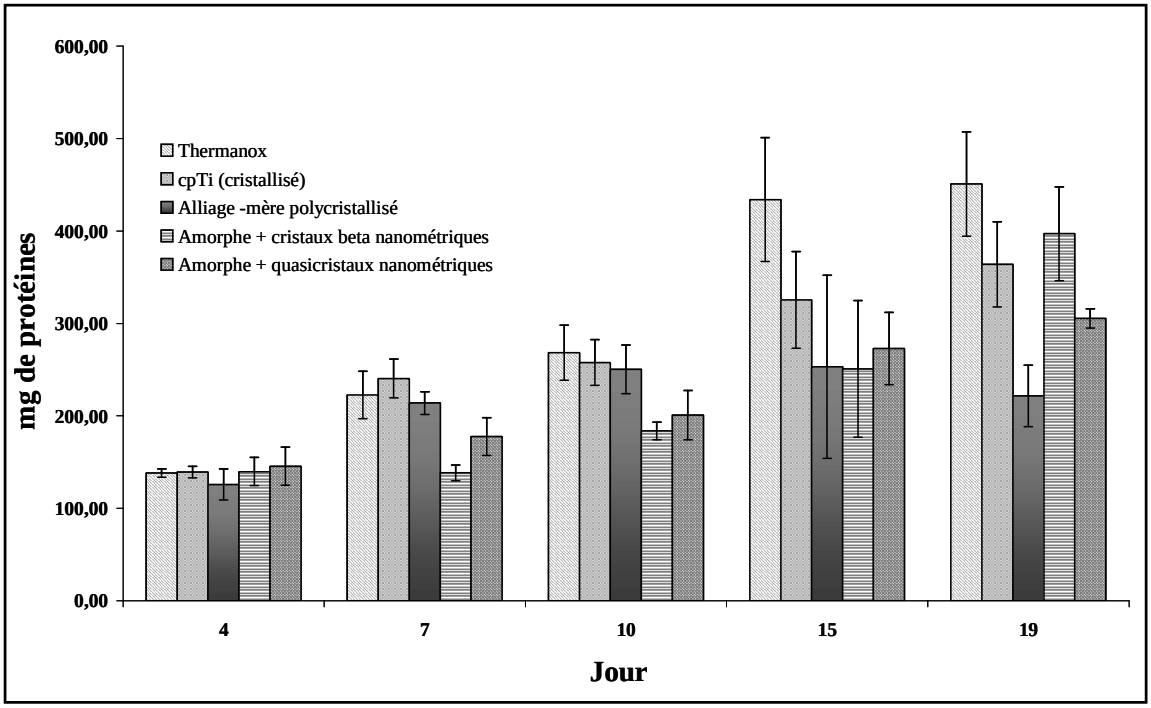


Figure IV.11 : Dosage des protéines totales présentes dans le milieu cellulaire après plusieurs jours de culture en présence des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, cpTi et Thermanox®. *Pour chaque substrat, la moyenne et l'écart type sont calculés à partir d'un triplicata des trois puits correspondant au temps t.*

Concernant le dosage de protéines totales, quel que soit l'échantillon, la quantité de macromolécules augmente au fur et à mesure de la culture. Néanmoins, ces mesures comparatives doivent être prises avec beaucoup de précautions car elles dépendent en partie de la densité de cellules présentes à la surface des échantillons considérés. Leur lecture doit donc s'accompagner d'une évaluation de la prolifération.

Après 4 jours de culture, la concentration en protéines est similaire sur l'ensemble des échantillons. Les ostéoblastes sont encore en phase de prolifération ce qui peut expliquer l'absence de différence entre les différents substrats. Entre J7 et J10, la quantité de protéines dosée sur cpTi et l'alliage-mère polycristallin est similaire à celle du contrôle et quasiment le double de celle à J4. Le dosage des protéines sur les rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ nanostructurés (Am+β, Am+QC) donne des résultats plus faibles. La différence entre les deux groupes peut avoir deux origines : soit les cellules cultivées sur les alliages amorphes nanostructurés ont

une activité synthétique moindre, soit le tapis cellulaire est moins dense sur ces surfaces. Le passage à J15 se traduit par une augmentation des protéines sur l'ensemble des substrats, les matériaux métalliques restant en dessous du contrôle. A la fin de la culture (J19), la quantité de protéines sur cpTi, l'alliage mère et le contrôle semblent stagner alors qu'elle augmente encore pour les deux autres échantillons. Il est possible d'émettre l'hypothèse d'un retard de développement cellulaire sur les alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ nanostructurés par rapport aux autres surfaces.

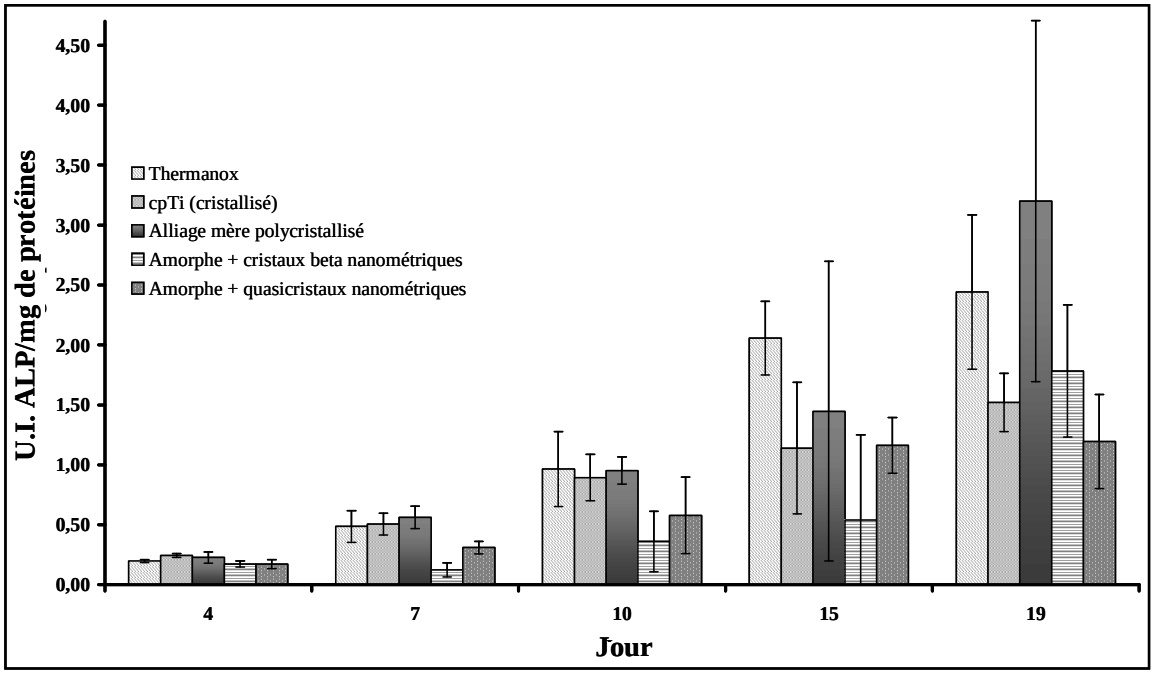


Figure IV.12 : Dosage de la phosphatase alcaline rapportée à la quantité de protéines totales présentes dans le milieu cellulaire après plusieurs jours de culture en présence des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, cpTi et Thermanox®. *Pour chaque substrat, la moyenne et l'écart type sont calculés à partir d'un triplicata des trois puits correspondant au temps t.*

Après 4 jours de culture *in vitro*, le niveau d'ALP est similaire pour tous les substrats. Aux jours 7 et 10, alors que l'ALP reste faible sur les rubans amorphes nanostructurés (β ou QC), la protéine s'avère en plus fortes proportions sur les substrats références Thermanox® et cpTi, ainsi que sur l'alliage-mère. La production d'ALP a la même cinétique sur ces trois substrats. A J19, les écarts entre substrats sont plus marqués : l'alliage-mère et le Thermanox® ont les niveaux d'ALP les plus élevés. Le cpTi, actuellement utilisé dans le domaine biomédical, donne des résultats très semblables à ceux de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanocristallisé β. $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe quasicristallisé donne le plus bas niveau d'ALP.

Ces résultats soulignent l'augmentation progressive de l'ALP dans le milieu, qui semble s'accélérer dans la deuxième période de culture. Dans la littérature, il a souvent été fait mention d'un pic d'ALP obtenu vers J15 puis d'une diminution progressive de la concentration en protéines dans le milieu, liée à la maturation des ostéoblastes et à la minéralisation osseuse. Cette diminution n'est pas observée dans le cas présent. Une étude

préalablement menée uniquement sur le ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanocristallisé β l'avait pourtant mise en avant entre J15 et J19 pour le substrat métallique ainsi que pour le contrôle. Cette différence est sans doute liée à un délai dans le processus de minéralisation, un ensemencement légèrement moins élevé dans le cas présent pouvant en être la cause. Néanmoins, nous pouvons conclure positivement concernant l'expression du phénotype osseux en présence de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

Concernant le rôle joué par la microstructure, il semble que les alliages amorphes nanostructurés soient moins favorables à la différenciation cellulaire, ou du moins la ralentissent. L'ALP y est certes produite mais sa concentration reste plus faible. De même, la quantité de protéines dans le milieu de culture en présence des alliages nanostructurés augmente moins vite que dans les autres milieux. Ce phénomène est difficile à expliquer à ce niveau d'analyse, d'une part parce que l'adhésion semble ne présenter aucune différence entre ces substrats et les autres, d'autre part parce que la production d'ALP est un processus complexe, sensible aux propriétés de surface et faisant intervenir de nombreux facteurs de croissance que nous n'avons pas étudiés.

Résumé :

Cette première partie nous a permis d'analyser **le comportement de cellules osseuses au contact de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$**. Trois des microstructures élaborées et décrites dans la première partie ont été utilisées : l'alliage-mère polycristallin, le ruban amorphe nanocristallin et le ruban amorphe nanoquasicristallin. Les résultats obtenus suite à la culture d'ostéoblastes, à distance ou à la surface de ces substrats, ont mis en évidence **l'absence de cytotoxicité** de l'alliage :

- la **morphologie cellulaire polygonale** témoigne de la qualité de l'adhésion des cellules sur les échantillons, processus assuré par la formation de filopodes et lamellipodes.

- la **prolifération cellulaire** conduit à la formation d'un tapis confluent dès le 3ème jour de culture ainsi que d'un réseau de communication important.

- l'**activité de synthèse**, visible sur la membrane des ostéoblastes par le développement de villosités dorsales, est confirmée par le dosage des protéines totales et de l'ALP.

D'un point de vue qualitatif, **aucune différence n'apparaît dans le développement ostéoblastique à la surface des trois microstructures de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$**, du Thermanox® et de cpTi. D'un point de vue quantitatif, le dosage des protéines suggère une plus faible activité synthétique sur l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ par rapport aux deux substrats témoins. Si $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ semble être biocompatible, voire cytocompatible, à court et moyen terme, une mesure quantitative de la prolifération et le dosage de nouveaux marqueurs (précoces et tardifs) de la différenciation est encore nécessaire pour pouvoir conclure sur son influence réelle dans l'ostéoformation. L'élaboration de matériaux fonctionnalisées en surface par dépôt plasma ou trempe laser sera très prochainement un atout pour élargir l'étude à des substrats plus réels.

IV. 2 Caractérisation physico-chimique de la surface des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$

La réelle interface entre le matériau et les cellules est sa surface. Celle-ci joue un rôle essentielle dans les interactions physico-chimiques que les ostéoblastes vont créer avec l'implant. La surface est une fine zone qu'il est donc nécessaire de caractériser tant d'un point de vue physique (topographie, énergie) que chimique (composition de la couche d'oxyde, réactivité vis-à-vis de molécules d'intérêt biologique). Au cours de notre étude, nous n'avons pu caractériser l'ensemble des substrats élaborés. Nous nous sommes concentrés sur ceux impliqués dans les tests de biocompatibilité afin de mieux interpréter les résultats présentés précédemment. A ceux-ci, nous avons choisi d'ajouter deux autres substrats : la plaque quasicristalline $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ élaborée par t*win-roll casting* et une troisième référence, le zirconium pur (Zr) en plus de cpTi et du Thermanox®.

Les propriétés physico-chimiques mises en jeu dans la réactivité surfacique d'un alliage vis-à-vis de cellules sont nombreuses et le plus souvent couplées [17,28]. Parmi tous les paramètres qu'il est possible d'utiliser pour décrire une surface, nous avons choisi de développer l'énergie de surface et l'oxydation, deux facteurs essentiels dans l'attachement cellulaire. Une étude concernant la réactivité de la surface vis-à-vis de la fibronectine, protéine de la matrice extracellulaire, a aussi été entreprise. Les premiers résultats seront présentés en dernière partie de ce chapitre.

IV.2-1. Caractérisation physique de la surface

Les cellules sont sensibles à deux paramètres physiques de la surface : sa topographie, puisque, comme nous l'avons déjà mentionné, la morphologie cellulaire est en partie liée au relief du substrat, et son énergie de surface qui intervient dans le type d'interactions que peuvent développer les molécules d'intérêt biologique (ions, protéines des fluides biologiques ou protéines du cytoplasme) avec le matériau. Cette première partie s'attache essentiellement à l'étude de ce second paramètre.

IV.2-1.a. ***Rappel sur la profilométrie des substrats***

L'analyse profilométrique des substrats considérés pour la biocompatibilité a déjà été présentée dans la partie IV.1-1. Le tableau ci-dessous (Tableau IV.2) reprend ces données en

leur ajoutant celles relatives aux deux nouveaux substrats analysés : Zr et la plaque $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

Substrat	Thermanox	cpTi	**Zr**	AM	Am+β	Am+QC	**plaque**
Ra (µm)	0,10 ± 0,03	1,33 ± 1,00	0,34 ± 0,11	0,27 ± 0,14	0,93 ± 0,50	1,20 ± 0,84	0,79 ± 0,04
Rt (µm)	1,02 ± 0,13	7,56 ± 5,00	2,72 ± 0,54	1,73 ± 0,70	8,18 ± 3,60	7,33 ± 5,28	1,78 ± 0,63

Tableau IV.2 : Valeurs de rugosité moyenne (Ra) et totale (Rt) pour les substrats analysés.

Comme nous l'avons déjà souligné dans le paragraphe IV-1.2-a, les résultats sont assez étalés pour le cas des substrats utilisés dans les tests de biocompatibilité. Les deux nouveaux éléments (Zr, plaque) sont dans la même gamme de rugosité que les alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

Pour tous les échantillons sauf cpTi et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC, les valeurs moyennes (Ra) calculées sont inférieures à 1 µm. Pour ces deux éléments, la rugosité reste néanmoins très proche de cette limite en dessous de laquelle nous pouvons considérer que l'état de surface influence peu les propriétés physico-chimiques.

IV.2-1.b. ***Mesure de la mouillabilité***

La mouillabilité est une donnée physique qui reflète le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Elle caractérise la facilité avec laquelle une goutte d'eau s'étale sur un solide. La mesure par la technique de l'angle de contact est assez délicate : la surface est une zone très réactive et, dès son contact avec l'air, des molécules atmosphériques peuvent s'y adsorber et considérablement modifier la nature de la surface et donc la valeur de son énergie. Néanmoins, deux éléments sont aussi à considérer : d'abord tout implant est voué à une utilisation transitant par le milieu atmosphérique ; travailler sous vide est loin de la réalité pratique. Ensuite, bien que cette mesure soit souvent sujet à contestation (effet possible de la contamination de surface), elle nous est apparue intéressante, non pas en tant que donnée exacte, mais en tant que donnée comparative des substrats.

La figure IV.13 présente les valeurs obtenues pour les mesures de mouillabilité sur les différents substrats considérés, tous polis de façon identique (papier SiC 1000 = 18 µm). Les droites horizontales (à 50° et 65°) délimitent l'intervalle de mouillabilité pour lequel l'adhésion cellulaire à la surface d'un matériau est maximale [11,29].

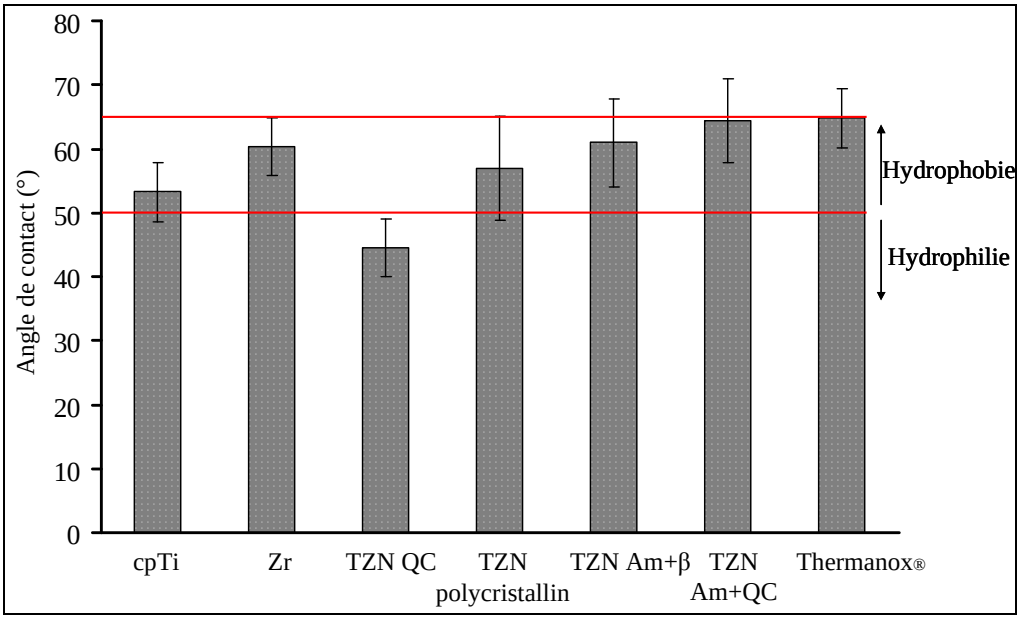


Figure IV.13 : Angle de contact obtenu avec l'eau distillée sur chaque substrat juste après le dépôt de la goutte. (TZN = $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, Am = amorphe, QC = quasicristallin)

La théorie de la mouillabilité pose deux limites extrêmes : la mouillabilité totale admise pour un angle nul et la non-mouillabilité pour un angle de 180°. Cette dernière valeur est théorique puisque 163° est l'angle maximal relevé dans le cas du polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Teflon®), polymère le plus hydrophobe reconnu et actuellement utilisé en tant que revêtement anti-adhésif [30,31]. Une troisième limite à 65° a été instaurée pour distinguer le caractère hydrophile pur d'un matériau ($\theta<65°$) et une tendance à l'hydrophobie ($\theta>65°$) [31,32]. Il est cependant important de ne pas confondre la tendance d'un matériau à être moins hydrophile avec l'hydrophobie "pure", admise pour un angle égal ou supérieur à 90°.

A partir de ces rappels, il apparaît clairement qu'hormis le zirconium, l'ensemble des substrats a une mouillabilité moyenne en accord avec une bonne adhésion cellulaire. Les angles obtenus pour les métaux purs sont en accord avec la littérature : Young *et al.* [33] ont en effet montré que, pour une rugosité moyenne (Ra) comprise entre 0,3 et 3 µm, l'angle de contact de l'eau avec cpTi varie entre 45° et 75°, de même le zirconium pur est reconnu pour être moins hydrophile que le titane [34,35]. Les substrats de composition globale $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ont une mouillabilité qui varie peu d'une microstructure à l'autre. Néanmoins, nous pouvons remarquer que les alliages amorphes nanostructurés semblent moins hydrophiles que l'alliage-mère polycristallin ou la plaque quasicristalline.

Les résultats de l'alliage sont médians entre les deux métaux purs. En faisant abstraction de la rugosité de chaque surface, ce comportement peut s'expliquer en considérant la composition de l'alliage presque équiatomique entre Ti et Zr. La chimie de surface, que nous étudierons par la suite, semble donc jouer un rôle prépondérant dans la mouillabilité.

Les légères différences de comportement au sein du groupe $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ sont difficiles à interpréter à partir de la microstructure initiale du matériau. Le caractère plus hydrophile de la plaque quasicristalline est étonnant au regard de la littérature sur la mouillabilité de telles structures apériodiques. Les études menées depuis une dizaine d'années sur les propriétés physico-chimiques de surface de quasicristaux base Al ont mis en avant le caractère hydrophobe de ces structures, avec des angles de contact élevés, bien supérieurs à ceux obtenus pour les matériaux cristallisés de même composition [36-38]. Dubois *et al.* ont expliqué ces résultats par le biais des propriétés électroniques particulières des quasicristaux, exprimées au travers de la couche d'oxyde [39]. La théorie de forces images a ainsi été introduite pour analyser de nombreux phénomènes à la surface des quasicristaux [39,40]. L'angle moyen obtenu pour un polissage fin de la plaque quasicristalline (56,9° ± 8,2°) ne correspond pas à cette théorie. La première hypothèse qu'il est possible d'avancer est liée à la composition du QC. En effet, toutes les études de mouillabilité ont été menées sur des systèmes base Al en raison de la facilité d'obtention de QC stables. La faible réactivité des surfaces QC dans ces alliages a été interprétée en terme de pseudo-gap au niveau de Fermi [41]. Est-ce la même chose pour les systèmes Ti-Zr-Ni ? Hennig *et al.* ont montré dans une récente étude que ce ternaire présente lui aussi une faible densité électronique au niveau de Fermi [42]. La réactivité en terme électronique devrait donc être similaire pour les deux matériaux. L'autre hypothèse est liée au protocole : les mesures de mouillabilité sur des QC base Al ont-elles été réalisées dans l'atmosphère, sous vide, après nettoyage… ? Les angles de contact publiés ont été mesurés certes sur des surfaces oxydées, mais le plus souvent recuites. Cette étape, qui n'a pas été réalisées dans notre cas, aurait permis d'éliminer une grande partie des espèces adsorbées, notamment les espèces carbonées et donc de mesurer l'interaction directe entre l'eau distillée et l'oxyde de surface sans couche intermédiaire. Dans le cas de nos mesures, nous avons pris soin de laver les surfaces dans différents bains sous ultrasons puis de les sécher sous flux d'air comprimé. Il nous est impossible d'éviter une contamination par des espèces carbonées lors du passage dans l'atmosphère juste avant la mesure. Les résultats apportent toutefois une information sur la surface réellement introduite dans le milieu biologique.

Nos résultats nous permettent de conclure dans un premier temps que les substrats utilisés lors des cultures cellulaires (cpTi, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ polycristallisé, ruban Am+β et ruban Am+QC) ont une mouillabilité similaire à celle du Thermanox® qui est la référence en terme de culture cellulaire. **Les valeurs d'angle de contact sont optimales pour avoir une bonne adhésion et une bonne prolifération des cellules, les cellules se développant mieux sur des surfaces de mouillabilité moyenne [17,29]**.

IV.2-1.c. ***Comparaison des énergies de surface des différents substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$***

Pour déterminer l'énergie de surface des différents échantillons ainsi que leurs composantes polaires et dispersives, il est nécessaire de réaliser la mesure de mouillabilité avec plusieurs solvants. Le tableau IV.3 donne les valeurs moyennes des angles de contact obtenus avec l'eau, le diiodométhane et le formamide sur les différentes surfaces.

Angle (degré)	Thermanox ®	cpTi	Zr	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$			
				Polycristal	Am+β	Am+QC	QC
Eau	64,8 ± 4,7	53,3 ± 4,6	60,4 ± 4,5	56,9 ± 8,2	60,9 ± 6,8	64,5 ± 6,5	44,6 ± 4,5
Diiodométhane	38,4 ± 3,7	28,2 ± 2,8	37,0 ± 3,7	29,13 ± 4,1	36,8 ± 2,6	36,53 ± 3,8	31,8 ± 4,9
Formamide	46,8 ± 2,9	30,9 ± 3,2	52,2 ± 4,6	35,4 ± 4,9	64,3 ± 3,4	55,6 ± 5,5	37,8 ± 2,9

Tableau IV.3 : Angles de contact des différents solvants sur les échantillons de référence (Thermanox®, cpTi, Zr) et sur les $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ de microstructures différentes (Am = amorphe, QC = quasicristal).

Ces données font apparaître des valeurs d'angle sur Zr plus élevées que sur cpTi, quel que soit le liquide. Au sein du groupe $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, les différences sont plus marquées avec l'eau et le formamide, solvants polaires, qu'avec le diiodométhane, solvant apolaire, ce qui signifie que les surfaces ont une composante dispersive du même ordre de grandeur. Les deux substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphes nanostructurés (Am + β et Am + QC) donnent des valeurs identiques pour les trois solvants.

A partir de ces valeurs, obtenues par des mesures d'angles de contact sur les échantillons polis SiC 1000, et des modèles mathématiques d'Owens-Wendt (OW) et de Van Oss (VO) (§ II.3-3.c), il est possible de déterminer les composantes dispersives (σ_s^d ou γ^{LW}) et polaires (σ_s^p), ainsi que les caractéristiques acido-basiques (γ^{ab}, γ^+, γ^-), dites de Lewis. Le tableau récapitulatif des valeurs est représenté dans l'annexe A.4.

La figure IV.14 résume les résultats obtenus par la méthode OW. Deux groupes sont clairement visibles pour l'énergie libre de surface, comme pour les composantes polaires et dispersives. D'une part, il est possible de regrouper cpTi, la plaque $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ quasicristalline (TZN QC) et l'alliage mère (TZN polycristallin), d'autre part Zr, la référence Thermanox® et les rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphes nanostructurés (TZN Am + β, TZN Am + QC). L'énergie de surface reste néanmoins du même ordre de grandeur pour tous les échantillons (entre 44,10 ± 2,60 $mJ.m^{-2}$ et 56,63 ± 1,80 $mJ.m^{-2}$). Les petites différences sont essentiellement liées à la composante polaire pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ QC et à la composante dispersive pour cpTi et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ polycristallin.

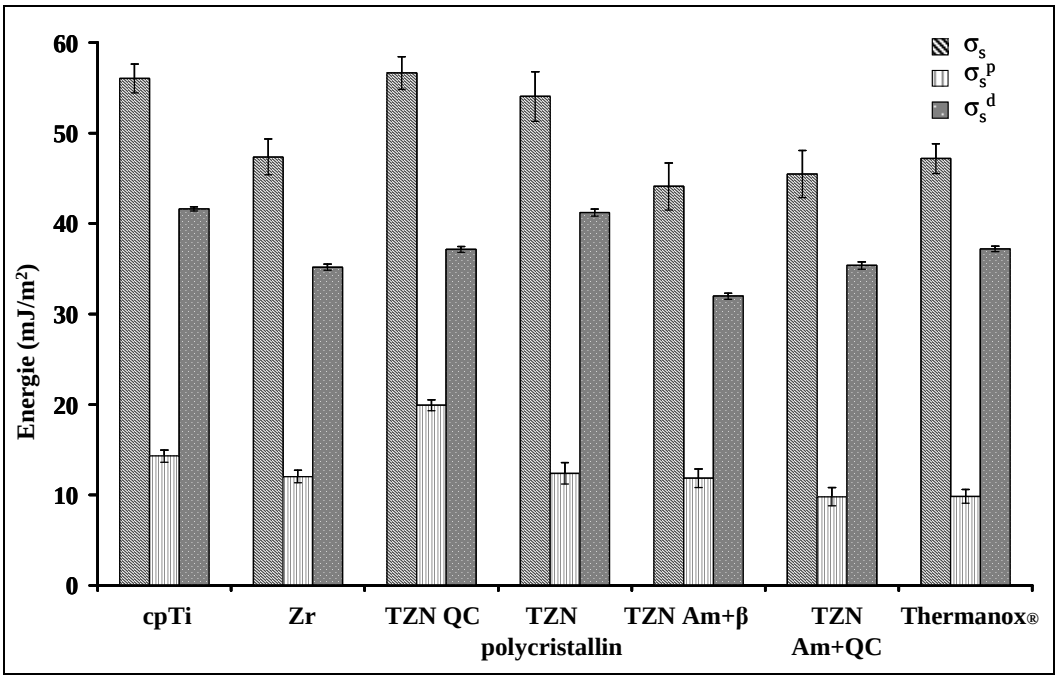


Figure IV.14 : Energie libre de surface σ_s et composantes polaire σ_s^p et dispersive σ_s^d de chaque substrat calculées par la méthode d'Owens-Wendt. (TZN = $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, Am = amorphe, QC = quasicristallin)

La méthode VO (Fig. IV.15-a) donne des résultats similaires. De par leurs énergies de surface, les substrats peuvent aussi se répartir en deux groupes : d'un côté cpTi, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ QC, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ polycristallin et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+β dont les énergies sont légèrement plus élevées que Zr, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC et le Thermanox®. Seul le ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + β donne des plus grandes différences de valeurs d'énergie de surface selon la méthode de calcul.

La composante dispersive (γ^{LW}) est quasiment la même pour tous les échantillons, comprise entre 41,03 ± 1,69 $mJ.m^{-2}$ pour Zr et 44,49 ± 1,63 $mJ.m^{-2}$ pour le substrat $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ polycristallisé (Fig. IV.15-a). Cette caractéristique de surface traduit les interactions à longue distance de type dipôle-dipôle (Keesom), dipôle-dipôle induit (Debye) ou dipôle fluctuant-dipôle induit (London). La **composante dispersive** est essentiellement liée à la **nature chimique des liaisons**. La similitude de σ_s^d (ou γ^{LW}) entre les différents substrats n'a donc rien d'étonnant puisque tous les substrats métalliques sont recouverts d'une couche d'oxyde qui implique des liaisons iono-covalentes. On remarque toutefois que les résultats de la composante dispersive sont différents selon les méthodes utilisées : la méthode VO donne des résultats légèrement plus élevés, ce qui a déjà été remarqué lors d'autres études [17].

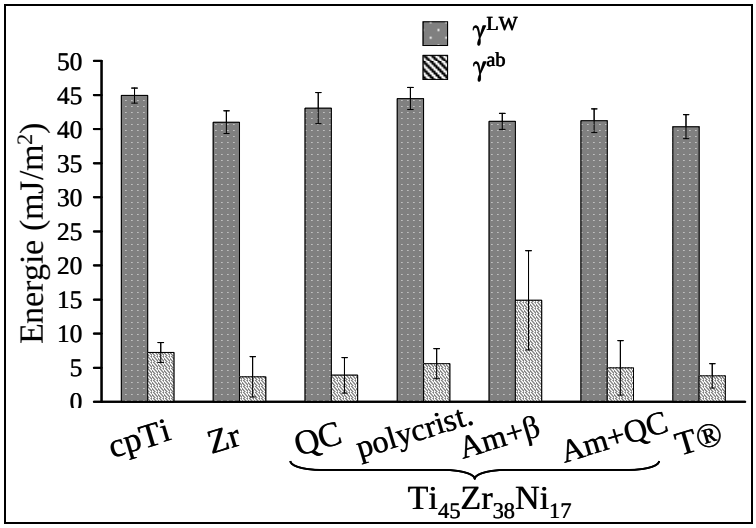


Figure IV.15-a : Composantes dispersives (γ^{LW}) et polaires (γ^{ab}) de l'énergie libre de surface de chaque substrat calculées par la méthode de Van Oss.

(T® = Thermanox®, Am = amorphe, QC = quasicristallin)

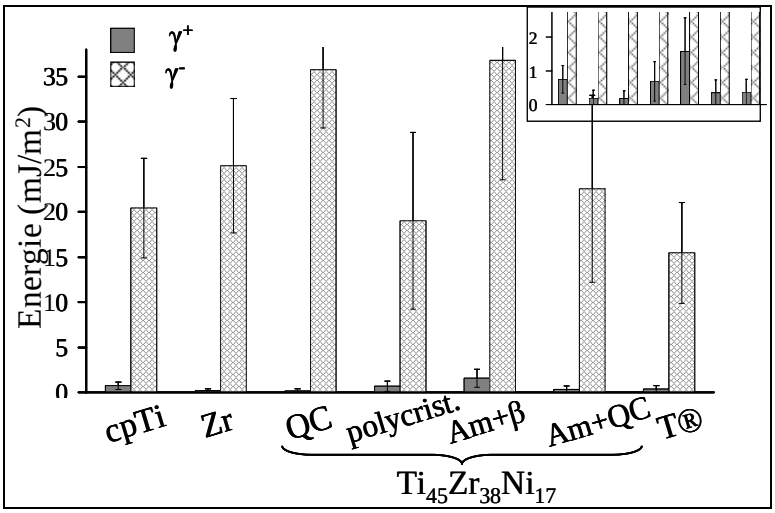


Figure IV.15-b : Composantes acide (γ^+) et basique (γ^-) de l'énergie libre de surface de chaque substrat calculées par la méthode de Van Oss.

(T® = Thermanox®, Am = amorphe, QC = quasicristallin)

Les différences sont plus marquées dans le cas de la **composante polaire** (Fig. IV.15-b) qui, dans le cas de la méthode VO, distingue la partie acide de celle basique. Toutes les surfaces ont un caractère électro-donneur (γ^-) élevé. Au contraire, le paramètre acide γ^+ est très faible, ne dépassant pas 1,58 mJ.m^{-2}. Ces faibles valeurs sont en accord avec celles obtenues pour d'autres substrats solides [43] et sont le plus souvent attribuées aux valeurs acido-basiques très relatives des liquides utilisés pour les mesures. En effet, les paramètres des calculs sont basés sur une hypothèse très forte : $\gamma^- = \gamma^+ = 25{,}5$ mJ.m^{-2}. Si cet élément n'influence pas le calcul de l'énergie de surface totale (les composantes acide et basique s'annulant), il n'en est pas de même pour chaque composante. On admet ainsi généralement qu'il n'est pas possible de comparer γ^- et γ^+ pour un même substrat, mais qu'un même paramètre peut être comparé entre substrat.

L'ensemble des surfaces analysées apparait donc plutôt **basique** (selon le modèle acido-basique de Lewis), voire même monopolaire basique [44]. Ce résultat signifie qu'il y a une **forte densité de sites électron-donneurs** en surface, souvent liés à la présence d'atomes d'oxygènes électronégatifs [45]. L'analyse de la composition superficielle, notamment la présence d'hydroxydes à la surface des échantillons, viendra compléter ces données.

IV.2-1.d. ***Energie de surface et développement cellulaire***

Avant d'aller plus avant dans la chimie de surface, que nous étudierons à l'aide de la spectroscopie des photoélectrons X (XPS), les mesures d'angles de contact et les valeurs d'énergies de surface qui en découlent permettent d'interpréter en partie les résultats des cultures cellulaires. L'influence de l'énergie de surface sur l'adhésion cellulaire, et *a fortiori* sur la prolifération et la différenciation ostéoblastique, a largement été démontrée [11,17,46]. Les propriétés d'adhésion cellulaire sont fonction de la cellule, dont la membrane est formée de glycoprotéines, de glycolipides et d'une bicouche lipidique, et du substrat. Ainsi, lorsque la cellule s'approche d'une surface solide, les forces à considérer sont de type électrostatique, hydrophile et hydrophobe [46]. **L'adhésion d'un ostéoblaste à la surface d'un matériau est avant tout liée à la mouillabilité de la surface et à sa composante polaire** [46].

Les valeurs de mouillabilité des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (AM, Am + β et Am+ QC) et de cpTi, comprises entre 50° et 65° [11], corroborent les observations effectuées par microscopies (§ IV.1-2.a) : **une mouillabilité moyenne est favorable au processus d'adhésion ostéoblastique.**

De même, les énergies de surfaces calculées, comprises entre 44,10 ± 2,60 $mJ.m^{-2}$ et 56,63 ± 1,80 $mJ.m^{-2}$, sont supérieures à la fenêtre de Baier (20-30 $mJ.m^{-2}$) pour laquelle aucune adhésion cellulaire n'est possible [45]. **Les substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ présentent donc des caractéristiques physiques en accord avec une adhésion ostéoblastique de qualité.**

Le dernier paramètre, souvent utilisé pour évaluer la réactivité des surfaces dans le cadre d'étude de biocompatibilité, est la fraction polaire ($FP = \gamma^p / (\gamma^p + \gamma^d)$). Les valeurs calculées pour l'ensemble de nos substrats (Tableau Annexe A.4) sont proches de 0,3 (adhésion maximale) : on peut donc s'attendre à une **bonne adhésion** ce qui est en parfait accord avec les observations faites.

Enfin, concernant la différenciation, les ostéoblastes se différencient mieux dans le cas de surfaces hydrophiles dont l'énergie de surface est comprise entre 35 $mJ.m^{-2}$ et 56 $mJ.m^{-2}$. Les résultats du dosage de l'ALP (§ IV.1-4.a) ont mis en avant la **formation de minéral osseux** sur l'ensemble des substrats, résultats désormais éclairés par le calcul de σ_s [45].

Résumé :

Les mesures d'angles de contact nous permettent de conclure que la surface des alliages est **faiblement mouillable**, **hydrophile** et **plutôt basique**. L'ensemble des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ analysés présentent les propriétés nécessaires pour favoriser l'adhésion et la différenciation des cellules ostéoblastiques. La corrélation entre énergie de surface et adhésion cellulaire est positive puisque, dans le cas des implants orthopédiques, augmenter la prolifération et promouvoir la maturité cellulaire favorise la cicatrisation et diminue la douleur. Néanmoins, l'absence de différences notables entre les substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ de microstructures différentes explique la similitude des comportements cellulaires observés. De plus, **les microstructures quasicristallines et amorphes ne semblent pas influencer les propriétés physiques de surface**.

Pour compléter ces données physiques, nous avons analysé les compositions chimiques des surfaces métalliques, c'est-à-dire la composition des oxydes naturels.

IV.2-2. Caractérisation chimique de la couche superficielle sur les substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$

L'idée initiale de décaper la surface par bombardement ionique puis d'étudier la ré-oxydation contrôlée de l'échantillon sous atmosphère contrôlée s'est révélée inapplicable : le décapage ionique étant sélectif, la composition de l'alliage avant exposition était très différente de l'alliage initial. Nous avons donc choisi par la suite de nous focaliser sur l'étude de la nature de l'oxyde naturel formé *ex situ*, à l'atmosphère. Dans cette partie, nous présenterons une sélection de spectres XPS et le traitement des données associées. Les spectres choisis correspondent à la caractérisation des surfaces polies $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ impliquées dans les cultures cellulaires. Les mesures ont été effectuées après polissage, puis différentes durées d'exposition à l'air, stérilisation ou encore immersion dans une solution saline (PBS).

A partir de l'examen de ces spectres, nous indiquons les paramètres retenus pour leur décomposition systématique, le choix du modèle décrivant la surface ainsi que les équations impliquées pour le calcul de l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde.

IV.2-2.a. ***Analyse qualitative de l'oxyde naturel***

L'ensemble des analyses XPS présentées dans ce manuscrit ainsi que les conditions de préparation des échantillons sont résumés dans le tableau IV.4.

Matériau	Microstructure	Traitement
$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Alliage-mère	Polycristallin (AM)	Polissage
$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Ruban	Amorphe + précipités β (Am + β)	Polissage Polissage + stérilisation
$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Ruban	Amorphe + précipités QC (Am + QC)	Polissage Polissage + stérilisation (180°C-2h) + PBS (45')
$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Ruban	QC + phase de Laves (QC + L)	Polissage Polissage + exposition air (1 semaine / 2 mois)
$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Plaque (ou tôle)	Quasicristallin	Polissage

Tableau IV.4 : Liste des matériaux analysés par XPS présentés dans ce manuscrit.

- **Analyse des spectres enregistrés après polissage**

Les résultats obtenus par analyse XPS sur les échantillons apportent une information essentielle : l'oxyde naturel formé après polissage est mince, de l'ordre du nanomètre. En effet, la spectroscopie XPS étant une analyse de surface (§II.3-4), la coexistence sur un même spectre de niveaux de cœur associés au métal et à l'oxyde traduit la finesse de la couche d'oxyde.

Les échantillons $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ après polissage présentent des résultats similaires (Fig. VI.17). Dans un premier temps, un spectre "général" (Fig. IV.16), balayant l'ensemble des énergies de liaison dans le domaine de 0 à 1100 eV, est enregistré. Celui-ci met en évidence la nature de toutes les espèces présentes en surface.

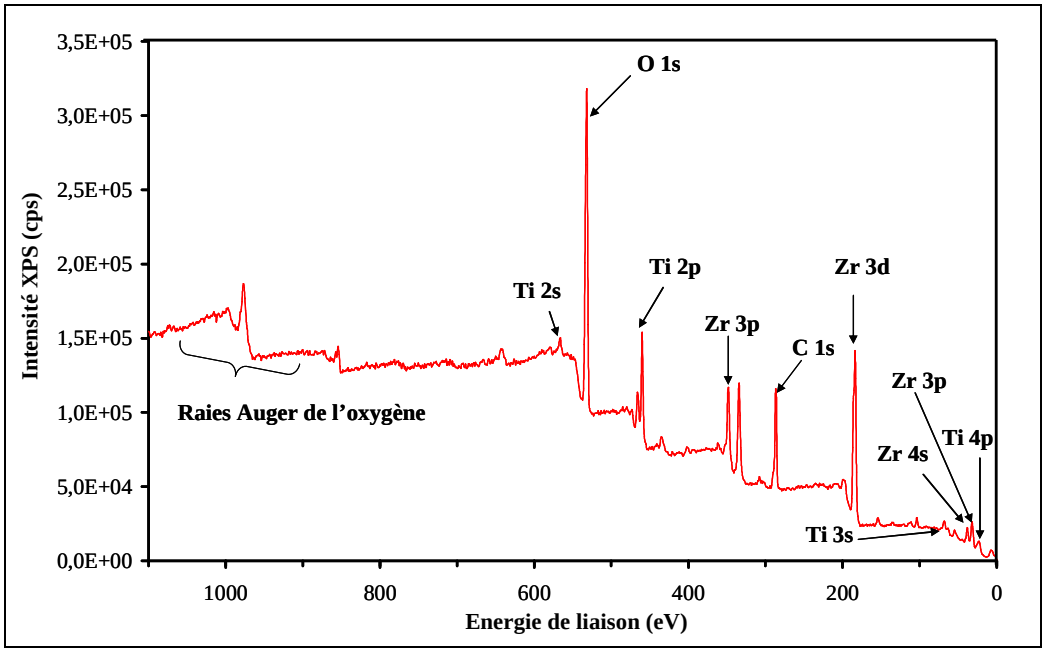


Figure IV.16 : Spectre général obtenu par XPS d'un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après polissage.

Les principaux éléments sont ceux constitutifs de l'alliage (titane, zirconium, nickel). D'autres espèces sont aussi visibles tels que l'oxygène, essentiellement lié à la couche d'oxyde, et le carbone probablement associé à une contamination superficielle. Aux pics majoritaires correspondant aux niveaux de cœur s'ajoutent ceux provenant de la désexcitation Auger (Oxygène).

Les spectres haute résolution des niveaux de cœur de Ti 2p, Zr 3d, Ni 2p, O 1s et C 1s ont été enregistrés sur l'ensemble des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ considérés lors des études de biocompatibilité et de mouillabilité (Fig. VI.17). Les déplacements chimiques ont été normalisés sur le niveau de cœur C 1s à 285,0 eV.

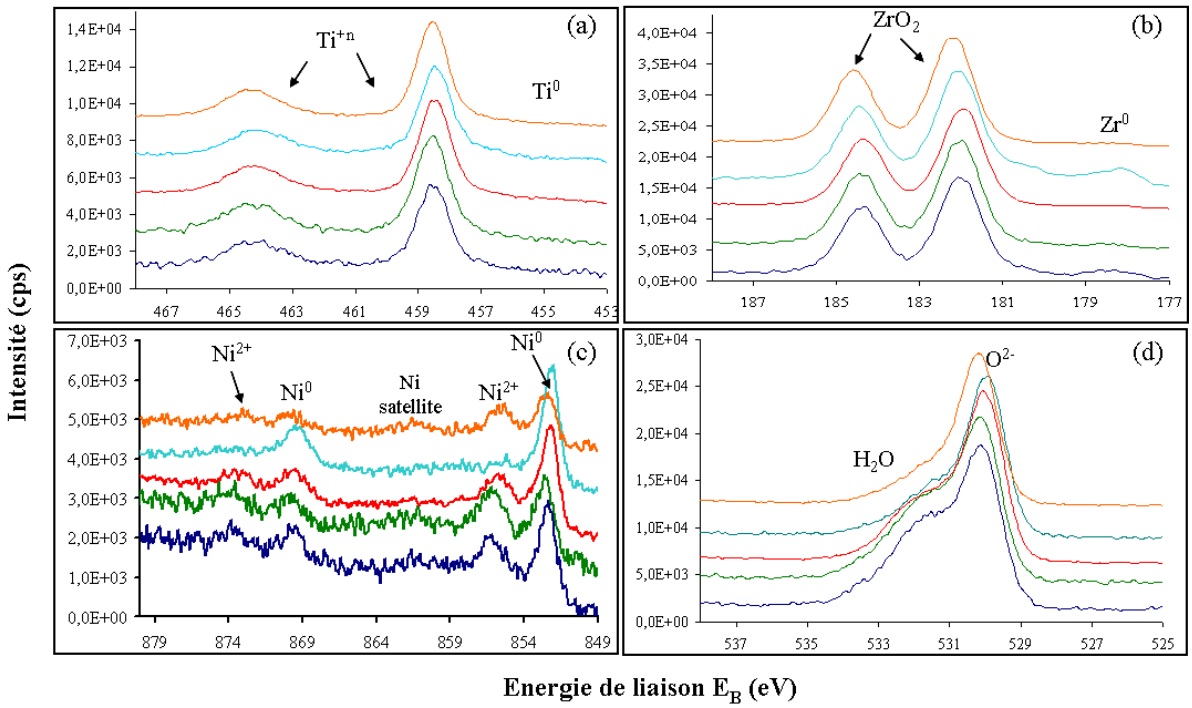


Figure IV.17 : Superposition des spectres XPS de **(a)** Ti 2p, **(b)** Zr 3d, **(c)** Ni 2p et **(d)** O 1s pour chaque substrat $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ considéré. Les analyses ont été effectuées avec un angle de 90°.

(— alliage-mère polycristallin, — Am + β, — Am + QC, — QC + L, — QC tôle)

Les énergies de liaison des différents éléments métalliques sont comparables à celles décrites dans la littérature pour les métaux purs (Fig. IV.17-a-c). Pour le titane et le zirconium, la contribution principale correspond aux états oxydés, le faible épaulement parfois visible aux plus faibles énergies étant lié à l'état métallique. Le signal provenant du nickel est le moins intense, en conséquence le rapport signal sur bruit est faible. Comme la teneur nominale dans la matrice de cet élément est inférieure à celle des autres (Ti/Zr), son signal s'en trouve affecté. Les contributions métalliques et oxydées sont cependant nettement visibles sur le spectre du Ni, traduisant le **caractère mince de la couche d'oxyde**. Les spectres enregistrés sur les autres éléments montrent la présence de carbone de contamination (type hydrocarbure aliphatique et espèces carbonatées, annexe A.5). Concernant l'oxygène, son étude sera plus approfondie ultérieurement.

Quel que soit le substrat, les spectres enregistrés pour les niveaux de cœur de chaque élément sont similaires. Aucun déplacement des pics principaux n'est observé : l'environnement électronique des éléments, considérés sous leurs différentes formes structurales, est donc globalement identique. La microstructure sous-jacente ne semble pas intervenir dans la composition de l'oxyde naturel superficiel. **La composition chimique de l'alliage est le paramètre déterminant.** Rappelons néanmoins que la taille du faisceau lors de la mesure XPS est de 500 µm, les différences de compositions chimiques à l'échelle nanométrique, entre les phases de chaque substrat, ne sont pas mises en évidence par la mesure XPS.

- **Décomposition des spectres haute résolution obtenus après polissage**

Nous nous sommes intéressés aux spectres enregistrés sur les régions correspondant aux niveaux de cœur les plus intenses des éléments clés : Ti 2p, Zr 3d, Ni $2p_{3/2}$, O 1s et C 1s. Les régions correspondantes sont précisées dans le tableau II.2 (§ II.3-4.b).

Pour l'ensemble des décompositions, le fond continu Shirley a été utilisé. Les paramètres de décomposition de chacun des états présents dans les niveaux de cœur considérés sont la position en énergie de liaison, la largeur à mi-hauteur (FWHM), le rapport Lorentzien/Gaussien (L/G) et éventuellement les paramètres d'asymétrie dans le cas des états métalliques. Les figures IV.18 à IV.23 donnent les exemples de décompositions obtenues à partir des spectres de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe avec des précipités quasicristallins nanométriques (Am + QC).

Titane 2p

Le tableau IV.5 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur 2p du titane. Ces derniers ont été fixés à partir de données relatives à cet élément [47-49] : le rapport des aires des pics associées aux orbitales $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ est égal à 2, la différence d'énergie de liaison des électrons issus des orbitales Ti^0 $2p_{3/2}$ et Ti^0 $2p_{1/2}$ est proche de 6,1 eV et celle entre les orbitales Ti^{n+} $2p_{3/2}$ et Ti^{n+} $2p_{1/2}$ de 5,7 eV.

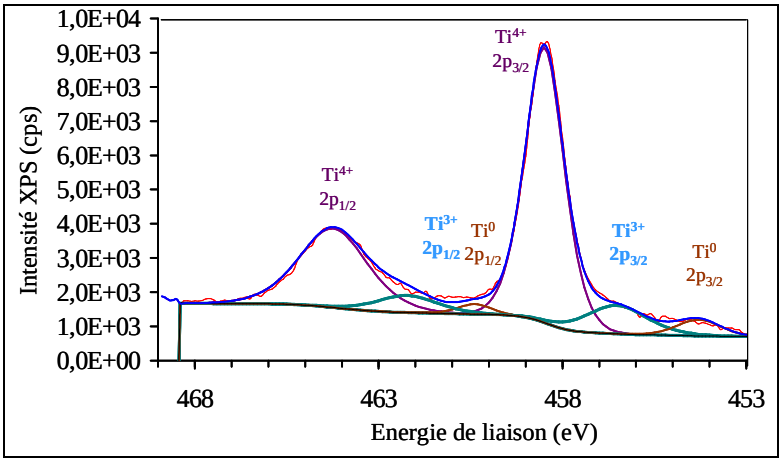


Figure IV.18 : Spectre XPS du niveau de cœur Ti 2p enregistré avec un angle d'analyse de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage.

Le spectre Ti 2p (Fig. IV.18) présente deux principaux pics, à 458,5 eV (Ti^{4+} $2p_{3/2}$) et à 464,3 eV (Ti^{4+} $2p_{1/2}$). Le titane existe aussi en faible proportion sous une forme moins oxydée Ti^{3+}, représentée par le doublet 456,5 eV (Ti^{3+} $2p_{3/2}$) et 462,3 eV (Ti^{3+} $2p_{1/2}$). En plus de ces deux états oxydés, la forme métallique Ti^0 est encore présente (454,3 eV Ti^0 $2p_{3/2}$ et 460,3 eV Ti^0 $2p_{1/2}$) [50].

Espèces	E_B (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)	T/Hgt	T/Exp	T/Mix
Ti^0 $2p_{3/2}$	454,3 ± 0,2	1,5 ± 0,1	30	90	0	0
Ti^0 $2p_{1/2}$	460,1 ± 0,3	1,2 ± 0,1	30	90	0	0
Ti^{3+} $2p_{3/2}$	457,1 ± 0,5	2,1 ± 0,3	50	100	0	0
Ti^{3+} $2p_{1/2}$	462,3 ± 0,5	2,1 ± 0,2	50	100	0	0
Ti^{4+} $2p_{3/2}$	458,5 ± 0,1	1,19 ± 0,1	50	100	0	0
Ti^{4+} $2p_{1/2}$	464,3 ± 0,1	2,03 ± 0,2	50	100	0	0

Tableau IV.5 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur Ti 2p.

E_B : Energie de liaison, **FWHM** : Largeur à mi-hauteur, **L/G** : Pourcentage du mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, **T/Hgt**, **T/Exp**, **T/Mix** : Paramètres du logiciel Avantage pour ajuster un pic symétrique (100/0/0) ou dissymétrique (par exemple 100/0/6).

Zirconium 3d

Le tableau IV.6 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur 3d du zirconium. Ces derniers ont été fixés à partir de données relatives à cet élément [51,52] : le rapport des aires des orbitales $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ est égal à 1,5, la différence d'énergie de liaison des électrons issus des orbitales Zr^0 $3d_{5/2}$ et Zr^0 $3d_{3/2}$ est approximativement 2,34 eV.

Espèces	E_B (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)	T/Hgt	T/Exp	T/Mix
Zr^0 $3d_{5/2}$	178,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1	30	90	0	0
Zr^0 $3d_{3/2}$	180,4 ± 0,1	1,5 ± 0,2	30	90	0	0
Zr^{4+} $3d_{5/2}$	181,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	50	100	0	0
Zr^{4+} $3d_{3/2}$	184,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	50	100	0	0

Tableau IV.6 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur Zr 3d.

E_B : Energie de liaison, **FWHM** : Largeur à mi-hauteur, **L/G** : Pourcentage du mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, **T/Hgt**, **T/Exp**, **T/Mix** : Paramètres du logiciel Avantage pour ajuster un pic symétrique (100/0/0) ou dissymétrique (par exemple 100/0/6).

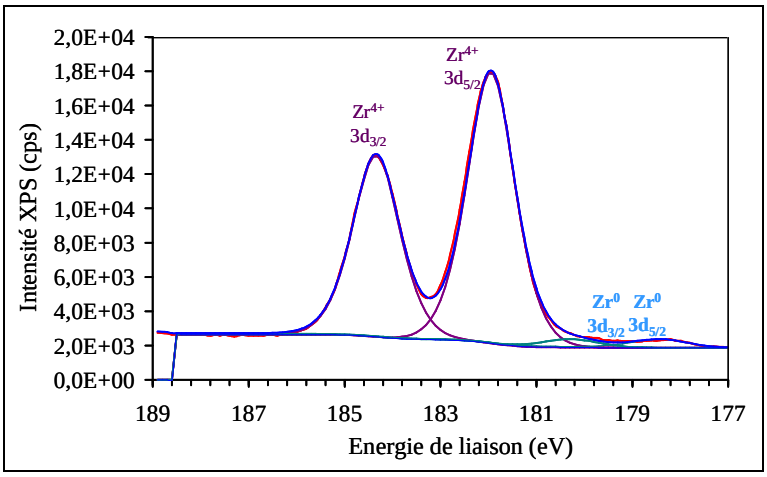


Figure IV.19 : Spectre XPS du niveau de cœur Zr 3d enregistré avec un angle d'analyse de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage.

Sur le spectre Zr 3d, les deux pics situés à 181,9 eV et 184,4 eV (Fig. IV.19) correspondent respectivement aux niveaux de cœur $3d_{5/2}$ et $3d_{1/2}$ de la forme oxydée stable du zirconium Zr^{4+}. La décomposition des signaux met aussi en évidence la forme métallique de Zr (doublet 178,6 eV $Zr^0 3d_{5/2}$ et 180,5 eV $Zr^0 3d_{3/2}$ [51,53]), mais sa contribution est assez faible.

Nickel $2p_{3/2}$

La décomposition du spectre du nickel $2p_{3/2}$ est la partie la plus complexe de l'exploitation des spectres XPS. Une des particularités XPS du niveau 2p du nickel est d'avoir un certain nombre de pics dits satellites de type "shake-up" (Fig. IV.20).

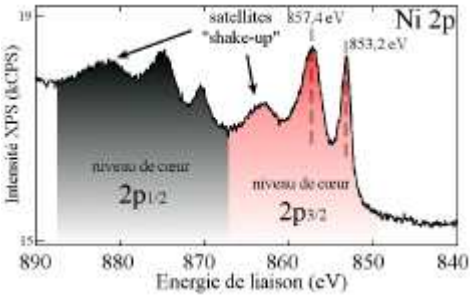


Figure IV.20 : Spectre du niveau de cœur Ni 2p d'après une analyse effectuée sur un alliage Cr-Fe-Ni [54].

Lors de la photoémission d'un électron de cœur, il y a réorganisation (relaxation) des électrons restant, pour écranter le trou formé sur le niveau de cœur. Pour les cations métalliques des éléments de transition, cette relaxation peut prendre la forme d'un transfert d'électrons issus des orbitales des ligands vers les orbitales de valence. Ce transfert de charge est essentiellement responsable des satellites intenses de type "shake-up" observés. Ces pics s'ajoutent alors à la structure primaire du spectre XPS formés par les niveaux de cœur.

Dans le cas de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, le spectre Ni 2p (Fig. IV.21), assez bruité en raison de sa faible concentration, est complexe. La décomposition, limitée aux orbitales $2p_{3/2}$, met en évidence deux pics principaux à 852,2 eV et 862,4 eV. Néanmoins, une étude attentive du spectre à l'aide de données XPS bibliographiques permet de mettre en évidence d'autres contributions.

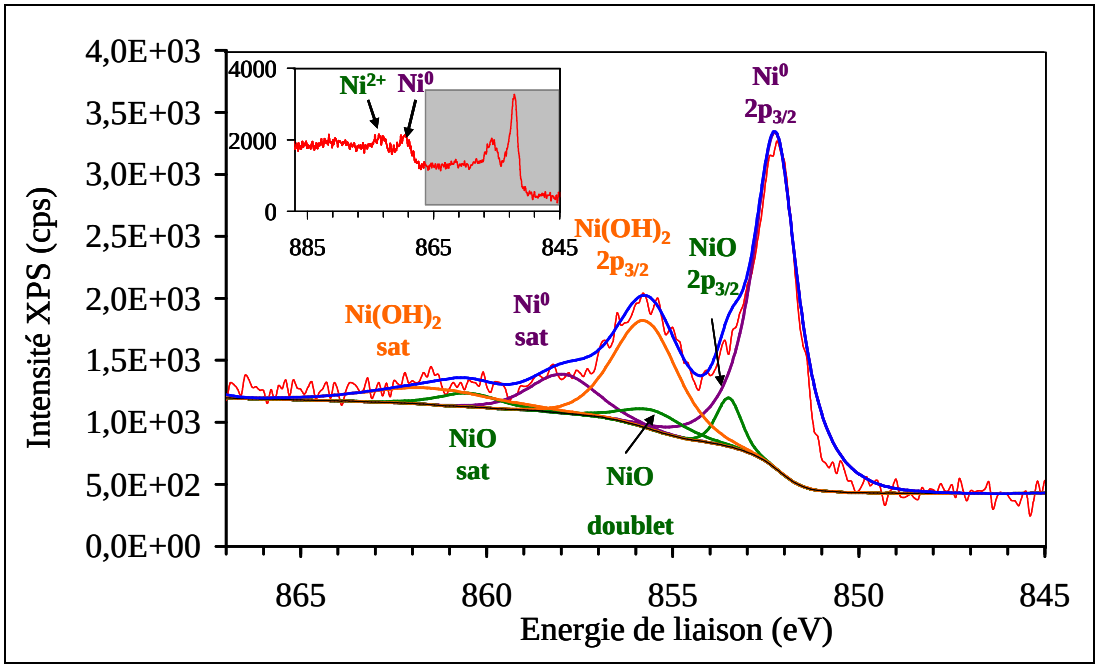


Figure IV.21 : Spectre XPS du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ enregistré avec un angle d'émergence de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage.

Pour justifier la décomposition du spectre Ni $2p_{3/2}$, les espèces envisageables prises en compte sont les suivantes :

- ✓ nickel métallique Ni
- ✓ oxyde de nickel NiO
- ✓ oxyde de nickel Ni_2O_3
- ✓ hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$

Pour décomposer ce spectre et notamment situer les satellites, nous nous sommes basés sur un certain nombre de paramètres issus d'une précédente étude menée au sein du laboratoire sur un échantillon de nickel pur et un alliage Cr-Fe-Ni [54]. Le tableau IV.7 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du nickel. Ces derniers ont été fixés à partir de données relatives au nickel [50,53,54] : la différence d'énergie de liaison entre les électrons Ni^{2+} $2p_{3/2}$ dans NiO et dans Ni^0 $2p_{3/2}$ est environ 1,2 eV, celle entre $Ni(OH)_2$ et Ni^0 environ de 4 eV. Les satellites de Ni^0 et de Ni^{2+} ($Ni(OH)_2$) sont situés 5,7 eV au dessus des pics principaux. NiO présente trois contributions : un pic principal, un doublet situé 2 eV au dessus et un satellite 7 eV plus élevé que le pic principal.

Sept pics ont ainsi été identifiés sur le spectre du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$. Ceux situés à 852,2 eV et 857,9 eV correspondent à la contribution $2p_{3/2}$ de l'espèce métallique Ni^0 et à son satellite [50]. Les trois pics situés à 853,5 eV, 855,5 eV et 860,5 eV ont été attribués à Ni^{2+} dans NiO [53], les contributions du doublet et du satellite étant fixées grâce aux données sur Ni pur [54]. Pour le pic à 855,7 eV, trois espèces sont référencées dans la littérature :

$NiTiO_3$ [55], $Ni(OH)_2$ [54] et Ni_2O_3 [53]. Nous avons éliminé $NiTiO_3$ en raison de l'absence de l'épaulement sur le spectre du titane correspondant à une espèce mixte Ti-Ni. L'oxyde Ni_2O_3 est aussi peu probable car la forme oxydée Ni^{3+} correspondant en général à une énergie de liaison légèrement supérieure (856,25 - 856,4 eV) [56-58] est peu stable en surface. C'est donc la forme hydroxylée $Ni(OH)_2$ qui a été privilégiée [54,59] avec un satellite à 861,5 eV. Dans l'encart présentant le spectre général du niveau de cœur 2p (Fig. IV.21), il est aussi possible d'identifier deux pics à plus haute énergie correspond aux contributions $2p_{1/2}$ du nickel métallique Ni^0 (869,4 eV) et oxydé Ni^{2+} (873,3 eV), indiquées par des flèches.

Espèces	E_B (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)	T/Hgt	T/Exp	T/Mix	I sat/I *
Ni^0	852,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2	30	90	0	0	
Ni^0 sat	858,3 ± 0,3	2,2 ± 0,7	30	90	0	0	0,15
NiO	853,6 ± 0,4	1,4 ± 0,4	50	100	0	0	
NiO doublet	855,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2	50	100	0	0	0,99
NiO sat	860,7 ± 0,4	1,7 ± 0,5	50	100	0	0	0,70
$Ni(OH)_2$	856,1 ± 0,5	2,1 ± 0,1	50	100	0	0	
$Ni(OH)_2$ sat	861,8 ± 0,4	2,5 ± 0,9	50	100	0	0	0,30

Tableau IV.7 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$.

E_B : Energie de liaison, **FWHM** : Largeur à mi-hauteur, **L/G** : Pourcentage du mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, **T/Hgt**, **T/Exp**, **T/Mix** : Paramètres du logiciel Avantage pour ajuster un pic symétrique (100/0/0) ou dissymétrique (par exemple 100/0/6). *** Isat/I** : Rapport d'intensité entre le pic principal et son satellite fixé d'après [54].

Oxygène 1s

A chaque espèce liée à O, il correspond une contribution dans le spectre du niveau de cœur de 1s : oxydes et hydroxydes des cations métalliques, espèces carbonés adsorbées, eau. Le pic principal du spectre de l'oxygène O 1s (Fig. IV.22), situé à 530 eV, correspond aux espèces O^{2-} présentes essentiellement dans les oxydes métalliques majoritaires TiO_2 et ZrO_2. L'analyse ne permet pas de distinguer la contribution de chaque oxyde car les signaux O^{2-} impliqués dans ces derniers sont beaucoup trop proches en énergie. Au signal principal s'ajoutent un pic à 531,5 eV et un autre à 532,6 eV relatifs respectivement aux hydroxydes de surface $(OH)^-$ et aux molécules d'eau adsorbées $(H_2O)_{ads}$ [60].

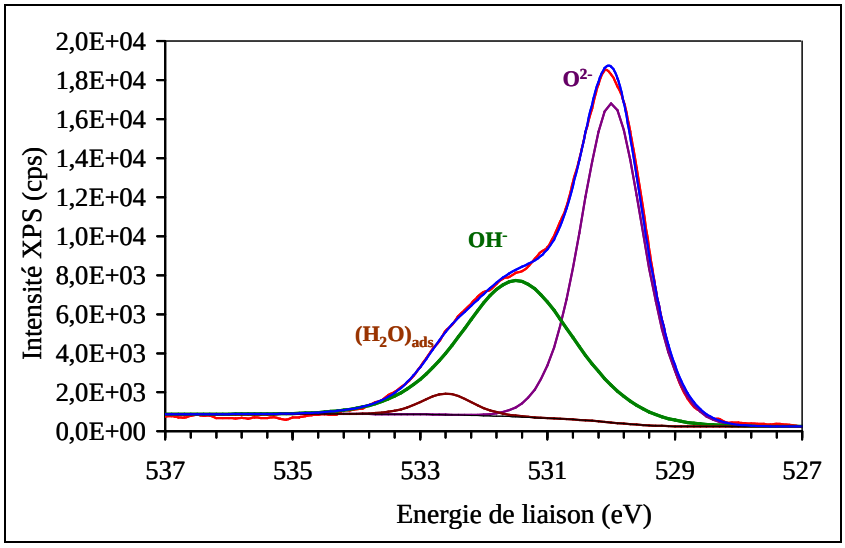


Figure IV.22 : Spectre XPS du niveau de cœur O 1s enregistré avec un angle d'émergence de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage.

Le tableau IV.8 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur 1s de l'oxygène.

Espèces	E_B (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)	T/Hgt	T/Exp	T/Mix
O^{2-}	530,0 ± 0,1	1,3 ± 0,1	50	100	0	0
OH^-	531,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2	50	100	0	0
H_2O	532,8 ± 0,3	2,3 ± 0,3	50	100	0	0

Tableau IV.8 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur O 1s.

E_B : Energie de liaison, **FWHM** : Largeur à mi-hauteur, **L/G** : Pourcentage du mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, **T/Hgt**, **T/Exp**, **T/Mix** : Paramètres du logiciel Avantage pour ajuster un pic symétrique (100/0/0) ou dissymétrique (par exemple 100/0/6).

Carbone 1s

Sur les spectres du carbone C 1s enregistrés pour l'ensemble des substrats, les analyses ont mis en évidence trois pics situés à 285 eV, 286,6 eV et 288,7 eV (Fig. IV.23). Ces derniers ont été respectivement attribués aux espèces C-C/C-H, C-O et C=O [61,62]. Cette mesure met en avant la présence de contaminants (hydrocarbures) de surface et d'espèces adsorbées (CO/CO_2).

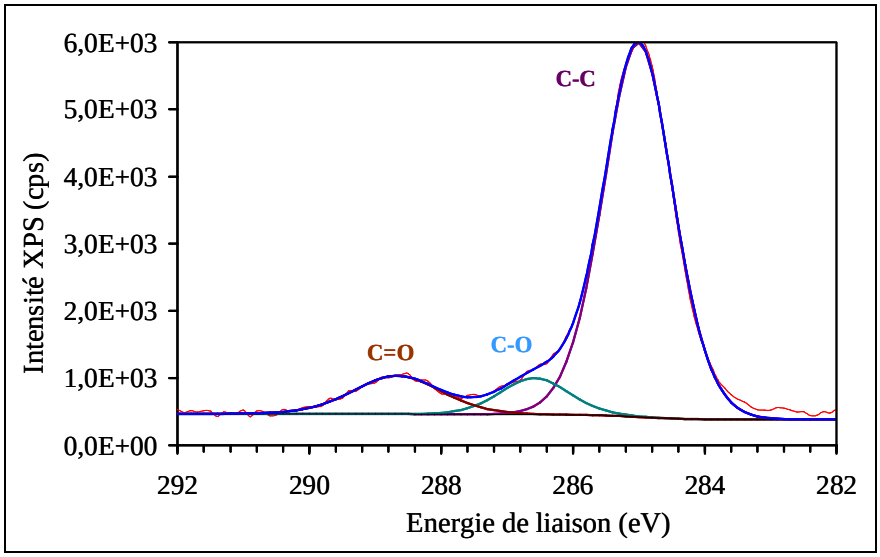


Figure IV.23 : Spectre XPS du niveau de cœur C 1s enregistré avec un angle d'émergence de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage.

Le tableau IV.9 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur C 1s.

Espèces	E_B (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)	T/Hgt	T/Exp	T/Mix
C-C	285,0*	1,4 ± 0,1	30	100	0	0
C-O	286,4 ± 0,1	1,4 ± 0,3	30	100	0	0
C=O	288,5 ± 0,2	1,6 ± 0,3	30	100	0	0

Tableau IV.9 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur C 1s.

E_B : Energie de liaison, **FWHM** : Largeur à mi-hauteur, **L/G** : Pourcentage du mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, **T/Hgt**, **T/Exp**, **T/Mix** : Paramètres du logiciel Avantage pour ajuster un pic symétrique (100/0/0) ou dissymétrique (par exemple 100/0/6). *valeur fixée comme référence des spectres XPS

IV.2-2.b. *Analyse quantitative de la surface $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ oxydée*

- **Présentation du modèle**

Décrire quantitativement la surface oxydée de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, c'est-à-dire en donner la composition chimique (en pourcentage de chaque élément) et évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde, est particulièrement difficile puisqu'il n'existe aucun modèle de calcul simple pour le cas d'un alliage ternaire recouvert d'un mélange d'oxydes. Le système a donc été modélisé par la superposition d'une couche métallique de composition $Ti_xZr_yNi_{(1-x-y)}$ et d'une couche superficielle de composition $Ti_aZr_bNi_cO$ d'épaisseur équivalent d_{Ox} (Fig. IV.24). Le terme d'épaisseur équivalente est utilisé pour signifier une épaisseur moyenne, les couches étant supposées homogènes et continues.

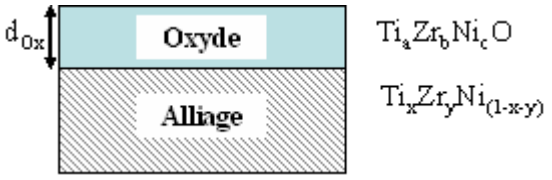


Figure IV.24 : Représentation schématique de la surface modélisée pour les calculs d'épaisseur équivalente d_{Ox} et de composition chimique de la couche d'oxyde $Ti_aZr_bNi_cO$ et de la sous-couche métallique $Ti_xZr_yNi_{(1-x-y)}$.

Remarque : Ces hypothèses sont assez simplificatrices. Dans la réalité, le système est très complexe et beaucoup plus hétérogène (du point de vue local). Néanmoins, ce schéma permet de comparer les substrats et d'avoir un premier faisceau d'informations.

- **Modèle de calcul**

A l'aide des rappels sur l'intensité des signaux de photoémission mentionnés au paragraphe § II.3-4.d, les expressions des différentes intensités XPS émises par les divers éléments peuvent être exprimées systématiquement. Ces intensités correspondent à la photoémission des électrons d'un niveau de cœur d'un élément donné, dans une matrice donnée (alliage métallique, oxyde). Pour appliquer l'équation Eq. II.16 au modèle utilisé pour l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, il faut au préalable poser les hypothèses suivantes :

- soit D^{Ox} la densité de la couche d'oxyde et D^{Ox}_i celle de chaque élément i dans cette couche, on obtient alors : $D^{Ox}_{Ti} = a\, D^{Ox}$

$D^{Ox}_{Zr} = b\, D^{Ox}$

$D^{Ox}_{Ni} = c\, D^{Ox}$

$D^{Ox}_{O} = D^{Ox}$

- de même, soit D^M la densité de la sous-couche métallique et D^M_i celle de chaque élément i dans cette zone, on obtient alors : $D^M_{Ti} = x\, D^M$

$D^M_{Zr} = y\, D^M$

$D^M_{Ni} = (1\text{-}x\text{-}y)\, D^M$

L'application de l'équation Eq. II.16 aux différents éléments de l'oxyde $Ti_aZr_bNi_cO$, en remplaçant les densités D^{Ox}_i par les expressions précédemment évoqués, donne l'intensité des pics liés aux photoélectrons de chaque élément dans la couche d'oxyde:

Soit l'intensité XPS du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du **Ti** émise par la couche d'oxyde (**Ox**) :

$$I_{Ti}^{Ox} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_{cTi}) \times \sigma_{Ti} \times aD^{Ox} \times \lambda_{Ti}^{Ox} \times \sin\beta \times (1 - \exp(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Ti}^{Ox} \sin\beta}))$$ **Eq. IV.1**

Soit l'intensité XPS du niveau de cœur $3d_{5/2}$ du **Zr** émise par la couche d'oxyde (**Ox**) :

$$I_{Zr}^{Ox} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_{cZr}) \times \sigma_{Zr} \times bD^{Ox} \times \lambda_{Zr}^{Ox} \times \sin\beta \times (1 - \exp(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Zr}^{Ox} \sin\beta}))$$ **Eq. IV.2**

Soit l'intensité XPS du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du **Ni** émise par la couche d'oxyde (**Ox**) :

$$I_{Ni}^{Ox} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_{cNi}) \times \sigma_{Ni} \times cD^{Ox} \times \lambda_{Ni}^{Ox} \times \sin\beta \times (1 - \exp(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Ni}^{Ox} \sin\beta}))$$ **Eq. IV.3**

Soit l'intensité XPS du niveau de cœur 1s de **O** émise par la couche d'oxyde (**Ox**) :

$$I_{O}^{Ox} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_{cO}) \times \sigma_{O} \times D^{Ox} \times \lambda_{O}^{Ox} \times \sin\beta \times (1 - \exp(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{O}^{Ox} \sin\beta}))$$ **Eq. IV.4**

Le même raisonnement est adopté pour les intensités des photoélectrons issus de la sous-couche métallique $Ti_{(1-x-y)}Zr_xNi_y$, en remplaçant là aussi les densités D^M_i par leur expression:

Soit l'intensité XPS du niveau de cœur $2p_{3/2}$ de **Ti** émise par l'alliage (**M**) :

$$I_{Ti}^{M} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_{cTi}) \times \sigma_{Ti} \times xD^{M} \times \lambda_{Ti}^{M} \times \sin\beta \times \exp(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Ti}^{Ox} \sin\beta})$$ **Eq. IV.5**

Soit l'intensité XPS du niveau de cœur $3d_{5/2}$ de **Zr** émise par l'alliage (**M**) :

$$I_{Zr}^{M} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_{cZr}) \times \sigma_{Zr} \times yD^{M} \times \lambda_{Zr}^{M} \times \sin\beta \times \exp(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Zr}^{Ox} \sin\beta})$$ **Eq. IV.6**

Soit l'intensité XPS du niveau de cœur $2p_{3/2}$ de **Ni** émise par l'alliage (**M**) :

$$I_{Ni}^{M} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_{cNi}) \times \sigma_{Ni} \times (1 - x - y)D^{M} \times \lambda_{Ni}^{M} \times \sin\beta \times \exp(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Ni}^{Ox} \sin\beta})$$ **Eq. IV.7**

Le système analysé comprend donc 7 équations et 6 inconnues (d_{Ox}, a, b, c, x, y) auxquelles il faut ajouter les paramètres de l'appareil k, A(β) et F. Il n'est donc pas possible de résoudre le système de manière directe. Le raisonnement suivi est basé sur une méthode de calcul itératif dont le détail est donné en annexe A.6. A partir d'une hypothèse posée sur la valeur de l'épaisseur équivalente d_{Ox} de la couche d'oxyde, il est possible de calculer dans une première étape les inconnues a, b et c. Pour cela, il faut calculer le ratio I_i^{Ox}/I_O^{Ox} avec i = Ti, Zr ou Ni. Par exemple, le ratio I_{Ti}^{Ox}/I_O^{Ox} permet de calculer a :

$$\frac{I_{Ti}^{Ox}}{I_{O}^{Ox}} = \frac{\lambda_{Ti}^{Ox} \times T(E_{cTi}) \times \sigma_{Ti}}{\lambda_{O}^{Ox} \times T(E_{cO}) \times \sigma_{O}} \times a \times \frac{(1-\exp(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Ti}^{Ox} \times \sin(\beta)}))}{(1-\exp(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{O}^{Ox} \times \sin(\beta)}))}$$ **Eq. IV.8**

L'application de l'équation précédente à Zr et Ni permet d'obtenir respectivement b et c. La seconde étape est le calcul de x et y. Pour cela, il faut calculer pour Ti et Zr les ratios I_{Ti}^{M}/I_{Ti}^{Ox} et I_{Zr}^{M}/I_{Zr}^{Ox} et. Par exemple :

$$\frac{I_{Zr}^{M}}{I_{Zr}^{Ox}} = \frac{y \times D^{M}}{b \times D^{Ox}} \times (\exp(\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Zr}^{Ox} \times \sin(\beta)}) - 1)$$ **Eq. IV.9**

La dernière étape est la validation de l'hypothèse sur l'épaisseur équivalente (d_{Ox}) à partir de l'élément Ni (Annexe A.6).

Toutes les grandeurs utilisées pour résoudre ces équations sont reportées dans le tableau IV.10. Le calcul des libres parcours moyen des électrons λ_i a été effectué via un logiciel QUASES-IMFP-TPP2M basé sur la formule de Tanuma, Powell and Penn [63]. En assimilant la couche d'oxyde à ZrO_2, les données utilisées sont :

- ✓ la densité de la couche considérée (d_M = 6,2, d_{ZrO2} = 5,7),
- ✓ la masse molaire (M_M = 6618 g.mol^{-1}, M_{ZrO2} = 123,23 g.mol^{-1}),
- ✓ le nombre d'électrons de valence (N_M = 502, N_{ZrO2} = 16),
- ✓ le gap (E_M = 0, E_{ZrO2} = 5),
- ✓ l'énergie cinétique $E_k = h\nu - E_B$ avec $h\nu$ = 1486,6 eV et E_B l'énergie de liaison déterminée à partir du spectre de l'élément considéré.

	Ti	Zr	Ni	O	C
σ*	$2p_{3/2}$ 5,22 $2p_{1/2}$ 2,69	$3d_{5/2}$ 4,17 $3d_{3/2}$ 2,87	$2p_{3/2}$ 14,61	1s 2,93	1s 1
T	663,99	591,02	814,60	686,25	616,06
λ_i^M	20 Å	23,94 Å	14 Å	/	/
λ_i^{Ox}	19,85 Å	23,76 Å	13,85 Å	19 Å	21,43 Å

Tableau IV.10 : Paramètres de résolution des équations XPS (* Valeurs tabulées [64]).

- **Analyse quantitative des surfaces $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ oxydées**

Le tableau IV.11 résume les compositions chimiques élémentaires de la couche superficielle, de l'alliage sous-jacent ainsi que les épaisseurs équivalentes des couches d'oxydes analysées. Les nombres entre parenthèses représentent le pourcentage des oxydes en surface pour l'élément considéré.

	alliage-mère	amorphe + QC	amorphe + β	QC + L	QC (plaque)*
Sous-couche métallique					
Ti (%)	8,5 ± 0,9	9,9 ± 1,4	13,7 ± 2	24,5 ± 3	28,8
Zr (%)	9,0 ± 0,9	10,6 ± 4,2	9,8 ± 1	21,9 ± 0,1	16,5
Ni (%)	83,0 ± 0,2	79,3 ± 2,5	76,5 ± 1	53,5 ± 3	54,6
Couche d'oxyde					
Ti (%)	8,8 ± 0,1 (35 %)	11,6 ± 0,8 (34 %)	9,95 ± 0,6 (40 %)	11,05 ± 1,6 (42 %)	19,5 (46 %)
Zr (%)	13,6 ± 0,1 (55 %)	21,9 ± 2,9 (63 %)	13,2 ± 0,7 (52 %)	14,4 ± 0,4 (54 %)	21,6 (51 %)
Ni (%)	2,3 ± 0,5 (9 %)	1,1 ± 0,4 (3 %)	1,9 ± 0,1 (8 %)	1,1 ± 0,4 (4 %)	1,3 (3 %)
O (%)	75,7 ± 0,1	66,9 ± 2,0	74,9 ± 0,7	73,42 ± 1,6	57,63
Epaisseur d_{Ox} (Å)	46 ± 1	45 ± 1	51 ± 1	47 ± 5	56

Tableau. IV.11 : Composition élémentaire en pourcentage atomique des couches superficielle et métallique et épaisseur de l'oxyde. (*une seule mesure a été effectuée.)

L'analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde et de la sous-couche métallique met en évidence la **prépondérance des oxydes de titane** (essentiellement TiO_2) **et de zirconium** (ZrO_2) à la surface de l'alliage. Une très faible quantité de Ni est aussi présente soit sous forme oxydée soit sous forme hydroxylée (Fig. IV.21) mais l'existence des deux autres oxydes, biocompatibles et stables, est favorable à l'utilisation du système dans le domaine biomédical. Les espèces métalliques détectées (Ti^0, Zr^0 et Ni^0) sont issues du matériau massif. Il est en effet peu probable que des espèces non oxydées cohabitent avec les oxydes de surface. L'épaisseur de la couche d'oxyde est évaluée à 48 Å environ.

L'espèce Ti_2O_3, observée sur les spectres (Fig. IV.18), est un oxyde métastable [62] ce qui signifie qu'il ne peut exister en forte proportion. Selon le modèle développé par Robert *et al.* [65], les oxydes TiO_2, Ti_2O_3 et TiO se forment successivement depuis la surface vers l'intérieur. Ti_2O_3 est donc certainement situé dans une couche intermédiaire, entre l'extrême

surface constituée de TiO_2/ZrO_2 et le métal. Les tentatives d'analyse angulaire n'ont pas permis de conclure sur une stratification de l'oxyde de surface.

En dessous de cette couche d'oxyde, la composition de l'alliage est modifiée par comparaison avec la composition de cœur du matériau ($Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$), le nickel étant devenu l'élément majoritaire. L'existence d'une couche enrichie en Ni située entre l'oxyde et le matériau massif est à la fois démontrée par le formalisme de calcul de l'XPS mais aussi par l'observation des spectres des différents éléments. En effet, l'énergie de liaison des électrons du niveau de cœur $Ni^0 2p$ ($E_B(2p_{3/2})$ = 853,5 eV) étant supérieure à celle du niveau de cœur $Ti^0 2p$ ($E_B(2p_{3/2})$ = 454,3 eV), l'énergie cinétique des photoélectrons issus de Ni^0 est inférieure à celle des photoélectrons de Ti^0 (cf § II-3.4-a). Cela revient à dire qu'à concentration équivalente, le signal de Ni^0, proportionnel au nombre d'électrons qui traversent la couche d'oxyde, sera donc moindre que celui de Ti^0. Néanmoins, les analyses XPS mettent en avant une plus grande concentration de Ni^0 que de Ti^0, contrairement à la composition nominale du matériau ($Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$) : **une couche intermédiaire riche en Ni existe donc entre l'oxyde et le matériau**.

Quel que soit le substrat (donc la microstructure), la couche d'oxyde est essentiellement composée des oxydes de titane et de zirconium. Le nickel est en proportions très faibles, principalement sous sa forme hydroxylée $Ni(OH)_2$. Sous cette couche superficielle, dont l'épaisseur après polissage est de l'ordre de 4-5 nm, la composition du matériau métallique est largement modifiée par rapport à la composition nominale $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$: l'interface est très enrichie en nickel, moins réactif vis-à-vis de l'oxygène que le titane et le zirconium.

IV.2-2.c. ***Evolution de la surface $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$***

A partir de l'analyse de la couche d'oxyde naturelle formée au contact de l'atmosphère après polissage, nous avons aussi évalué son évolution avec la durée d'exposition à l'air, le traitement de stérilisation et d'immersion dans une solution saline (PBS).

- **Evolution de la couche superficielle avec le temps d'exposition à l'air**

D'après une analyse menée pendant plusieurs semaines sur l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ QC + L (obtenu par trempe sous vide), la composition chimique de la couche d'oxyde et son épaisseur équivalente évoluent légèrement avec le temps d'exposition à l'air [66].

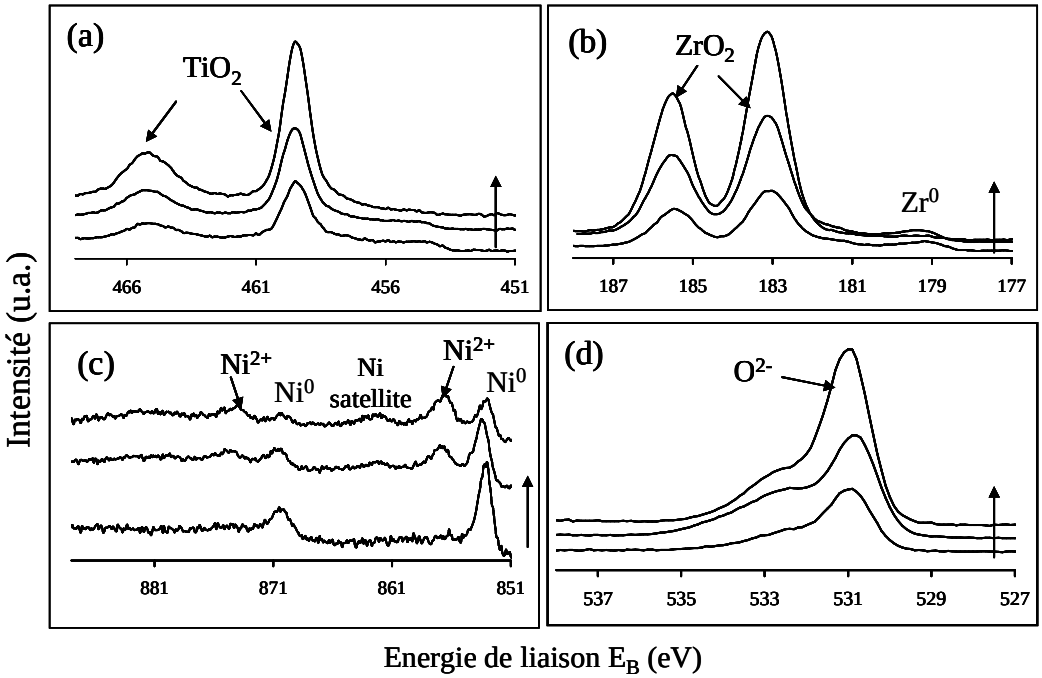


Figure IV.25 : Spectres XPS de **(a)** Ti 2p, **(b)** Zr 3d, **(c)** Ni 2p et **(d)** O 1s pour l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ QC + L. Les analyses ont été effectuées avec un angle de 90°. Les flèches indiquent la croissance du temps d'exposition : après polissage, une semaine et deux mois [66].

Pour des temps d'exposition courts, les éléments métalliques sont encore visibles (Fig. IV.25-c). Le nickel est même essentiellement sous cette forme. L'augmentation du temps d'exposition provoque un épaississement de la couche d'oxyde, puisque celle-ci double en deux mois atteignant 76 Å (valeur assez élevée !), ainsi qu'une augmentation du pourcentage de nickel oxydé dans la couche superficielle (de 2% à 8%) et dans la sous-couche métallique (de 55% à 84 %) [66].

		Couche d'oxyde			Sous-couche métallique		
	d_{Ox} (Å)	Ti (%)	Zr (%)	Ni (%)	Ti (%)	Zr (%)	Ni (%)
Nominale		/	/	/	45	38	17
T_0	34	44	54	2	19	25	55
1 semaine	42	38	54	8	28	22	50
2 mois	76	41	51	8	8	8	84

Tableau. IV.12 : Evolution de l'épaisseur de l'oxyde et de la composition élémentaire (en pourcentage atomique) des couches superficielle et métallique pour différentes durées d'exposition à l'air [66].

Le nickel reste essentiellement ségrégué sous une couche mixte TiO_2/ZrO_2. Les pics relatifs aux éléments métalliques (Ti^0, Zr^0) ne sont plus visibles après deux mois d'exposition à l'air, ce qui rend le calcul de l'épaisseur de la couche assez difficile étant donné le modèle adopté. Il semble toutefois qu'un état stable soit atteint après plusieurs semaines d'exposition. Il serait nécessaire de mener une étude plus approfondie de la cinétique d'oxydation pour confirmer cette hypothèse.

- **Effet de la stérilisation sur la couche d'oxyde**

Les spectres correspondant aux niveaux de cœur de Ti 2p, Zr 3d, Ni 2p, O 1s et C 1s ont été enregistrés avant et après le traitement de stérilisation (Fig. IV.26) afin de caractériser parfaitement la surface en contact avec les cellules. Rappelons que la stérilisation consiste en un traitement thermique à 180°C pendant 2h dans un four à chaleur sèche.

Cette analyse a été menée sur l'échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe avec une dispersion de nanocristaux β (Am+β) [67]. Le tableau IV.13 résume les compositions chimiques de la couche d'oxyde, de l'alliage sous celle-ci ainsi que les épaisseurs équivalentes d_{Ox} obtenues.

	Sous-couche métallique			Couche d'oxyde				Epaisseur
	Ti (%)	Zr (%)	Ni (%)	Ti (%)	Zr (%)	Ni (%)	O(%)	d_{Ox} (Å)
Avant stérilisation	20	22	58	11,1 (38 %)	16,2 (56 %)	1,5 (5 %)	71,2	61
Après stérilisation	14	5	80	12,0 (40 %)	16,7 (55 %)	1,4 (5 %)	69,8	63

Tableau IV.13 : Composition élémentaire (pourcentage atomique) des couches d'oxyde et métallique et épaisseur de la couche d'oxyde avant et après le traitement de stérilisation de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+β.

Si les formes oxydées des diverses éléments de l'alliage sont visibles avant et après stérilisation aux mêmes énergies de liaison, la contribution de la forme métallique est très faible après traitement thermique pour le titane (Fig. IV.26-a) et le zirconium (Fig. IV.26-b). Le nickel métallique (Fig. IV.26-c) reste visible, mais le ratio entre l'intensité des espèces oxydées I_{Ni}^{Ox} et du métal I_{Ni}^{M} a augmenté. Ces observations laissent supposer un épaississement de la couche d'oxyde suite à la stérilisation, hypothèse confirmée par le calcul de l'épaisseur de celle-ci (Tableau IV.13). Néanmoins, la variation est faible (+3 %).

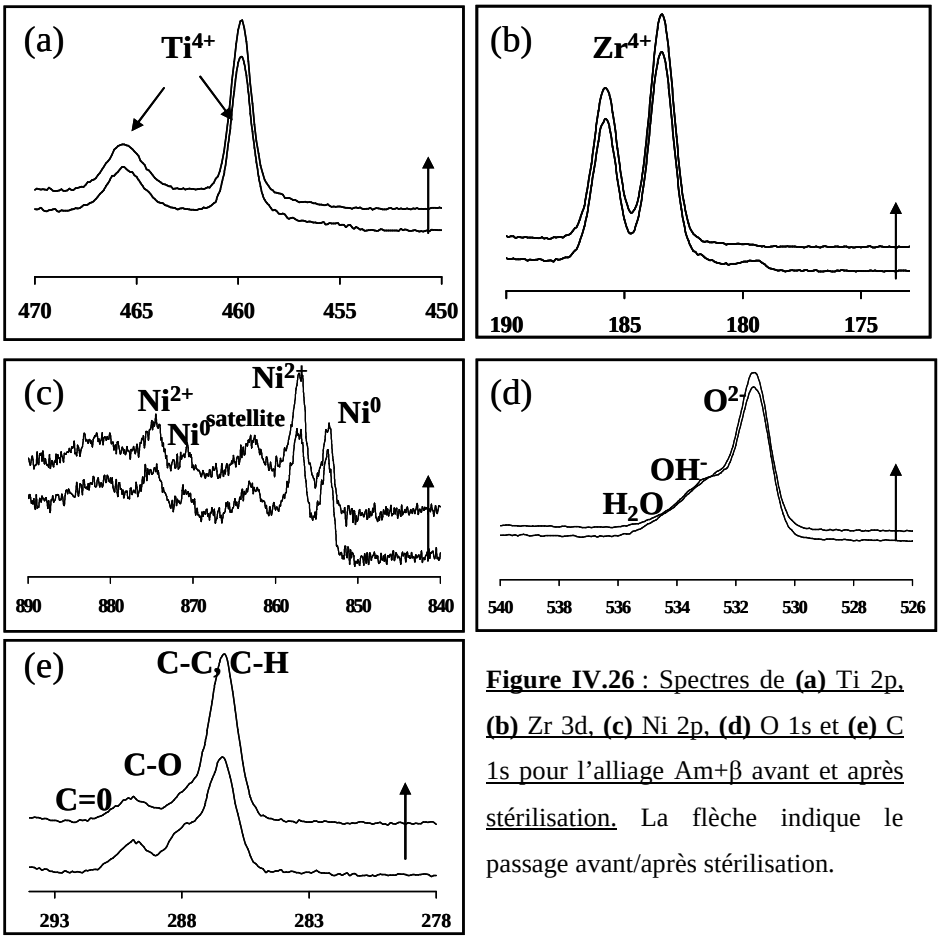


Figure IV.26 : Spectres de **(a)** Ti 2p, **(b)** Zr 3d, **(c)** Ni 2p, **(d)** O 1s et **(e)** C 1s pour l'alliage Am+β avant et après stérilisation. La flèche indique le passage avant/après stérilisation.

L'évolution de composition de la couche superficielle au cours du traitement de stérilisation est faible : la proportion relative en oxydes de titane augmente très légèrement au détriment des oxydes de zirconium, le nickel oxydé étant constant. Les deux spectres O 1s sont quasiment superposables. Les espèces carbonées, polluants atmosphériques essentiellement, sont toujours présentes. La sous-couche métallique s'est appauvrie en Ti et Zr au profit de la ségrégation du nickel dans la sous-couche métallique.

Le traitement de stérilisation, effectué en amont des cultures cellulaires, n'a que peu d'effet sur la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Encore une fois, rappelons que nous n'avons aucune information sur la cristallinité de surface par l'XPS, qui pourrait évoluer avec la stérilisation et éventuellement influer sur les propriétés surfaciques du matériau.

- **Effet couplée stérilisation-immersion sur la couche d'oxyde**

L'analyse de la surface d'un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ après stérilisation et immersion dans une solution tampon PBS (50 min) a donné les résultats présentés sur la figure IV.27.

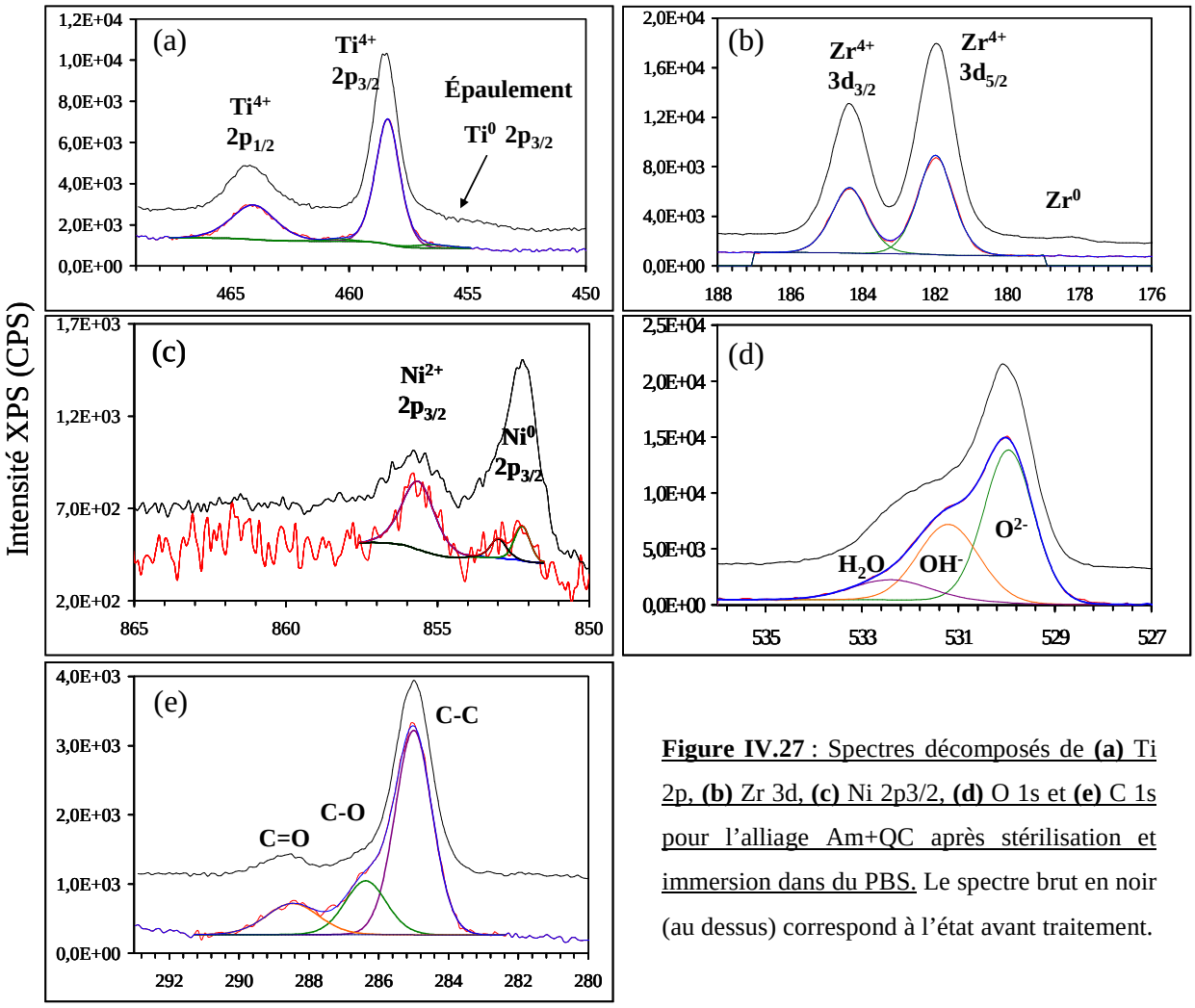


Figure IV.27 : Spectres décomposés de **(a)** Ti 2p, **(b)** Zr 3d, **(c)** Ni 2p3/2, **(d)** O 1s et **(e)** C 1s pour l'alliage Am+QC après stérilisation et immersion dans du PBS. Le spectre brut en noir (au dessus) correspond à l'état avant traitement.

L'allure générale des spectres est similaire avant et après traitement de stérilisation/immersion : les spectres du titane (Fig. IV.27-a) et du zirconium (Fig. IV.27-b) sont les plus intenses tandis que le nickel (Fig. IV.27-c) est très bruité ce qui traduit sa faible contribution dans les couches superficielles analysées. Sur l'ensemble des spectres, les positions des principaux pics (normalisées sur C 1s 285,0 eV) sont identiques. Les pics relatifs aux espèces métalliques ont disparu pour Ti et Zr. La contribution Ni^0 $2p_{3/2}$ est encore visible à 852,2 eV (Fig. IV.27-c) mais son intensité par rapport au pic de Ni^{2+} $2p_{3/2}$ (853 eV et 855,6 eV) a largement diminué. Cette observation, soulignant l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, est corroborée par le calcul effectué à partir de l'unique signal du nickel métallique. Le résultat obtenu (d_{Ox}=97 Å) est certainement surestimé mais démontre néanmoins une importante augmentation de l'épaisseur équivalente (+ 100 %).

L'analyse des spectres du niveau de cœur C 1s (Fig. IV.27-e) et O 1s (Fig. IV.27-d) met en avant une évolution des espèces adsorbées à la surface de l'échantillon : la part en intensité des pics relatifs aux espèces C-O (286,4 eV) et C=O (288,5 eV) augmente tout comme celle relative aux espèces hydroxylées (531,5 eV).

Le tableau IV.14 résume les compositions des couches superficielles analysées obtenues avant et après traitement.

	Sous-couche métallique			**Couche d'oxyde**				**Epaisseur**
	Ti (%)	**Zr (%)**	**Ni (%)**	**Ti (%)**	**Zr (%)**	**Ni (%)**	**O (%)**	**d_{Ox} (Å)**
Surface initiale *	9,9	10,6	79,3	11,6 (34 %)	21,9 (63 %)	1,1 (3 %)	66,9	45
Après traitement	< 0,1	< 0,1	99,9	11,7 (41 %)	16,5 (58 %)	0,3 (1 %)	71,4	97**

Tableau IV.14 : Composition élémentaire des couches d'oxyde et métallique et épaisseur de la couche d'oxyde avant et après le traitement de stérilisation-immersion de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC. (Les pourcentages donnent la quantité relative de chacun des métaux oxydés en surface.)
* Données présentées dans tableau IV.11. ** Valeur estimée via la macro en annexe A.6.

D'après le paragraphe précédent, la stérilisation influe essentiellement sur l'épaisseur de la couche d'oxyde et non sur sa composition en termes d'espèces métalliques. L'immersion d'un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ dans une solution tampon PBS conduit au même résultat : la proportion des éléments dans la couche d'oxyde varie peu après le traitement. Il est intéressant de remarquer que les oxydes de nickel, considérés comme toxiques pour les cellules, diminuent encore au profit des oxydes de titane et de zirconium.

IV.2-2.d. ***Hypothèse sur le modèle d'oxydation de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$***

Pour comprendre les gradients de composition chimique entre l'alliage massif et sa surface, obtenus suite à une exposition à l'air ou par un traitement de stérilisation et immersion, il faut revenir sur le processus général d'oxydation. Les étapes initiales lors de l'oxydation d'une surface métallique mettent en jeu un grand nombre de paramètres tant chimiques que physiques, telles que la chimisorption de l'oxygène, la nucléation et la croissance d'ilots oxydés. Ces derniers formeront par la suite un film continu à la surface du métal. La croissance de la couche d'oxyde est gouvernée par la diffusion des espèces dans ce film. Cependant, dans le cas d'un alliage multi-élémentaire, la multiplicité des oxydes possibles rend d'autant plus complexe l'étude des systèmes.

Dans le cas du ternaire Ti-Zr-Ni, les enthalpies de formation des espèces oxydées stables font apparaître une **large différence de réactivité des métaux avec l'oxygène** : ΔH_f (ZrO_2) = -1101 kJ.mol^{-1} [68], ΔH_f (TiO_2) = -956 kJ.mol^{-1} et ΔH_f (NiO) = -241 kJ.mol^{-1} [69].

Ainsi, lors d'une exposition à l'air, les espèces les plus réactives comme Zr et Ti vont former respectivement ZrO_2 et TiO_2 à la surface de l'échantillon. Ce phénomène explique l'enrichissement de la couche d'oxyde en Zr par rapport à sa proportion élémentaire dans l'alliage initial (Tableau IV.11). Le titane présent dans la couche d'oxyde est presque à la proportion de l'alliage (autour de 40 % - Tableau IV.11). Quant au nickel, il est largement en deçà de la densité atomique attendue (17 % dans l'alliage). Comme la diffusion du métal au travers de la couche d'oxyde est supérieure à celle de l'oxygène, l'oxyde croît surtout vers l'extérieur [69]. Un gradient de concentration d'oxygène se forme entre la surface et le matériau massif ce qui augmente progressivement la distance moyenne de diffusion entre le nickel et l'oxygène. Ni ne s'oxydera donc qu'après les deux autres métaux [70].

A partir des données expérimentales et des rappels thermodynamiques, il est possible de modéliser la formation de l'oxyde à la surface des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (Fig. IV.28).

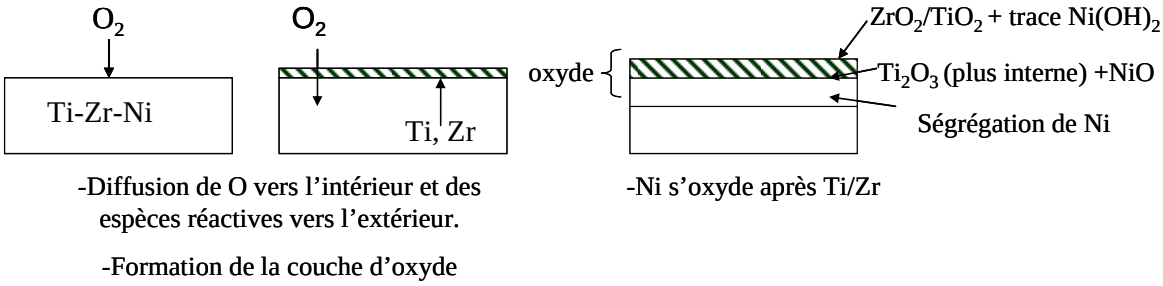


Figure IV.28 : Modèle hypothétique d'oxydation de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

D'après les résultats obtenus pour différentes durées d'exposition à l'air (Tableau IV.12), l'oxyde semble atteindre un état stationnaire après plusieurs semaines. Il apparait un **gradient de composition entre la surface et l'intérieur du matériau massif avec une couche interfaciale métal/oxyde enrichie en Ni** et une contribution maximale de Zr et Ti dans la couche superficielle. Il est à noter que ce phénomène d'oxydation sélective dépend uniquement de la composition chimique [71] : la microstructure n'a aucun effet. Les mêmes observations ont été faites dans le cas des binaires Ti-Ni [55,62,65,69] et Zr-Ni [53]. Ces phénomènes de diffusion au travers du matériau font aussi apparaitre des espèces moins oxydées telle que Ti_2O_3 dans les zones où la concentration en oxygène est plus faible. Nous n'avons pas pu mettre en évidence, par les analyses angulaires en XPS, une réelle stratification de la couche d'oxyde car la rugosité de l'échantillon était trop importante. Nous pouvons toutefois émettre l'hypothèse d'une zone Ti_2O_3 contenant des traces de NiO localisée en deçà de la surface, près de l'interface oxyde/métal.

La stérilisation n'accentue que très peu ce phénomène : d'une part la couche d'oxyde s'épaissit légèrement avec une proportion inchangée en espèces Ni-O, d'autre part la sous-

couche métallique est appauvrie en Ti et Zr au profit de Ni (Tableau IV.13). Par contre, nous avons pu remarquer une évolution des oxydes de nickel au profit de $Ni(OH)_2$. D'un point de vue thermodynamique, l'élévation de température joue un rôle important dans la diffusion des espèces ioniques à l'intérieur de la couche d'oxyde [49] ce qui expliquerait à la fois l'épaississement de la couche d'oxyde par diffusion de l'oxygène et des espèces cationiques (croissance mixte) et la formation d'hydroxydes de nickel par diffusion de cet élément vers la surface. **L'apport de chaleur favorise majoritairement l'oxydation des espèces les plus réactives (Ti et Zr), créant alors un gradient chimique entre le matériau et sa surface.**

Si après stérilisation, les pics associés aux espèces métalliques sont encore visibles sur les spectres, après immersion l'épaisseur de la couche superficielle augmente de telle sorte que seule l'interface oxyde/métal, très enrichie en nickel, est encore visible : $Ti^{(0)}$ et $Zr^{(0)}$ ne sont plus détectés. La faible proportion de nickel oxydé présente dans la couche superficielle est principalement sous la forme $Ni(OH)_2$.

IV.2-2.e. ***Oxydation et énergie de surface : deux critères liés***

L'analyse de la composition chimique permet aussi de mieux comprendre les résultats obtenus pour la mouillabilité et l'énergie de surface. La similitude de composition entre les couches d'oxydes explique les faibles différences d'énergie de surface des substrats au contact de l'atmosphère. De plus, toutes les surfaces sont recouvertes d'une couche de contamination identique, visible au travers de l'élément carbone (C 1s).

La proportion en éléments Ti et Zr de la couche d'oxyde apporte une information complémentaire aux calculs de l'énergie. En effet, si l'on regarde la contribution du zirconium dans la couche d'oxyde (Tableau IV.11), le ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC a la plus forte valeur (63 %). C'est aussi le substrat dont l'énergie de surface (et la mouillabilité) est la plus proche de celle du zirconium pur : σ_s (Am + QC) = 45,46 $mJ.m^{-2}$ contre σ_s (Zr) = 47,35 $mJ.m^{-2}$. De même, le substrat qui présente la plus forte contribution du titane dans la couche d'oxyde (46% pour la plaque quasicristalline) a aussi une énergie de surface proche de celle du métal pur : σ_s (QC) = 56,63 $mJ.m^{-2}$ contre σ_s (Ti) = 56,02 $mJ.m^{-2}$. Globalement, les mesures de composition chimique obtenues par XPS, qui mettent en avant une contribution mixte Ti/Zr dans la couche d'oxyde des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, sont en accord avec les énergies de surface calculées et les mesures de mouillabilité, intermédiaires entre les deux métaux purs.

IV.2-2.f. ***Oxydation et biocompatibilité***

Les analyses XPS des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ont permis de mettre en évidence la faible concentration en nickel de la couche superficielle de l'alliage. Ce résultat est extrêmement intéressant pour les études de biocompatibilité. En effet, en raison de la toxicité du nickel, l'utilisation d'alliages contenant cet élément dans le cas des implants est souvent sujet à de vives polémiques, le nickel ayant été reconnu comme facteur de stress pour les cellules [72]. Le cycle de réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} est thermodynamiquement possible en présence de ligands intracellulaires comme l'azote de l'imidazole dans l'histidine (acide aminé). Une fois lié, des hydroperoxides organiques favorisent la réduction des espèces Ni^{3+} : ces cycles produisent des radicaux OH°**,** néfastes aux cellules. Comme le nickel relargué dans l'organisme est directement fonction de sa concentration à la surface de l'alliage, son taux surfacique (notamment la part Ni^{3+}) est déterminant pour la biocompatibilité d'un alliage métallique. Les analyses XPS de la surface exposée à l'air n'ont pas fait apparaître d'espèces Ni^{3+}. De plus, les résultats biologiques après plusieurs jours de culture n'ont pas mis en évidence de souffrance cellulaire. Il semble donc que la faible proportion du nickel, même si l'espèce hydroxylée $Ni(OH)_2$ est en surface, n'est pas délétère au développement de cellules.

De même, l'oxyde ZrO_2 est de plus en plus utilisé en implantologie pour sa très grande stabilité chimique et mécanique, ainsi que pour sa biocompatibilité. Sa forte proportion à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, en présence de l'oxyde TiO_2, reconnu lui aussi pour sa biocompatibilité, est un résultat intéressant pour le développement d'implants $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Il faudra néanmoins, dans un futur proche, chercher un remplaçant au nickel, afin de prévenir les éventuelles réactions à long terme de l'organisme d'accueil. La limite actuelle reste les conditions de formation des microstructures recherchées (amorphe, quasicristaux).

Résumé :

L'analyse par XPS des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ utilisés dans le cadre des cultures cellulaires a mis en avant la similitude de leur surface du point de vue de la composition chimique. La couche d'oxyde est essentiellement constituée des **oxydes stables ZrO_2 et TiO_2**, formés spontanément au contact de l'air. Les oxydes et hydroxydes de nickel moins stables sont minoritaires ce qui est favorable à la biocompatibilité du matériau. L'hypothèse d'un modèle à trois niveaux a été décrite : le matériau massif $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ se recouvre progressivement d'une couche d'oxyde, la zone métallique interfaciale étant largement enrichie en nickel en raison de sa plus faible réactivité avec l'oxygène.

Les traitements de stérilisation et d'immersion dans un milieu salin, qui n'ont que peu d'effet sur la composition de la couche d'oxyde, jouent essentiellement sur l'épaisseur de celle-ci.

Du point de vue global, **la microstructure n'a aucun effet sur la composition de la couche d'oxyde**, réelle interface entre le milieu biologique et le matériau. Il se peut néanmoins que localement la présence de nanostructures (β/QC) modifie la composition chimique de surface, mais la technique XPS ne permet pas d'atteindre cette résolution. De même, la microstructure de surface pourrait être différente ; d'autres analyses devraient être mises en place pour le déterminer (RX rasant, EELS).

IV.2-3. Réactivité de surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$: adsorption de la fibronectine suivie par XPS

L'adsorption de molécules organiques (protéines, polysaccharides, lipides, glycoprotéines…) est un phénomène inévitable et quasi-instantané à la surface d'un matériau immergé dans un milieu biologique. Cette étape initiale est cruciale puisqu'elle est impliquée à la fois dans le phénomène d'intégration de l'implant avec adhésion des cellules et dans des réactions délétères telles que les thromboses. En conséquence, la mise au point de tout biomatériau doit prendre en compte ce processus lié tant aux propriétés du substrat qu'à celles des acteurs biologiques. La dernière partie de ce travail porte sur l'analyse de la réactivité de surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ vis-à-vis de biomolécules.

Au cours de cette étude, deux cas ont été envisagés : l'adsorption des acides aminés, briques constitutives des macromolécules biologiques, et l'adsorption des protéines. La réactivité de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ vis-à-vis de l'acide glutamique a été analysée par une technique d'infrarouge de surface (PM-IRRAS). Les résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit mais sont accessibles dans la littérature [66,73]. Nous développerons par la suite uniquement l'étude menée sur l'interaction fibronectine-$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Après quelques rappels concernant les interactions protéines-substrat métallique et une description de la protéine choisie, les premiers résultats XPS de cette étude seront commentés.

IV.2-3.a. ***Interactions protéines-surfaces solides***

Les solutions biologiques réelles sont des milieux complexes qui rassemblent des macromolécules neutres, mono ou polychargées, des ions métalliques, des complexes organométalliques…Toutes ces particules évoluent dans un fluide le plus souvent en mouvement (sang, salive, urée…). Le milieu physiologique est aussi caractérisé par une température proche de 37°C et un pH évoluant entre 2 (estomac) et 8 (intestin) avec une moyenne de 7,1 pour les fluides corporels (salive, sang). Au moment de l'introduction d'un matériau, l'adsorption de molécules nécessite le passage d'un milieu tridimensionnel à une entité bidimensionnelle : la surface, souvent décrite comme le lieu géométrique qui limite la matière condensée. L'adsorption d'une molécule à la surface d'un solide est régie d'une part par un certain nombre de paramètres liés aux propriétés physico-chimiques du substrat et de la molécule, et d'autre part par la disponibilité de l'adsorbat.

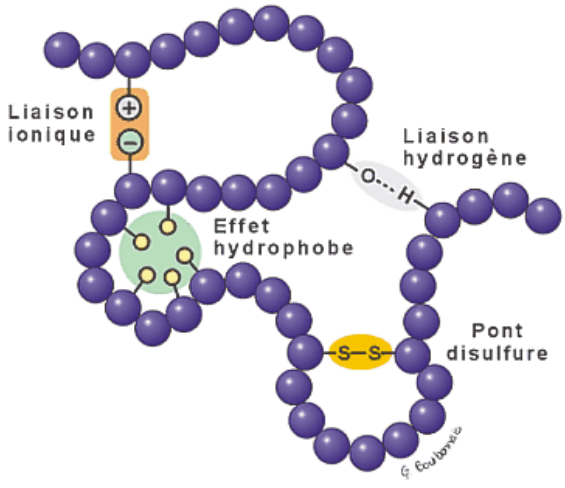


Figure IV.29 : Représentation d'une chaine d'acides aminés constituant la protéine [74].

Les différents types d'interactions intervenant dans le repliement de la macromolécule sont :

-la liaison hydrogène (faible) entre un hétéroatome porteur de doublets libres (par ex : O) et un autre porteur d'un atome H,

- le pont disulfure entre cystéines (acides aminés),

- la liaison ionique entre radicaux de charges opposées,

- l'effet hydrophobe : repliement de la chaine de façon à disposer les radicaux hydrophobes au centre.

Les protéines sont des macromolécules formées d'une succession d'acides aminés (Fig. IV.29) liés par des liaisons peptidiques. Cet assemblage forme la structure primaire. Les propriétés de chacune des briques (charge, taille, hydrophobicité…) gouvernent ensuite les structures secondaire et tertiaire, qui rendent compte de l'organisation spatiale de la protéine (repliement, hélice alpha, feuillet beta…) (Fig. IV.30). La structure quaternaire correspond ensuite à l'association de plusieurs macromolécules par des liaisons faibles (liaison H). Ainsi la taille de la biomolécule, sa charge, son dépliement ou encore la stabilité de sa structure affectent les interactions protéines-substrat. De même, les caractéristiques de la surface solide (topographie, composition, hydrophobicité, point isoélectrique) influencent le comportement interfacial des protéines.

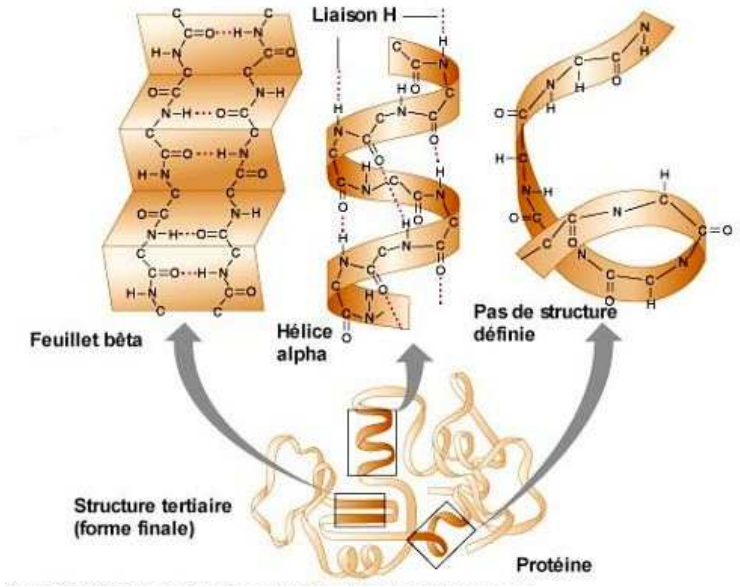


Figure IV.30 : Représentation des structures secondaires et tertiaires d'une protéine [74]

Néanmoins, l'adsorption n'est pas uniquement due aux propriétés des surfaces ou à celles des protéines mais dépend également de la disponibilité des molécules. Ces dernières peuvent rejoindre la surface d'un matériau par quatre chemins différents : la diffusion, la convection naturelle, la convection forcée ou l'association de plusieurs d'entre eux (transport couplé). La concentration, la taille des protéines ou encore la durée de contact peuvent aussi déterminer leur accès à la surface.

Une fois que les protéines sont présentes sur le solide, elles peuvent interagir avec le substrat via des forces intermoléculaires telles que les liaisons ioniques (interactions électrostatiques), les interactions hydrophobes et les interactions de transfert de charge (échange d'électron). Dans certaines conditions (chaleur, pH, ionicité), la protéine peut être dénaturée, c'est-à-dire perdre sa structure tridimensionnelle (secondaire, tertiaire ou quaternaire). La conformation de la protéine à la surface est déterminante pour la suite des évènements cellulaires (adhésion, prolifération, différenciation) [75].

IV.2-3.b. ***La fibronectine, protéine de l'adhésion***

Afin d'évaluer la réactivité de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ vis-à-vis des protéines, il nous a fallu dans un premier temps sélectionner l'une de ces macromolécules impliquées dans le phénomène d'adhésion cellulaire.

La fibronectine (Fn) est la protéine d'adhésion non-collagénique la plus étudiée. Elle est présente à forte concentration dans la matrice extracellulaire (Fn produite par les odontoblastes et ostéoblastes) ainsi que dans d'autres fluides corporels comme le plasma (300 $\mu g.mL^{-1}$). Cette glycoprotéine favorise l'adhésion et la migration cellulaire, permet l'organisation de la matrice extracellulaire et régule la différenciation embryogénique. Elle joue le rôle de médiateur cellule-cellule et cellule-substrat [76] en se liant facilement à des récepteurs membranaires de type intégrine [77].

La Fn est constituée de deux sous-unités (non identiques) de poids moléculaire unitaire compris entre 220000 Da et 240000 Da (M_{BSA} = 66000 Da) et reliées entre elles par un double pont disulfure (Fig. IV.31-a) [78]. Cette protéine comprend plusieurs domaines fonctionnels ayant chacun une activité spécifique et indépendante de celle des autres domaines. La séquence amino-terminale est capable de lier plusieurs catégories de macromolécules (fibrine, héparine) et les staphylocoques. Le domaine suivant lie le collagène (gélatine), puis un autre domaine contribue à l'attachement cellulaire par son motif RGDS (Arginine-Glycine-Acide Aspartique-Serine), qui est reconnu par les intégrines des cellules eucaryotes [77,79]. Les deux domaines carboxy-terminaux reconnaissent l'un l'héparine et l'autre la fibrine.

La composition en acides aminés de la fibronectine plasmique, publiée par Ayad *et al.* [80], est résumée dans le tableau IV.15.

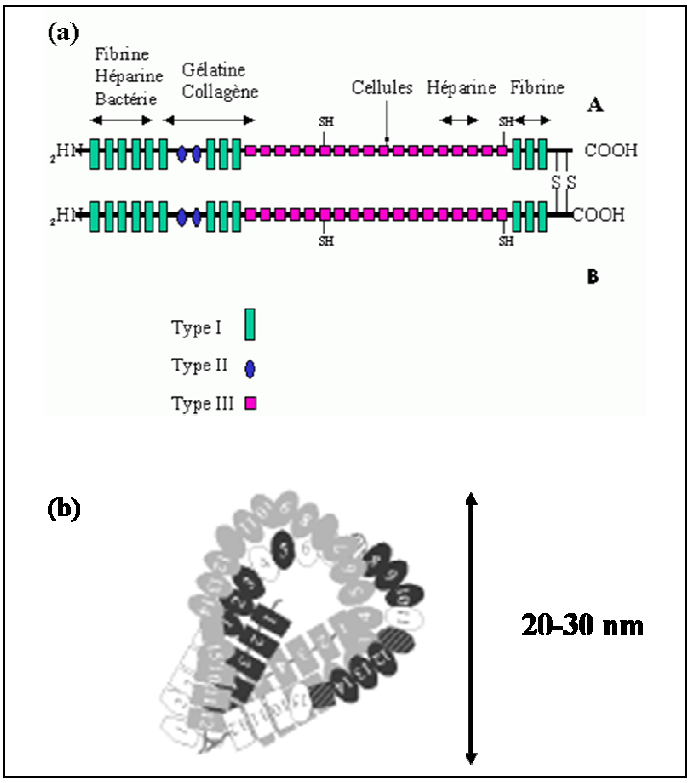


Figure IV.31 : Représentation schématique de la fibronectine **(a)** sous sa forme modulaire et **(b)** sous sa forme compacte. [78,81].

Acide aminé	Fn (%)
Alanine	4,15
Arginine	5,30
Asparagine	4,42
Acide Aspartique	4,68
Cystéine	2,74
Glutamine	5,56
Acide Glutamique	5,96
Glycine	8,17
Histidine	2,03
Isoleucine	4,77
Leucine	5,39
Lysine	3,36
Methionine	1,06
Phénylalanine	2,03
Proline	7,81
Sérine	7,95
Thréonine	10,68
Tryptophane	1,68
Tyrosine	4,15
Valine	8,12

Tableau IV.15 : Composition en acides aminés de la fibronectine du plasma humain [80].

La structure moléculaire de la fibronectine comprend trois types de séquences répétées. Le type I, aux extrémités de la protéine (N- et C-terminal), a une longueur de 45 acides aminés. Le type II comprend 60 acides aminés répétés deux fois. Le type III a 90 acides aminés et est répété de 15 à 17 fois; une de ces séquences contient le motif RGDS. La conformation de la protéine (structure tridimensionnelle) varie selon son type (plasma, cellulaire) et selon son environnement (présence d'autres protéines d'adhésion, pH…) [82]. Dans le plasma [83] ou à la surface des cellules [78], la fibronectine adopte une structure compacte (Fig. IV.31-b), maintenue par des interactions électrostatiques entre ses deux sous-unités [84]. Lorsque la force ionique augmente, les liaisons entre les chaînes se rompent et la protéine se déplie [84], atteignant une longueur totale de 600 nm [78]. La conformation de la protéine en solution n'est pas résolue à ce jour.

IV.2-3.c. ***Analyse XPS d'un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ en présence de fibronectine***

L'objectif est d'étudier l'adsorption de la fibronectine à la surface d'un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ dans les conditions physiologiques (pH = 7,4, T = 37°C, t = 45 min). L'analyse des interactions développées entre la surface métallique et la biomolécule concerne essentiellement la composition chimique de la protéine adsorbée, éventuellement sa dénaturation, ainsi que la quantité adsorbée (épaisseur équivalente de protéine). Une comparaison a été effectuée avec un substrat modèle cpTi, ainsi qu'avec d'autres surfaces métalliques (Fe-Cr, Cr), précédemment étudiées au laboratoire.

Le substrat choisi pour étudier l'adsorption de la fibronectine est l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanoquasicristallin (Am + QC). Huit concentrations de Fn en solution dans le tampon PBS ont été utilisées : [Fn] = 0, 1, 10, 20, 50, 100, 150, 200 $\mu g.mL^{-1}$.

La durée d'adsorption de 45 min a été choisie en raison de son utilisation en microbiologie dans les protocoles de prétraitement de surface par Fn. De plus, une étude, actuellement en cours au laboratoire et portant sur le suivi de l'adsorption de la fibronectine par microbalance à quartz, a montré qu'un intervalle de 45 min suffisait pour atteindre un plateau d'adsorption dès les concentrations les plus faibles.

- **Analyse des spectres pour différentes concentrations de Fn**

Pour chaque concentration de protéines ($0<[Fn]<200$ $\mu g.mL^{-1}$) et chaque substrat (cpTi, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$), nous avons, dans un premier temps, enregistré un spectre général puis les spectres haute résolution correspondant aux niveaux de cœur des espèces métalliques (Ti 2p, Zr 3d, Ni 2p) ainsi qu'aux éléments relatifs à la protéine (N 1s, O 1s, C 1s). Par souci de synthèse, nous ne présenterons que les spectres haute résolution concernant la surface $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ en contact avec la solution [Fn] = 100 $\mu g.mL^{-1}$. Ces résultats seront comparés avec ceux obtenus dans le PBS seul ([Fn] = 0 $\mu g.mL^{-1}$), déjà présentés dans la partie IV-2.2-c. Les autres spectres sont résumés dans l'annexe A.7-1.

Azote N 1s

Le spectre du niveau de cœur N 1s correspond à un pic unique. En l'absence de protéine (Fig. VI.32-a), le signal de l'azote est de faible intensité (environ 15 % de l'intensité observée quand la protéine est présente), centré à 400,3 ± 0,2 eV. Il provient certainement des contaminants de l'eau de rinçage. En présence de protéine (Fig. VI.32-b), le pic est intense, centré à 400,2 ± 0,1 eV. Cette énergie correspond aux différents environnements chimiques

de l'azote dans la protéine, principalement la liaison peptidique entre les différents acides aminés mais aussi l'azote de la fonction amine sans qu'il soit possible de les distinguer dans le signal [85].

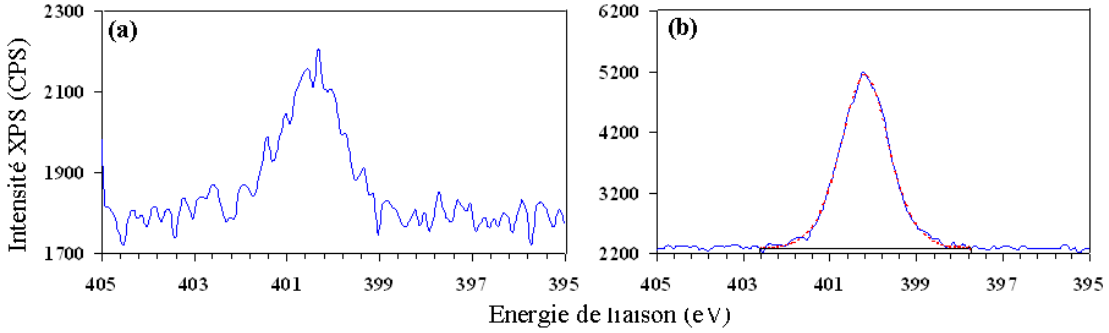


Figure IV.32 : Spectres XPS de la région N 1s pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion **(a)** dans [Fn]= 0 µg.mL^{-1} (PBS seul) et **(b)** dans [Fn] = 100 µg.mL^{-1}. Paramètres de décomposition (FWHM = 1,35 ± 0,1 eV, L/G = 50, pic symétrique).

Carbone C 1s

Le spectre du C 1s, intense et multiple même en l'absence de protéine (Fig. IV.33-a), doit être attentivement examiné. Son allure particulière reflète la contribution distincte de plusieurs environnements chimiques. D'après de précédentes études menées sur l'adsorption de l'albumine de sérum bovin (BSA) [85] et de la fibronectine à la surface de matériaux métalliques [61], plusieurs modèles de décomposition du spectre du carbone ont été proposés. Nous utiliserons celui de Tidwell *et al.* [86] dans lequel trois contributions sont prises en compte (Tableau IV.16), en accord avec le spectre observé à haute résolution sur le spectromètre ESCALAB 250. Les paramètres de décomposition considérés sont précisés dans le tableau IV.16.

N° du pic	Types de liaison	E_B (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)
C_1	C-C et C aromatiques	285,0	1,3 ± 0,1	30
C_2	C-N, C-O	285,7-286,5	1,3 ± 0,1	30
C_3	N-C=O, O-C=O	288,2	1,3 ± 0,1	30

Tableau IV.16 : Types de liaisons carbonées associées aux 3 contributions du spectre XPS C 1s et paramètres de décomposition. **E_B** : Energie de liaison, **FWHM** : Largeur à mi-hauteur, **L/G** : Pourcentage du mélange entre un pic Gaussien et Lorentzien, Les pics sont symétriques.

Cette décomposition en trois pics est un premier point de repère pour identifier la signature de la protéine adsorbée, après immersion dans la solution concentrée. En l'absence de protéine, nous avons gardé ces positions indicatives correspondant certainement à des fonctions similaires, présentes dans la contamination de surface (voir analyse surface polie, § VI.2-2.a).

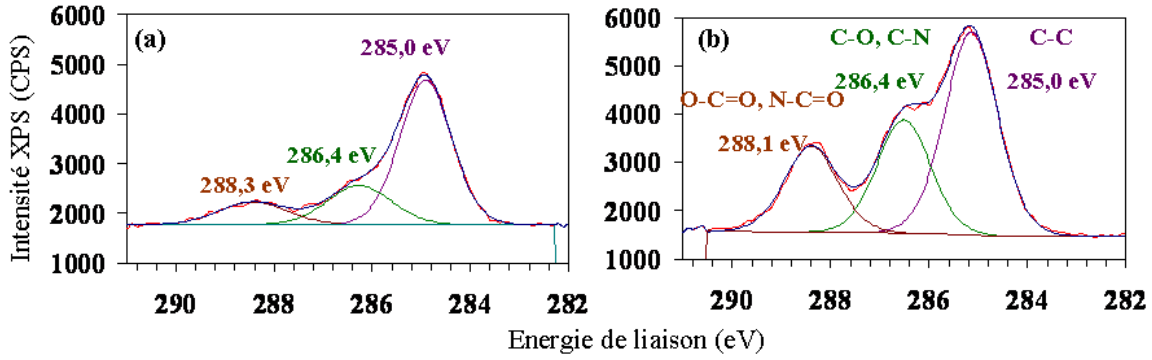


Figure IV.33 : Spectres XPS de la région C 1s pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion **(a)** dans [Fn]= 0 µg.mL^{-1} (PBS seul) et **(b)** dans [Fn] = 100 µg.mL^{-1}

Ces résultats mettent en avant une augmentation significative de la quantité de carbone à la surface de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ avec une évolution importante des pics relatifs à la protéine à 286,4 eV (C-N, C-O) et 288,1 eV (O-C=O, N-C=O). Leur contribution dans le spectre C 1s augmente respectivement de 18 % et 69 % entre [Fn]= 0 µg.mL^{-1} et [Fn]=100 µg.mL^{-1}.

Oxygène O 1s

L'adsorption de la fibronectine à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ se traduit par une très nette évolution de l'allure générale du spectre du niveau de cœur O 1s.

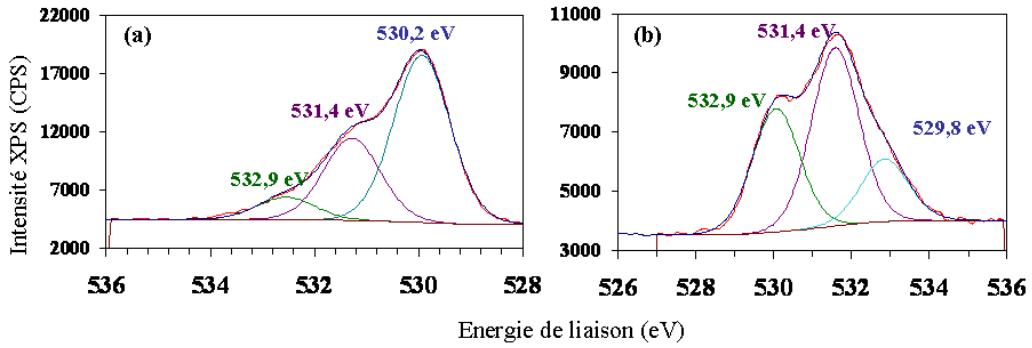


Figure IV.34 : Spectres XPS de la région O 1s pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion **(a)** dans [Fn]= 0 µg.mL^{-1} (PBS seul) et **(b)** dans [Fn] = 100 µg.mL^{-1}.

Les décompositions pour [Fn]= 0 µg.mL^{-1} et [Fn]= 100 µg.mL^{-1} mettent en évidence la présence de trois pics (Fig. IV.34). Selon les analyses XPS de la couche superficielle après polissage (§ VI.2-2.a) et les études menées sur l'adsorption de la BSA [85], le pic à 530,0 ± 0,2 eV peut essentiellement être attribué aux espèces impliquées dans la couche d'oxyde. Les deux autres à 531,4 ± 0,1 eV et 532,9 ± 0,1 eV aux hydroxydes ainsi qu'à l'oxygène des

liaisons peptidiques et des fonctions COOH non polymérisés. Ces deux contributions expliquent l'augmentation du second pic avec l'adsorption de Fn. Il est néanmoins difficile de faire une distinction claire entre ces différents environnements chimiques.

Titane Ti 2p, Zirconium Zr 3d, Nickel Ni 2p

Les spectres XPS du Ti 2p et Zr 3d de l'échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC immergé 45 min dans la solution [Fn]= 100 µg.mL^{-1} sont présentés sur la figure IV.35, ceux correspondant au PBS ayant été précédemment décrits (§VI.2-2.c). Le spectre du Ni 2p a également été enregistré (annexe A.7-1) mais le rapport signal sur bruit est tel qu'aucune analyse n'a pu être effectuée. Comme il a été souligné dans les paragraphes précédents, le signal du nickel est essentiellement caractéristique du métal. Cette observation permet d'avancer l'hypothèse d'une couche superficielle beaucoup trop importante pour que cet élément minoritaire dans la composition de surface (§VI.2-2.b) puisse encore être analysé.

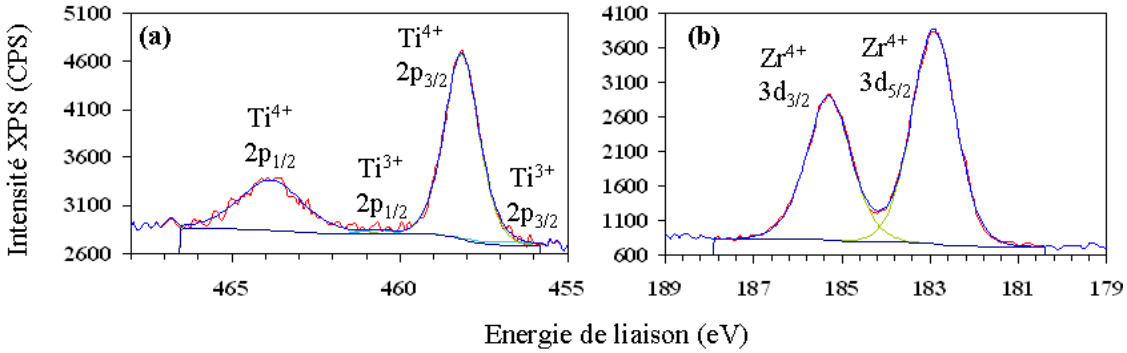


Figure IV.35 : Spectres XPS de la région **(a)** Ti 2p et **(b)** Zr 3d pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion dans [Fn] = 100 µg.mL^{-1}.

Les spectres de Ti 2p et Zr 3d corroborent aussi l'hypothèse d'une couche d'oxyde épaisse puisque les espèces métalliques ne sont plus visibles. Le rapport signal sur bruit relatif au Ti est aussi plus faible que dans les cas précédents. La décomposition des spectres a été effectuée avec les mêmes paramètres que dans les études précédentes (§VI.2-2.a). La position des pics principaux est inchangée, de même que la nature des espèces impliquées dans la couche d'oxyde (majoritairement ZrO_2 et TiO_2).

- **Interprétation des spectres XPS**

L'analyse par XPS d'un échantillon après interaction avec la Fn en solution permet de déterminer si la protéine est chimiquement intacte et d'estimer l'épaisseur équivalente de la couche de protéine adsorbée. Ainsi, les signaux XPS de l'azote et du carbone proviennent

uniquement de la protéine (excepté une éventuelle contamination) et sont, par conséquent, les empreintes de la biomolécule.

Analyse de la couche de fibronectine

Pour interpréter ces résultats, nous avons posé trois hypothèses : (i) une surface atomique plate, (ii) adsorption de la protéine selon une couche uniforme et homogène quelle que soit la concentration [Fn] de la solution et (iii) couche d'oxyde "infiniment" épaisse puisque le substrat métallique est rapidement invisible. Le modèle simple adopté est alors le suivant :

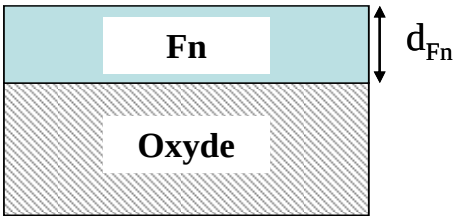


Figure IV.36 : Représentation schématique de la surface.

Comme dans le cas du paragraphe VI.2-2.b et à l'aide des données théoriques du chapitre II, il est possible de reprendre les équations XPS en les adaptant au nouveau modèle.

Par exemple, l'intensité XPS du niveau de cœur 1s de **N** émise par la couche de fibronectine (**Fn**) d'épaisseur d_{Fn} :

$$I_N^{Fn} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_{cN}) \times \sigma_N \times D_N^{Fn} \times \lambda_N^{Fn} \times \sin\beta \times \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Fn}}{\lambda_N^{Fn} \sin\beta}\right)\right] \quad \textbf{Eq. IV.10}$$

Et l'intensité XPS du niveau de cœur $2p_{3/2}$ de **Ti** émise par la couche d'oxyde (**Ox**) considérée comme "infiniment" épaisse :

$$I_{Ti}^{Ox} = k \times A(\beta) \times F \times T(E_{cTi}) \times \sigma_{Ti} \times D_{Ti}^{Ox} \times \lambda_{Ti}^{Ox} \times \sin\beta \times \exp\left(\frac{-d_{Fn}}{\lambda_{Ti}^{Ox} \sin\beta}\right) \quad \textbf{Eq. IV.11}$$

La première étape consiste à vérifier que la fibronectine adsorbée est chimiquement inchangée. A partir des intensités des pics des niveaux de cœur C 1s et N 1s, il est alors possible de calculer différents rapports atomiques : N/C_{total}, $N/(C_2+C_3)$ et C_2/C_3 dont les valeurs théoriques dans la protéine intacte sont respectivement 0.27, 0.48 et 1.20 [61]. A partir des équations relatives à l'intensité XPS du carbone C 1s et de l'azote N 1s, le calcul $N/(C_2+C_3)$ peut être approximé à :

$$\frac{N}{(C_2 + C_3)} = \frac{I_N^{Fn}}{(I_{C2}^{Fn} + I_{C3}^{Fn})} \times \frac{T(E_{cN}) \times \sigma_C \times \lambda_C^{Fn}}{T(E_{cC}) \times \sigma_N \times \lambda_N^{Fn}} \quad \textbf{Eq. IV.12}$$

Le tableau IV.17 nous permet de comparer le détail de ces rapports atomiques obtenus à partir des intensités des niveaux de cœur N 1s et C 1s pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC et cpTi immergés dans les différentes concentrations de Fn en solution.

Fn (µg.mL^{-1})	**N/C$_{total}$**		**N/(C$_2$+C$_3$)**		**C$_2$/C$_3$**	
	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	**cpTi**	**$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$**	**cpTi**	**$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$**	**cpTi**
Fn (théorie)	*0,27 (0,2-0,3 [87])*		*0,48*		*1,20*	
0	0,09	0,07	0,26	0,18	1,52	2,08
1	0,09	0,11	0,28	0,35	1,16	1,35
10	0,19	0,18	0,46	0,42	1,13	1,30
20	0,20	0,20	0,45	0,43	1,15	1,17
50	0,21	0,21	0,45	0,44	1,14	1,25
100	0,23	0,23	0,48	0,46	1,15	1,03
150	0,23	0,23	0,47	0,45	1,17	1,25
200	0,23	0,23	0,49	0,44	1,14	1,25

Tableau IV.17 : Comparaison des différents rapports atomiques calculés à partir des intensités XPS des niveaux de cœur N 1s et C 1s mesurés sur $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (Am+QC) et cpTi après 45 min d'immersion dans différentes concentrations de Fn en solution.

Pour les faibles concentrations en Fn, les ratios N/C$_{total}$ et N/(C$_2$+C$_3$) sont faibles ; ils sont affectés par la contamination de surface. Pour les solutions de plus fortes concentrations, les ratios sont cohérents avec une **conformation chimiquement intacte de la fibronectine adsorbée**.

La seconde étape consiste à calculer d'abord la concentration de Fn en surface (%at N) en fonction de celle en solution, puis l'épaisseur équivalente de la couche de fibronectine (d_{Fn}). Pour cela, il est possible d'utiliser les équations précédemment écrites (Eq. IV.10 et Eq. IV.11) avec quelques modifications dans le cas de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. En effet, comme la densité de titane (D_{Ti}^{Ox}) dans la couche mixte d'oxydes au dessus de l'alliage est inconnue, il est au préalable nécessaire d'exprimer les contributions des oxydes de titane (Zr^{4+}) et de nickel (Ni^{2+}) en équivalent Ti^{4+}. Connaissant les sections efficaces, les libres parcours moyens et les dépendances en énergie du facteur de transmission de l'appareil, l'intensité d'espèces oxydées en intensité équivalente d'espèces Ti^{4+} s'écrit :

$$I_{Ti,eq}^{Ox} = I^{Ti4+/3+}\ \text{réelle} + I^{Ti4+}\ \text{équivalente}$$

$$\text{avec } I^{Ti4+}_{\text{équivalente}} = I^{Zr4+} \times \frac{\sigma_{Ti} \times T_{Zr}}{\sigma_{Zr} \times T_{Ti}} + I^{Ni2+} \times \frac{\sigma_{Ti} \times T_{Ni}}{\sigma_{Ni} \times T_{Ti}} \qquad \textbf{Eq. IV.13}$$

A partir du ratio $I_N^{Fn}/I_{Ti,eq}^{Ox}$ pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (ou I_N^{Fn}/I_{Ti}^{Ox} pour cpTi), et en posant $\lambda_{Ti} \sim \lambda_N$, il est ensuite possible de calculer d_{Fn} pour chaque concentration [Fn] et chaque substrat. Dans le cas de l'alliage, le calcul est le suivant :

$$\frac{I_N^{Fn}}{I_{Ti,eq}^{Ox}} = \frac{\lambda_N^{Fn} \times T(E_{cN}) \times \sigma_N \times D_N^{Fn}}{\lambda_{Ti}^{Ox} \times T(E_{cTi}) \times \sigma_{Ti} \times D_{Ti}^{Ox}} \times \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Fn}}{\lambda_N^{Fn} \times \sin(\beta)}\right)\right]}{\exp\left(\frac{-d_{Fn}}{\lambda_{Ti}^{Ox} \times \sin(\beta)}\right)}$$

$$\frac{I_N^{Fn}}{I_{Ti,eq}^{Ox}} = \frac{\lambda_N^{Fn} \times T(E_{cN}) \times \sigma_N \times D_N^{Fn}}{\lambda_{Ti}^{Ox} \times T(E_{cTi}) \times \sigma_{Ti} \times D_{Ti}^{Ox}} \times \left[\exp\left(\frac{d_{Fn}}{\lambda_N^{Fn} \times \sin(\beta)}\right) - 1\right]$$

$$d_{Fn} = \lambda_N^{Fn} \times \sin(\beta) \times \ln\left[1 + \frac{\lambda_{Ti}^{Ox} \times T(E_{cTi}) \times \sigma_{Ti} \times D_{Ti}^{Ox}}{\lambda_N^{Fn} \times T(E_{cN}) \times \sigma_N \times D_N^{Fn}} \times \frac{I_N^{Fn}}{I_{Ti,eq}^{Ox}}\right] \qquad \textbf{Eq. IV.14}$$

Le signal N 1s est spécifique de la protéine puisqu'aucune contribution de N 1s significative n'a été détectée sur le substrat (Fig. IV.32-a). La figure IV.37 présente l'évolution du taux de protéine adsorbée en fonction de la concentration de fibronectine en solution, exprimé par le pourcentage atomique de N à la surface. La barre d'erreur est obtenue sur les deux mesures effectuées sur un échantillon. Le détail des calculs est présenté en annexe A.7-2.

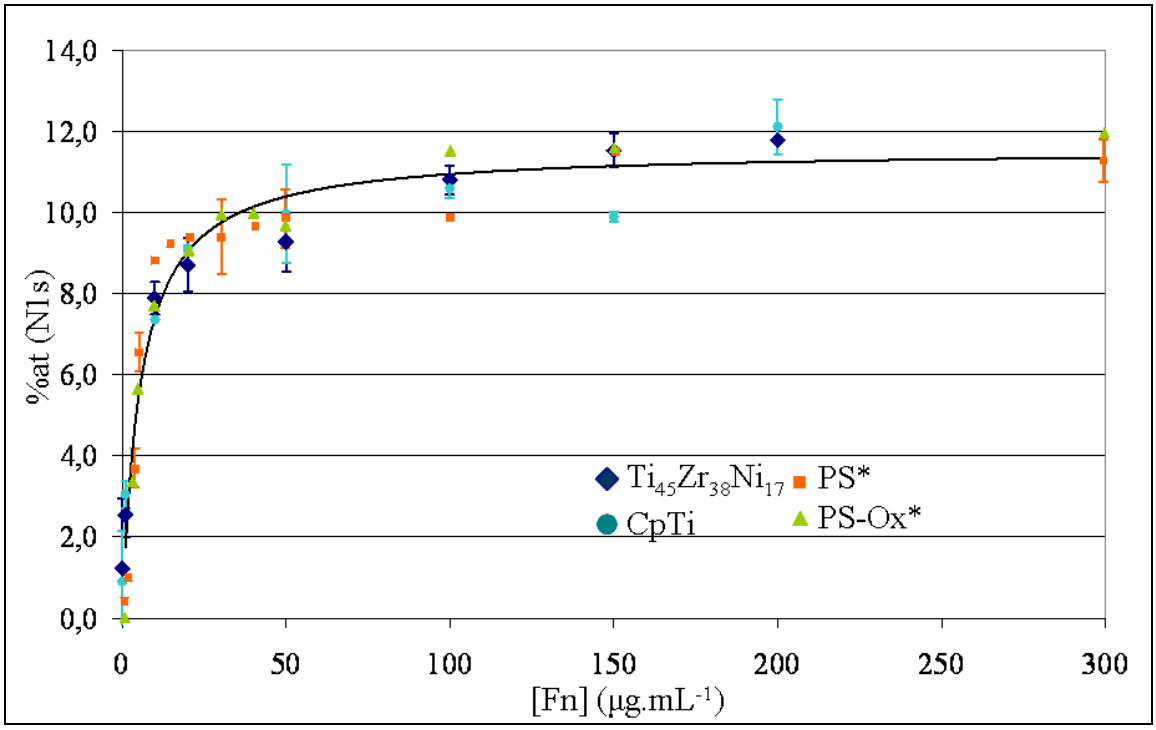


Figure IV.37 : Adsorption de la fibronectine estimée à partir des données XPS du niveau de cœur N 1s sur cpTi et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

* données relatives à l'adsorption de Fn sur du polystyrène (PS) et polystyrène oxydée (PS-Ox) [87]

L'évolution observée est similaire sur les deux surfaces. La première partie de la courbe est caractérisée par une forte augmentation jusqu'à [Fn] ~ 50 µg.mL^{-1}. La concentration de protéine en surface évolue beaucoup moins ensuite : le quasi-plateau observé correspondrait à un état de saturation de la surface, atteint pour une solution de concentration [Fn]>50 µg.mL^{-1}. Cette courbe d'adsorption est similaire aux données relatives à l'adsorption de Fn sur Fe-Cr [61] ou sur des substrats de polystyrène (Fig. IV.37) [87]. La saturation obtenue dans le cas présent pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et cpTi est intermédiaire entre 60 µg.mL^{-1} pour Fe-Cr et 150 µg.mL^{-1} pour le polystyrène.

Pour compléter ces données, la figure IV.38 présente l'évolution de l'épaisseur équivalente de fibronectine dans le cas de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et de cpTi pour les huit solutions de protéines considérées. A ces données ont été rajoutées celles relatives aux alliages Fe-17Cr [61] et Cr, étudiés au laboratoire dans les mêmes conditions.

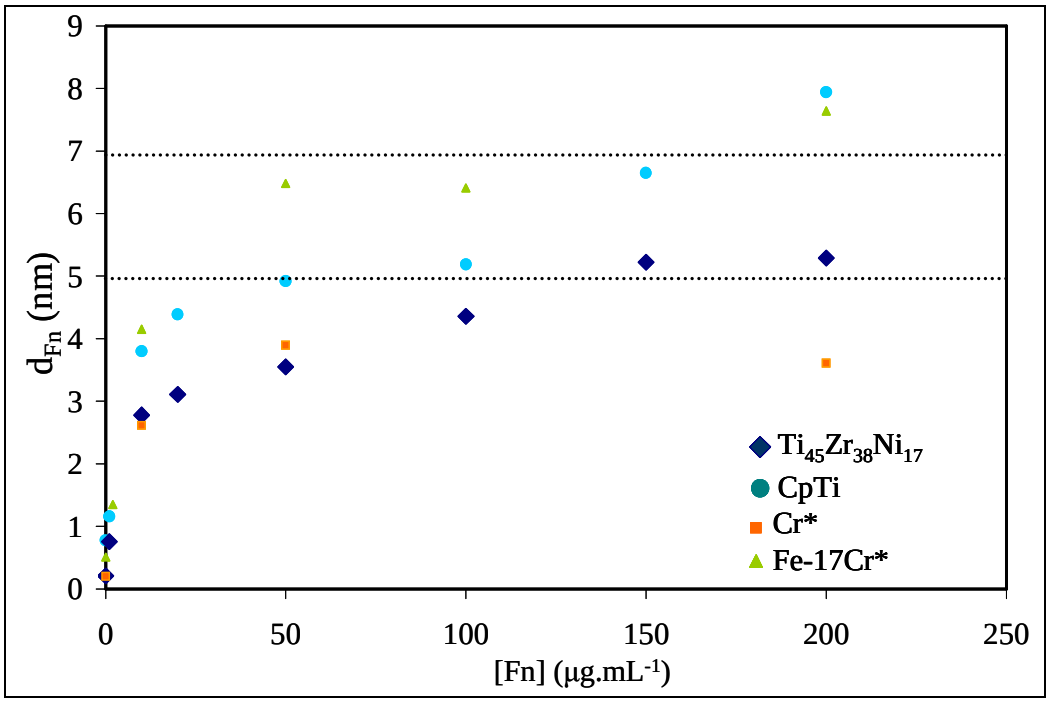


Figure IV.38 : Epaisseur équivalente de la couche de fibronectine estimée à partir des données XPS sur l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et cpTi.* données relatives à l'adsorption de Fn sur Fe-17Cr [61] et Cr.

L'épaisseur équivalente de protéine obtenue au niveau du plateau de saturation est de l'ordre de 5 nm pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et de 7 nm sur cpTi. Les résultats obtenus peuvent être comparés aux épaisseurs de Fn sur différents substrats. cpTi et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ présentent des adsorptions intermédiaires entre le Cr et le Fe-Cr [61], matériau utilisé en chirurgie. Dans le cas des études menées sur du polystyrène et du polystyrène oxydé, cette épaisseur a été évaluée respectivement à 8,2 nm (fraction recouverte de 70%) et 7,1 nm (fraction recouverte de 80%) [87]. Sur du polyvinyl fluoride, elle est de 7,1 nm pour une fraction de surface recouverte de 90%. Notre calcul pour l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ satisfait donc les autres études puisque la valeur approximative de 5 nm a été évaluée pour 100 % de surface recouverte.

Nous obtenons donc l'équivalent d'une monocouche de fibronectine si l'on assimile la protéine à un cylindre de dimension 6 nm x 60 nm [87].

Analyse de la couche d'oxyde

A partir des données relatives aux éléments de l'alliage et du modèle adopté (Fig. IV.36), il est aussi possible d'estimer l'évolution en terme de composition de la couche d'oxyde. Le calcul de son épaisseur est au contraire impossible car les signaux métalliques deviennent très rapidement invisibles. De plus, nous avons précédemment montré qu'après immersion dans la solution tampon PBS ([Fn] = 0 $\mu g.mL^{-1}$) l'épaisseur équivalente de l'oxyde était de l'ordre de la limite de détection de l'XPS (~10 nm) (§ II-2.2-c).

Pour évaluer la composition relative de la couche d'oxyde en terme de pourcentage d'espèces Ti, Zr, Ni, nous avons utilisé l'équation Eq. IV.11 appliquée à chaque élément. En isolant la densité atomique de l'élément dans la couche d'oxyde D_i^{Ox}, il est possible de calculer le pourcentage atomique de chaque espèce en calculant : $\%_i^{Ox} = D_i^{Ox} / \sum D_i^{Ox}$ (annexe A.7-2). Le tableau IV.18 résume les compositions atomiques de la couche d'oxyde en fonction de la concentration de la solution [Fn].

Fn ($\mu g.mL^{-1}$)	d_{Fn} (Å)	Ti (%)	Zr (%)	Ni (%)
0	2,7 ± 2*	41	58	3
1	9,6 ± 2,1	42	56	2
10	32,9 ± 2,7	43	55	2
20	36,8 ± 3,7	44	56	0
50	41,6 ± 5,5	47	53	0
100	50,3 ± 1,6	45	55	0
150	59,4 ± 4,5	47	53	0
200	60,1 ± 2,7	48	52	0

Tableau IV.18 : Evolution de la composition de la couche d'oxyde en pourcentage atomique des différents métaux sur $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (Am+QC) après 45 min d'immersion dans différentes concentrations de Fn en solution.
* Epaisseur liée à la contamination superficielle. (l'écart-type moyen pour chaque point est ± 2 %)

Ces résultats montrent que **l'adsorption de la fibronectine à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ne modifie pas significativement la composition de la couche d'oxyde**. La proportion de nickel n'a pas pu être évaluée de façon précise en raison du faible rapport signal sur bruit du spectre Ni 2p. Néanmoins, il pourrait encore être présent dans une proportion inférieure à 1 %.

IV.2-3.d. ***Conclusion sur l'adsorption de Fn sur $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$***

Cette étude nous permet de conclure que la fibronectine peut s'adsorber à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC dans un ordre de grandeur équivalent à celui de cpTi, biomatériau actuellement commercialisé. Il semblerait qu'à partir de [Fn] ~50 $\mu g.mL^{-1}$, la surface des matériaux soit totalement recouverte par la fibronectine, avec, pour un modèle de couche homogène uniforme, une épaisseur équivalente maximale de Fn de 5-6 nm. Cependant, il nous est impossible à partir des données actuelles de mettre en évidence un effet de structure, ni même d'évaluer le type d'adsorption qui peut être globulaire ou filamenteuse. On peut simplement supposer que, dans les conditions d'adsorption (37°C, PBS pH = 7,4) la conformation adoptée par Fn en solution est de type globulaire. Mais les précédentes études menées sur Fn adsorbée ont démontré que, selon le pH et l'ionicité de l'environnement local voire la nature et la rugosité de la surface [88,89], la protéine adsorbée pouvait aussi apparaître sous forme allongée [90] ou réticulée [86]. D'autres expériences doivent donc être menées pour comprendre les mécanismes d'adsorption ainsi que pour modéliser la conformation de la protéine à la surface. La microbalance à quartz (QCM) permettrait dans un premier temps d'évaluer, par une autre méthode, la quantité de Fn à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et de déduire le taux de recouvrement de la surface [91] en combinant les résultats ainsi obtenus avec ceux de l'XPS. Des analyses AFM complèteraient ensuite cette information par une observation directe de la forme de la fibronectine et éventuellement par le calcul de la taille des globules en surface si c'est la forme adoptée. Enfin, une étude par spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) serait aussi intéressante pour déterminer la conformation de la protéine à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et ainsi savoir si le groupe RGDS, reconnu par les intégrines de la membrane cytoplasmique des ostéoblastes, est accessible aux cellules.

Les données XPS ont aussi montré que la protéine ne semblait pas influencer la composition de la couche d'oxyde sous-jacente.

Enfin, il est aussi important de souligner que lorsqu'un matériau est placé au contact des fluides corporels, de nombreuses protéines peuvent s'y adsorber et modifier sa surface. Un effet de compétition entre ces macromolécules existe alors au sein du milieu. Des analyses récemment menées sur la co-adsorption de Fn en présence d'acide plurotonique [92] montre que la quantité et le comportement de la protéine d'adhésion cellulaire est modifiée. Si les études *in vitro* d'adsorption de Fn sur l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ apportent une information sur sa réactivité vis-à-vis de biomolécules essentielles dans le processus d'intégration, la vraie réponse à sa biocompatibilité nécessite l'analyse *in vivo*, au contact de tous les éléments constitutifs du milieu biologique.

Résumé :

L'analyse par XPS de l'adsorption de la fibronectine sur cpTi et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC a donné des résultats similaires sur les deux substrats :

- l'épaisseur équivalente de protéine adsorbée est de l'ordre de 5 nm. Le plateau de saturation est atteint après 45 min d'immersion pour une concentration en Fn de 100 $\mu g.mL^{-1}$.

- la fibronectine s'adsorbe sans modification chimique.

- la couche d'oxyde sous-jacente, essentiellement constituée de TiO_2 et ZrO_2, n'est pas modifiée.

Références du Chapitre IV.

[1]: V. Toppets, V. Pastorets, V. de Behr, N. Antoine, C. Dessy, A. Gabriel, Morphologie, croissance et remaniement du tissue osseux, *Ann. Med. Vét. 148* **(2004)**, 1-13.

[2]: P. Marie, Différenciation, fonction et contrôle de l'ostéoblaste, *Médecine/science 17* **(2001)**, 1252-1259.

[3]: S. Hattar, A. Asselin, D. Greenspan, M. Oboeuf, A. Berdal, J. M. Sautier, Potential of biomimetic surfaces to promote in vitro osteoblast-like cell differentiation, *Biomaterials 26* **(2005)**, 839-848.

[4]: C. Schmidt, D. Kaspar, M. R. Sarkar, L. E. Claes, A. A. Ignatius, A Scanning Electron Microscopy Study of Human Osteoblast Morphology on Five Orthopaedic Metals, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater) 63* **(2002)**, 252-261.

[5]: C. J. Kirkpatrick, C. Mittermayer, Theoritical and practical aspects of testing biomaterials in vitro, J. *Mater. Sci. Mater. Med. 1* **(1990)**, 9-13.

[6]: J. M. Sautier, J. R. Nefussi, N. Forest, In vitro differentiation and mineralization of cartilaginous nodules from enzymatically released rat nasal cartilage cells. *Biol. Cell. 78* **(1993)**, 181-189.

[7]: S. Loty, C. Foll, N. Forest, J. M. Sautier, Association of enhanced expression of gap junctions with in vitro chondrogenic differentiation of fetal rat septal cartilage-released cells following their dedifferentiation and redifferentiation. *Arch. Oral Biol. 45* **(2000)**, 843-856.

[8]: T.M. Lee, E. Chang, C.Y. Yang, Attachment and proliferation of neonatal rat calvaria osteoblasts on Ti6Al4V : effect of surface chemistries of the alloy, *Biomaterials 25* **(2004)**, 23-32.

[9]: D. E. Steflik, R. S. Corpe, F. T. Lake, T. R. Young, A. L. Sisk, G. R. Parr, P. J. Hanes, D. J. Berkery, Ultrastructural analyses of the attachment (bonding) zone between bon and implanted biomaterials, *J. Biomed. Mater. Res. 39* **(1998)**, 611-620.

[10]: L. C. Baxter, V. Frauchiger, M. Textor, I. apGwynn, R. G. Richards, Fibroblast and osteoblast adhesion and morphology on calcium phosphate surfaces, *Europ. Cells Mater. 4* **(2002)**, 1-17.

[11]: X. Liu, J. Y. Lim, H. J. Donahue, R. Dhurjati, A. M. Mastro, E. A. Vogler, Influence of substratum surface chemistry/energy and topography on the human fetal osteoblastic cell line hFOB 1.19: Phenotypic and genotypic responses observed in vitro, *Biomaterials 28* **(2007)**, 4535-4550.

[12]: M. M. Shalabi, A. Gortemaker, M. A. Van't Hof, J. A. Jansen, N. H. J. Creugers, Implant surface roughness and bone healing: a systematic review, *J. Dent. Res. 85* **(2006)**, 496-500.

[13]: K. Anselme, P. Linez, M. Bigerelle, D. Le Maguer, A. Le Maguer, P. Hardouin, H. F. Hildebrand, A. Iost, J. M. Leroy, The relative influence of the tupgraphy and the chemistry of TiAl6V4 surfaces on osteoblastic cell behaviour, *Biomaterials 21* **(2000)**, 1567-1577.

[14]: X. Zhu, J. Chen, L. Scheideler, R. Reichl, J. Geis-Gerstorfer, Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblasts responses, *Biomaterials 25* **(2004)**, 4087-4103.

[15]: T. P. Kunzler, T. Drobek, M. Schuler, N. D. Spencer, Systematic study of osteoblasts and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology gradients, *Biomaterials 28* **(2007)**, 2175-2182.

[16]: T. P. Kunzler, C. Huwiler, T. Drobek, J. Vörös, N. D. Spencer, Systematic study of osteoblasts response to nanotopography by means of nanoparticle-density gradients, *Biomaterials 28* **(2007)**, 5000-5006.

[17]: L. Ponsonnet, K. Reybier, N. Jaffrezic, V. Comte, C. Lagneau, M. Lissac, C. Martelet, Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour, *Mat. Sci. Eng. C 23* **(2003)**, 551-560.

[18]: H. H. Huanga, C. T. Ho, T. H. Lee, T. L. Lee, K. K. Liao, F. L. Chenb, Effect of surface roughness of ground titanium on initial cell adhesion, *Biomol. Eng. 21* **(2004)**, 93-97.

[19]: J. Folkman, A. Moscona, Role of cell shape in growth control, *Nature 273* **(1978)**, 345-349.

[20]: H. Storrie, S. I. Stupp, Cellular response to zinc-containing organoapatite: An in vitro study of proliferation, alkaline phosphatise activity and biomineralization, *Biomaterials 26* **(2005)**, 5492-5499.

[21]: J. P. Heath, G. A. Dunn, Cell to substratum contact of chick fibroblasts and their relation to the microfilament system. A correlated interference-reflexion and high-voltage electron microscope study, *J.Cell Sci. 29* **(1978)**, 197-212.

[22]: M. C. Siebers, P. J. ter Brugge, X. F. Walboomers, J. A. Jansen, Integrins as linker proteins between osteoblasts and bone replacing materials. A critical review, *Biomaterials 26* **(2005)**, 137-146.

[23]: K. Anselme, Osteoblasts adhesion on biomaterials, *Biomaterials 21* **(2000)**, 667-681.

[24]: F. Ungar, B. Geiger, A. Ben-Ze'ev, Cell contact- and shape-dependent regulation of vinculin synthesis in cultured fibroblasts, *Nature 319* **(1986)**, 787-791.

[25]: K. Anselme, M. Bigerelle, I. Loison, P. Hardouin, Kinetic study of the expression ob beta-caterin, actin and vinculin during osteoblastic adhesion on grooved titanium substrates, *Biomed. Mater. Eng. 14* **(2004)**, 545-556.

[26]: L. Bacakova, L. Grausova, J.Vacik, A. Fraczek, S. Blazewicz, A. Kromka, M. Vanecek, V. Svorcik, Improved adhesion and growth of human osteoblasts-like MG63 cells on

biomaterials modified with carbon nanoparticles, *Diamond Relat. Mater. 16* **(2007)**, 2133-2140.

[27]: D. A. Lauffenburger, A. F. Horwitz, Cell migration: a physically integrated molecular process, *Cell 48* **(1996)**, 359-369.

[28]: K. Anselme, M. Bigerelle, Modelling approach in cell/material interaction studies, *Biomaterials 27* **(2006)**, 1187-1199.

[29]: J. D. Andrade, Interfacial phenomena and biomaterials, *Med. Instrum. 7* **(1973)**, 110-120.

[30]: H. K. Levingston, C. S. Swingley, Contact angle in controlled atmospheres: some theoretical considerations, *Surface Science* ***24,*** (1971), 625-634.

[31]: E. A. Vogler, Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces, *Adv Colloid Interface Sci 74* (1998), 69-117.

[32]: J. Y. Lim, X. Liu, E. A. Vogler, H. K. Donahue, Systematic variation in osteoblast adhesion and phenotype with substratum surface characteristics, *J. Biomed. Mater. Res. 68* **(2004)**, 504-512.

[33]: J. L. Young, O. Yoshidi, J. Carl, T. B. Martin, Surface characterization of variously treated Titanium materials, *Inter. J. Oral Maxillo. Implants 16* **(2001)**, 333-342.

[34]: A. Feng, B. J. McCoy, Z. A. Munir, D. Cagliostro, Wettability of transition metal oxide surfaces, *Mat. Sci. Eng. A242* **(1998)**, 50-56.

[35]: L. Saldana, A. Mendez-Vilas, L. Jiang, M. Multigner, J. L. Gonzales-Carrasco, M. T. Perez-Prado, M. L. Gonzalez-Martin, L. Munuera, N. Vilaboa, *In vitro* biocompatibility of an ultrafine grained zirconium, *Biomaterials 28* **(2007)**, 4343-4354.

[36]: J. M. Dubois, S. S. Kang, Y. Massiani, Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals, *J. Non-Crystal. Solids 153-154* **(1993)**, 443-445.

[37]: E. Belin-Ferré, J. M. Dubois, V. Fournée, P. Brunet, D. J. Sordelet, L. M. Zhang, About the Al 3p density of states in Al-Cu-Fe compounds and its relation to the compound stability and apparent surface energy of quasicrystals, *Mater. Sci. Eng. A294-296* **(2000)**, 818-821.

[38]: E. Belin-Ferré, J. M. Dubois, About the role of hybridization in wetting and friction on Al-based complex metallic compounds, *Mater. Sci. Eng. A449-451* **(2007)**, 971-974.

[39]: J. M. Dubois, A model of wetting on quasicrystals in ambient air, *J. Non-Cryst. Solids 334-335* **(2004)**, 481-485.

[40]: P. Dubot, P. Cénédèse, D. Gratias, Influence of quasicrystal bulk structure on oxidised AlPdMn surface properties probed by electronic and vibrational spectroscopes, *Phys. Rev. B 68* **(2003)**, 033403-1 - 033403-4.

[41]: N. Rivier, Non-stick quasicrystalline coatings, *J. Non-Crystal. Solids 153-154* **(1993)**, 458-462.

[42]: R. G. Hennig, A. E. Carlsson, K. F. Kelton, C. L. Henley, Ab initio Ti-Zr-Ni phase diagram predicts stability of icosahedral TiZrNi quasicrystals, *Phys. Rev. B 71* **(2005)**, 144103-1 - 144103-10.

[43]: K. C. Baker, M. A. Anderson, S. A. Oehlke, A. I. Astashkina, D. C. Haikio, J. Drelich, S. W. Donahue, Growth, characterization and biocompatibility of bone-like calcium phosphate layers biomimetically deposited on metallic substrata, *Mat. Sci. Eng. C 26* **(2006)**, 1351-1360.

[44]: E. M. Harnett, J. Alderman, T. Wood, The surface energy of various biomaterials coated with adhesion molecules used in cell culture, *Colloids Surf. B: Biointerfaces 55* **(2007)**, 90-97.

[45]: L. Bren, L. English, J. Fogarty, R. Policoro, A. Zsidi, J. Vance, J. Drelich, N. Istephanous, K. Rohly, Hydrophilic/electron-acceptor surface properties of metallic biomaterials and their effect on osteoblast cell activity, *J. Adhesion Sci. Technol. 18* **(2004)**, 1711-1722.

[46]: K. S. Birdi, Cell adhesion on solids and the role of surface forces, *J. Theor. Biol. 93* **(1981)**, 1-5.

[47]: J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey, E. Garfunkel, Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide (110), *J. Electron. Spectroscop. Relat. Phenom.73* **(1995)**, 1-11.

[48]: P. Madhu Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sasrty, Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray spectroscopy: correlation to presence of surface states, *Thin Solid Film 358* **(2000)**, 122-130.

[49]: A. Gutiérrez, M.F. Lopez, J.A. Jimenez, C. Morant, F. Paszti, A. Climent, Surface characterization of the oxide layer grown on Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Al alloys, *Surf. Interface Anal. 36* **(2004)**, 977-980.

[50]: Y. W. Gu, B. Y. Tay, C. S. Lim, M. S. Yong, Characterization of bioactive surface oxidation layer on NiTi layer, *Appli. Surf. Sci. 252* **(2005)**, 2038-2049.

[51]: A. Lyapin, P. C. J. Graat, Quantitative analysis of the X-ray photoelectron spectra of zirconium and zirconium oxide, *Surf. Sci. 552* **(2004)**, 160-168.

[52]: A. Lyapin, L. P. H. Jeurgens, E. J. Mittemeijer, Effect of temperature on the initial, thermal oxidation of zirconium, *Acta Mater. 53* **(2005)**, 2925-2935.

[53]: Z. Song, X. Bao, U. Wild, M. Muhler, G. Ertl, Oxidation of amorphous Ni–Zr alloys studied by XPS, UPS, ISS and XRD, *Appli. Surf. Sci. 134* **(1998)**, 31-38.

[54]: A. Machet, Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température, Thèse de doctorat, Université Paris VI, Pierre et Marie Curie, Paris 2004.

[55]: G. S. Firstov, R. G. Vitchev, H. Kumar, B. Blanpain, J. Van Humbeeck, Surface oxidation of NiTi shape memory alloy, *Biomaterials 23* **(2002)**, 4863-4871.

[56]: K. S. Kim, N. Winograd, X-Ray Spectroscopic studies of Nickel-Oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment, *Surf. Sci. 43* **(1974)**, 625-643.

[57]: P. Saltykov, O. Fabrichney, J. Golcezewski, F. Aldinger, Thermodynamic modelling of oxidation of Al-Cr-Ni alloys, *J. Alloys Cpds 381* **(2004)**, 99-113.

[58]: A. F. Carley, S. D. Jackson, J. N. O'Shea, M. W. Roberts, The formation and characterisation of Ni^{3+} - an X-ray photoelectron spectroscopic investigation of potassium doped Ni(110)-O, *Surf. Sci. 440* **(1999)**, L868-L874.

[59]: R. Juškenas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, A. Selskis, V. Jasulaitiene, V. Karpavičiene, V. Kapočius, XRD, XPS and AFM stucies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni-W alloy, *Appl. Surf. Sci. 235* **(2006)**, 1435-1442.

[60]: S. M. Green, D. M. Grant, J. V. Wood, XPS Characterisation of surface modified Ni-Ti shape memory alloy, *Mat. Sci. Eng. A224* **(1997)**, 21-26.

[61]: A. Galtayries, R. Warocquier-Clérout, M.-D. Nagel, P. Marcus, Fibronectin adsorption on Fe-Cr alloy studied by XPS, *Surf. Interface Anal. 38* **(2006)**, 186-190.

[62]: L. Tan, W. C. Crone, Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation, *Acta Mater. 50* **(2002)**, 4449-4460.

[63]: S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range, *Surf. Interf. Anal. 21* **(1993)**, 165-176.

[64]: J. Grimblot, L'Analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques, Edition Masson, **(1995)**.

[65]: M. W. Roberts, M. Tomellini, Mixed oxidation states of titanium at the metal-oxide interface, *Catal. Today 12* **(1992)**, 443-452.

[66]: H. Lefaix, F. Prima, S. Zanna, P. Vermaut, P. Dubot, P. Marcus, D. Janickovic, P. Svec, Surface Properties of a nano-quasicristalline forming Ti based System, *Mater. Trans. 48* **(2007)**, 1-9.

[67]: H. Lefaix, F. Prima, P. Vermaut, R. Portier, S. Zanna, D. Janickovic, P. Svec, A. Asselin, J. M. Sautier, A. Berdal, T. Gloriant, D. Laillé, P. Marcus, Etude de la biocompatibilité d'un alliage composite amorphe nanocristallin Ti-Zr-Ni, Congrès Matériaux 2006, Dijon-France, 13-17 Novembre 2006.

[68]: L. Liu, K. C. Chan, Oxydation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass in the glassy state and the supercooled state, *Appl. Phys. A80* **(2005)**, 1734-1744.

[69]: C. L. Chu, S. K. Wu, Y. C. Yen, Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment, *Mater. Sci. Eng. A216* **(1996)**, 193-200.

[70]: J. P. Espinos, A. Fernandez, A. R. Gonzales-Elipe, Oxidation and diffusion processes in nickel-titanium oxide systems, *Surf. Sci. 395* **(1993),** 402–410.

[71]: D. Popovic, D. Naumovic, M. Bovet, C. Koitzsch, L. Schlapbach, P. Aebi, Oxidation of Al-Pd-Mn quasicrystal surfaces, *Surf. Sci. 492* **(2001)**, 294-304.

[72]: S. D. Plant, D. M. Grant, L. Leach, Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy, *Biomaterials 26* **(2005)**, 5359-5367.

[73]: H. Lefaix, F. Prima, P. Dubot, D. Janickovic, P. Svec, Surface reactivity of rapidly quenched nano-quasicrystalline ribbons with respect to biomolecules, *Mat. Sci. Eng. A 449-451* **(2007)**, 995-998.

[74]: Structure des protéines. Cours de biologie du professeur Gilles Bourbonnais, Cegep de Ste Foy, Canada. Format html. Disponible sur: www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/notesmolecules/proteines_2.htm.

[75]: K. Nakanishi, T. Sakiyama, K. Imamura, On the Adsorption of Proteins on Solid Surfaces, a Common but very complicated phenomenon, *J. Biosci. Bioeng. 91* **(2001)**, 233-244.

[76]: K. M. Yamada, M. Hayashi, S. K. Akiyama, Structure and function of fibronectin, Extracellular Matrix, Academic Press, Inc (London) LTD **(1982)**, 25-34.

[77]: J. E. Koblinski, M. Wu, B. Demeler, K. Jabob, H. K. Kleinman, Matrix cell adhesion activation by non-adhesive proteins, *J. Cell. Sci. 118* **(2005)**, 2965-1974.

[78]: D. Pellenc, Auto-assemblage de la fibronectine induit par l'adsorption : caractérisation expérimentale sur l'hydroxyapatite et étude par simulation numérique, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2005.

[79]: E. Ruoslahti, Fibronectin and its receptors, *Annu. Rev. Biochem. 57* **(1988)**, 375-413.

[80]: S. Ayad, R. P. Boot-Handford, M. J. Humphries, K. E. Kadler, C. A. Shuttleworth, The Extracellular Matrix – Factsbook (Second Ed.), Academic Press, Inc (London) LTD **(1998)**, 149-152.

[81]: C. Bisognano, Impact de la résistance antibiotique et des fluoroquinolones sur l'adhérence à la fibronectine de Staphylococcus aureus : étude fonctionnelle et mécanismes moléculaires, Thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'Université de Genève, Genève, 2000. Format html. Disponible sur :
http://www.unige.ch/cyberdocuments/theses2001/BisognanoC/these_body.html

[82]: E. C. Williams, P. A. Janmey, J. D. Ferry, D. F. Mosher, Conformational states of fibronectine, *J. Biol. Chemistry 257* **(1982)**, 14973-14978.

[83]: M. Rocco, O. Arevu, L. Zardi, Conformational state of circulating human plasma fibronectine, *FEBS Letters 178* **(1984)**, 327-330.

[84]: M. J. Benecky, R. W. Wine, C. G. Kolvenbach, M. W. Mosesson, Ionic-strength- and pH-dependent conformational states of human plasma fibronectine, *Biochemistry 30* **(1991)**, 4298-4306.

[85] : L. Lartundo-Rojas, Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fr-17Cr en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université Paris VI, Pierre et Marie Curie, Paris, 2007.

[86] : C. D. Tidwell, D. G. Castner, S. L. Golledge, B. D. Ratner, K. Meyer, B. Hagenhoff, A. Benninghoven, Static time-of-flight secondary ion mass spectrometry and x-ray photoelectron spectroscopy characterization of adsorbed albumin and fibronectine films, *Surf. Interface Anal. 31* **(2001)**, 724-733.

[87]: J. B. Lhoest, E. Detrait, P. van den Bosch de Aguilar, P. Bertrand, Fibronectin adsorption, conformation, and orientation on polystyrene substrates studied by radiolabeling, XPS, and ToF-SIMS, *J. Biomed. Mater. Res. 41* **(1998)**, 95-103.

[88]: D. E. MacDonald, B. Markovic, M. Allen, P. Somasundaran, A. L. Boskey, Surface analysis of human plasma fibronectine adsorbed to commercially pure titanium materials, *J. Biomed. Mater. Res. 41* **(1997)**, 120-130.

[89]: R. Emch, F. Zenhausern, M. Jobin, M. Taborelli, P. Descouts, Morphological difference between fibronectin sprayed on mica and on PMMA, *Ultramicroscopy 42-44* **(1992)**, 1155-1160.

[90]: H. P. Erickson, N. A. Carrell, Fibronectin in extended and compact conformations, *J. Biol. Chem. 258* **(1983)**, 14539-14544.

[91]: A. Ithurbide, I. Frateur, A. Galtayries, P. Marcus, XPS and flow-cell ECM study of albumin adsorption on passivated chromium surfaces: Influence of potential and pH, *Electrochimica Acta 53* **(2007)**, 1336-1345.

[92]: E. Detrait, J. B. Lhoest, P. Bertrand, P. van den Bosch de Aguilar, Fibronectin-pluronic coadsorption on a polystyrene surface with increasing hydrophobicity: Relationship to cell adhesion, *J. Biomed. Mater. Res. 45* **(1999)**, 404-413.

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

"Demain, dès l'aube, à l'heure où blanchit la campagne,
Je partirai […]. "
Les Contemplations (1856), Victor Hugo

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

Le titane et ses alliages sont largement utilisés en implantologie orthopédique et dentaire du fait de leurs propriétés mécaniques satisfaisantes et de leur biocompatibilité. Cependant, l'emploi de matériaux fréquemment issus d'autres domaines que le biomédical (aéronautique) conduit à une adéquation imparfaite des propriétés de ces structures au regard des critères de la biocompatibilité fonctionnelle. De nombreuses études sont donc menées pour développer de nouveaux alliages base titane spécialement adaptés au monde médical et à un environnement chimiquement et mécaniquement stressant. L'un des axes d'amélioration concerne la résistance aux frottements. L'usure des prothèses conduit à la diffusion d'ions et à l'accumulation de débris métalliques dans l'organisme, avec des conséquences à long terme non négligeables pour des patients déjà affaiblis. Parmi les nombreuses possibilités de traitement de surfaces envisagées ces dernières années, le cas des revêtements amorphes ou quasicristallins reste peu étudié, malgré les résultats encourageants sur ces structures en termes de propriétés tribologiques.

Parmi les compositions sources de structures non périodiques, le système ternaire $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ est reconnu pour sa capacité à former des quasicristaux. Les études antérieures ont mis en avant la grande sensibilité de cet alliage aux conditions d'élaboration. Aussi, avant d'utiliser des techniques complexes de traitement de surfaces (trempe laser, dépôt plasma), nous nous proposons, via une méthode modèle d'hypertrempe sur roue, d'analyser les paramètres influençant la sélection des phases dans le système $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Les échantillons ainsi préparés serviront de supports à l'étude préliminaire de sa biocompatibilité. Le présent travail s'est donc articulé autour de trois axes majeurs : la métallurgie structurale, l'analyse physico-chimique des surfaces et l'observation du comportement de cellules ostéoblastiques en présence des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempés.

La première étape a consisté en l'élaboration et la caractérisation structurale des rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempés. L'hypertrempe sur roue, technique choisie dans le cadre de ce projet, implique le refroidissement très rapide d'un métal en fusion, comme pour le dépôt

plasma ou encore la trempe laser. Elle nous a dès lors permis de simuler le processus de traitement de surface et d'obtenir des informations sur la nature et la stabilité des phases accessibles, le but étant de comprendre la relation entre la microstructure de l'alliage et les conditions de préparation. Plusieurs paramètres ont été analysés : l'effet du mode d'élaboration de l'alliage-mère, la vitesse de la roue, la température du métal et l'atmosphère de trempe. L'étude microstructurale des différents alliages ainsi élaborés a mis en avant la multitude des microstructures possibles, depuis les amorphes nanostructurés β jusqu'aux quasicristaux. La méthode d'élaboration du lingot-mère s'est avérée jouer un rôle sur la structure du ruban hypertrempé en raison de la sensibilité des phases à la présence de contaminants. Il est donc nécessaire de contrôler la préparation de l'alliage dès la co-fusion des métaux purs. De même, la vitesse de la roue ou encore l'atmosphère sont des paramètres à prendre en compte pour maîtriser les phases obtenues puisqu'ils influent directement sur la vitesse de trempe. Quand cette dernière diminue, une compétition s'opère entre la phase cristalline cubique centrée β, en équilibre à haute température avec le liquide, et la phase quasicristalline, stable à plus basse température pour une fenêtre de composition extrêmement réduite. Nous avons ainsi mis en évidence une variation de taille et de dispersion des quasicristaux (QCs) avec la vitesse de trempe qu'il est possible de contrôler en adaptant la vitesse de la roue (représentative de la vitesse de trempe). L'atmosphère dans la chambre est un autre critère à considérer en raison de son rôle dans le transfert thermique. La trempe sous vide permet d'atteindre une structure totalement dévitrifiée dans laquelle se confondent les quasicristaux (majoritaires), une phase de Laves C14 et la solution solide α. La température du métal en fusion reste en apparence un paramètre peu influant sur la structure trempée. Les expériences effectuées sur une plage de 300 K n'ont pas montré de réelles différences, tous les échantillons étant amorphes nanocristallisés β. Cependant, la température jouant essentiellement un rôle sur l'organisation topologique locale (SRO) du métal en fusion, les microstructures obtenues présentent peut-être localement des différences qui provoqueront un changement du comportement thermique du matériau (température de dévitrification, nature des phases formées…).

En cohérence avec cette première étape, nous avons considéré la stabilité thermique des microstructures obtenues et analysé par des méthodes *in situ* (DSC, résistivité) et *ex situ* (RX, MET) les différentes phases accessibles par un recuit contrôlé. Nous avons ainsi mis en évidence la possibilité d'obtenir des quasicristaux à partir de structures amorphes nanocristallisées. Leur processus de dévitrification se caractérise par une succession de transformations de phases dont la première correspond à la précipitation de QCs dans la matrice amorphe. Cette observation confirme par ailleurs la présence de clusters icosaédriques dans la structure après refroidissement rapide. Les précipités β présents dans l'alliage hypertrempé évoluent selon un mécanisme similaire aux matériaux β-métastables : des sous-domaines ω isotherme apparaissent dès 573 K au sein de la phase cubique centrée. Les structures accessibles par traitement thermique d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanocristallisé sont donc relativement complexes, de type "amorphe + β/ω_{iso} + QC". Pour des recuits à plus haute température, le système évolue vers un mélange d'intermétallique

($(Ti/Zr)_2Ni$) et de phase de Laves C14. Le devenir des précipités β/ω_{iso}, notamment la formation d'une solution solide α, n'a pas pu être clairement déterminé.

L'analyse détaillée des structures intermédiaires (amorphe + β/ω_{iso} + QC) a mis en évidence l'existence de relations d'orientation (OR) entre les précipités β/ω_{iso} et les quasicristaux, nouvellement formés dans l'amorphe. Bien que des ORs identiques à celles présentement observées aient déjà été décrites pour d'autres systèmes quasicristallins, la situation rencontrée dans le cas de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ est nouvelle. Pour expliquer le mécanisme mis en jeu au moment de la précipitation des QCs dans la phase amorphe et conduisant à ces relations, l'hypothèse retenue en l'état actuel des recherche est basée sur un phénomène de croissance orientée. Les germes quasicristallins, qui se forment dans la matrice amorphe à proximité des particules cristallines, verraient leur orientation influencée par la présence des phases β et/ou $\omega_{iso.}$ Les QCs se développeraient alors de telle sorte que l'énergie interfaciale QC/cristal soit la plus faible possible. Cette hypothèse fait actuellement l'objet d'une étude plus approfondie.

Le premier volet de cette thèse a permis l'élaboration d'un panel de microstructures très intéressantes de par leur nature non conventionnelle. La suite de cette étude visera à les reproduire à la surface de matériaux cristallins par des techniques dédiées aux traitements superficiels (plasma, trempe laser). Les premiers essais réalisés à l'Institut des Sciences et Technologies de Corée (KIST) à la surface de titane pur sont encourageants puisque une structure quasicristallisée a été obtenue par dépôt plasma. Des tests de tribologie, complétés par des analyses en tribocorrosion, ont débuté sur ces premiers échantillons. Si les résultats s'avèrent concluants, les structures non périodiques seront à considérer dans le but d'améliorer la résistance à l'usure des alliages base titane.

Le second volet concerne plus spécifiquement le comportement de cellules osseuses (ostéoblastes) à la surface d'alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Les microstructures étudiées sont représentatives de la multiplicité des matériaux accessibles : alliage-mère polycristallin, ruban amorphe nanocristallisé β ou amorphe nanoquasicristallisé. Le comportement des cellules ostéoblastiques a essentiellement été analysé de manière qualitative, basée sur des observations microscopiques. Il apparaît que, quel que soit le substrat $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17,}$ les processus d'adhésion et de prolifération sont identiques. Les ostéoblastes adoptent rapidement une morphologie polygonale et développent des contacts focaux assez denses avec le substrat. A 24h, il est possible d'observer un important réseau de communication entre cellules. A 48h, le tapis cellulaire a atteint la confluence et les villosités présentes sur la surface dorsale des ostéoblastes témoignent d'une activité de synthèse intense. Tous ces détails s'accordent sur la biocompatibilité à court terme des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. L'observation de la minéralisation après 11 jours de culture met en évidence la cytocompatibilité de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ puisque les cellules continuent leur développement différencié. Ces études très préliminaires seront à approfondir une fois l'élaboration de matériaux massifs effectuée. Des mesures

quantitatives de viabilité cellulaire, de marqueurs précoces et tardifs de la minéralisation sont aussi à considérer dans les prochains plans d'expérience.

La biocompatibilité d'un matériau se comprend aussi à l'échelle de sa surface par l'analyse de certains paramètres physico-chimiques telles que la composition de sa couche d'oxyde, son énergie de surface ou encore sa capacité à favoriser l'adsorption de molécules d'intérêt biologique (acides aminés, protéines). Dans cette dernière partie, nous avons cherché à mettre en relation la microstructure du matériau et ses propriétés superficielles, éléments que peu d'études traitent.

L'analyse par XPS de la couche d'oxyde naturellement formée à l'air a mis en évidence la présence en surface des oxydes stables et biocompatibles ZrO_2 et TiO_2. La proportion de nickel dans cette couche superficielle est infime, ce métal se concentrant plutôt dans une couche intermédiaire entre l'oxyde et le matériau massif $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Ce gradient de composition entre le cœur du matériau et son extrême surface est identique quelle que soit la microstructure sous-jacente soulignant le rôle prépondérant de la chimie dans le processus d'oxydation. De même, les traitements successifs de stérilisation et d'immersion en milieu salin (PBS) n'ont que peu d'effets sur la couche d'oxyde, constituée à plus de 99 % des deux oxydes ZrO_2 et TiO_2. Seule l'épaisseur de celle-ci évolue progressivement, le nickel étant dès lors de plus en plus en-dessous de la zone de contact avec le milieu extérieur (i.e. les tissus pour le biomatériau).

Les analyses réalisées sur l'énergie de surface, ainsi que sur ses diverses composantes, ont confirmé le rôle prépondérant de la composition de surface, puisqu'aucune différence majeure n'a été mise en évidence entre les microstructures quasicristallines, amorphes et cristallines. Les mesures d'angles de contact nous permettent de conclure que la surface des alliages est faiblement mouillable, hydrophile et plutôt basique. L'ensemble des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ analysés présentent les propriétés nécessaires pour favoriser l'adhésion et la différenciation des cellules ostéoblastiques. L'absence de différences notables entre les substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ de microstructures différentes explique la similitude des comportements cellulaires observés. Il est à noter que les microstructures quasicristallines et amorphes ne semblent pas influencer les propriétés physiques de surface. Cette observation va à l'encontre de précédentes mesures d'énergie réalisées sur des quasicristaux soulignant leur tendance à l'hydrophobie. Cependant, dans le cas présent, les études sont réalisées sur des oxydes naturels et non sur des surfaces reconstruites ce qui peut expliquer la différence de comportement. Des analyses structurales de la surface sont à envisager pour confirmer la similitude des oxydes quel que soit le ruban considéré.

Concernant l'adsorption de biomolécules, nous avons considéré successivement deux échelles : un acide aminé, l'acide L-glutamique, brique de la séquence RGD de l'adhésion cellulaire, et une protéine, la fibronectine, caractéristique elle-aussi du processus d'adhésion. L'adsorption de l'acide L-glutamique, réalisée sur un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ quasicristallin (avec une faible fraction volumique de C14 et α) et les deux métaux purs (cpTi, Zr), a mis en

évidence d'un part la différence de modes d'adsorption (bidentate, pseudo-ester, monodentate) de l'acide aminé entre le système ternaire et les métaux, d'autre part la différence de vitesse et de quantité adsorbée. Cependant, la technique utilisée (PM-IRRAS) ne nous a pas permis de quantifier précisément ces différences. Les essais d'adsorption de la fibronectine n'ont pour le moment été effectués que sur un seul substrat $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanoquasicristallisé et cpTi, préparés dans les mêmes conditions. Les analyses XPS n'ont pas mis en évidence de différences notables entre les deux substrats : la couche d'oxyde n'est pas modifiée par l'adsorption de la protéine. Cette dernière est chimiquement intacte et au bout de 45 min (temps de contact), la quantité adsorbée correspondrait à l'équivalent d'une monocouche. Ces résultats préliminaires ne nous permettent pas de conclure sur le mode d'adsorption, la structure de la fibronectine à la surface des échantillons (globulaire ou allongée) ni même sur l'effet du substrat. D'autres techniques (AFM, ToF-SIMS, marquage radiologique de biomolécules) sont à mettre en œuvre pour compléter ces données.

Les analyses biochimiques réalisées sur les alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ont toutes mis en avant l'absence d'influence directe de la microstructure sur les propriétés de surface ou plus généralement sur le comportement cellulaire. Ce résultat est extrêmement intéressant : si moduler la microstructure superficielle d'un matériau pourrait améliorer ses propriétés mécaniques en surface, aucun effet ne semble visible dans les autres critères de biocompatibilité (énergie, oxydation…) évalués dans cette présente thèse.

Il existe plusieurs axes de recherche pour améliorer ces données et confirmer certains de ces résultats. Tout d'abord, du point de vue matériau, la mise en œuvre des techniques de préparation de revêtements amorphes nanostructurés, quasicristallins doit être poursuivie, en s'appuyant sur les observations effectuées via l'hypertrempe sur roue. Dans ce sens et comme souligné précédemment, le laboratoire a développé un partenariat avec une équipe coréenne et les premiers essais sont encourageants. Dans une seconde étape et pour appuyer l'intérêt de ces structures dans le cadre des biomatériaux, des tests en tribologie et en tribocorrosion sont nécessaires.

L'amélioration passera aussi par le remplacement du nickel, élément allergène bien que toujours très utilisé en orthodontie. Cette étape doit répondre à un cahier des charges multiple : l'autre métal doit être non toxique pour l'organisme, la composition doit permettre l'élaboration de phases quasicristallines et amorphes, ainsi que des nano-dendrites β.

Si les recherches effectuées au cours de cette thèse se situent bien en amont du développement d'un implant, elles ont permis de développer de nombreuses collaborations, d'accéder à des connaissances et des compétences riches et variées sur les trois grands domaines impliqués (matériau, surface, biologie) et de bien cerner les difficultés liées à un projet aussi pluridisciplinaire.

ANNEXES

Annexes.

Annexes. 307
A. 1. Les structures quasipériodiques 309
A. 2. Observation des ostéoblastes après 48 h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ par microscopie à fluorescence 314
A. 3. Modèle de calcul des paramètres de l'énergie de surface 315
A. 4. Composantes de l'énergie de surface des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et des références CpTi et Zr 318
A. 5. Spectres XPS du carbone C 1s pour les surfaces $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ après polissage (oxyde naturel) : 319
A. 6. Modèle de calcul des compositions élémentaires des couches superficielles 320
A. 7. Adsorption de la fibronectine sur un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré et sur cpTi 323
A. 8. Listes des publications et communications associées à ce projet 325

A. 1. Les structures quasipériodiques

A.1-1. Structure quasipériodique 1D

Historiquement, la première séquence quasipériodique connue est la **chaîne de Fibonacci**, datant du XIIIème siècle. Cette dernière est la représentation géométrique de la suite du même nom dont chaque terme est la somme des deux précédents (1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21…). Le rapport de deux termes consécutifs tend vers **le nombre d'or τ** = $2\cos(\pi/5)$ = $(1+\sqrt{5})/2$ = 1,618034….Cette séquence quasipériodique 1D repose sur l'utilisation de deux segments, un long L et un court S, dont le rapport "nombre de segments S sur nombre de segments L" tend vers $1/\tau$, ce qui prouve l'apériodicité. Sa construction s'effectue de façon itérative en respectant les règles de substitution suivantes :

- chaque segment L est remplacé par un segment L + S
- chaque segment S est remplacé par un segment L

La séquence 1D ainsi obtenue du type L→LS→LSL→LSLLS …est non périodique mais parfaitement ordonnée (Fig. A.1) puisque la suite est engendrée par un algorithme déterministe.

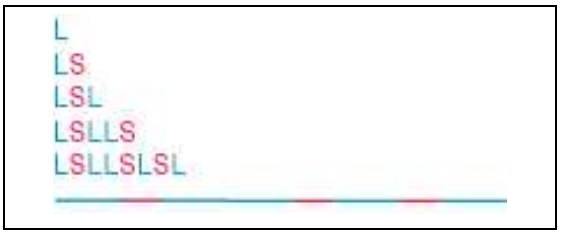


Figure A.1 :

Représentation de la suite de Fibonacci à partir de deux segments L et S.

A.1-2. Structure quasipériodique 2D

Les seuls pavés élémentaires 2D (polygones réguliers), compatibles avec la symétrie de translation, sont le parallélogramme, le rectangle, le carré, le triangle et l'hexagone. Le pentagone ne permet pas de paver tout le plan. Cependant, en utilisant plusieurs types de briques élémentaires au lieu d'une seule, il est possible de construire un pavage 2D de telle sorte que l'ensemble soit non-périodique (pas de symétrie de translation), mais exhibe localement la symétrie de rotation du pentagone. Cette prouesse a été réalisée en 1974 par le physicien théoricien anglais Sir Roger **Penrose**. Le pavage obtenu (Fig. A.2) est basé sur l'utilisation de deux losanges, assemblés selon des règles bien précises.

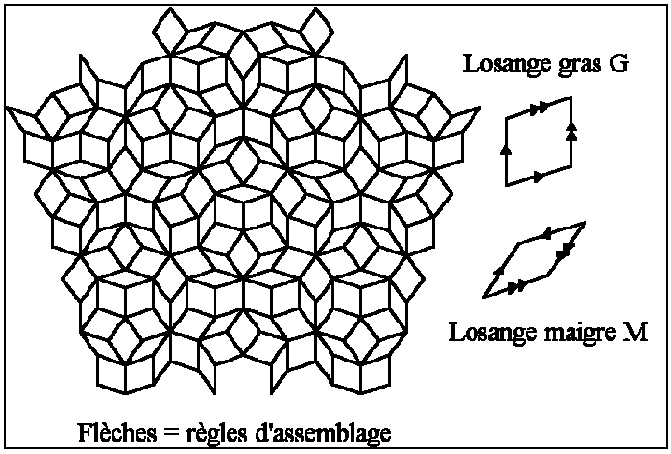


Figure A.2 : Pavage apériodique de Penrose découvert en 1974, constitué de deux losanges prototypes de taille différente.

Le losange "maigre" a un angle de 36° et le losange "gras" de 72°. Les pavés sont disposés de telle sorte de conserver le sens des flèches.

Dans un pavage de taille infinie, le rapport entre le nombre de pavés "gras" et le nombre de pavés "maigres" tend vers le nombre d'or τ.

Ces modèles 1D et 2D peuvent illustrer de façon simplifiée les rangées et plans atomiques dans le cas d'une structure atomique quasipériodique tridimensionnelle.

A.1-3. Méthode de coupe et projection

La chaîne de Fibonacci et le pavage de Penrose peuvent être engendrés par la **méthode de coupe et projection** dont nous allons brièvement rappeler le principe.

Cette technique consiste à définir un espace de coupure, ou espace physique, que l'on appellera $E_{//}$ et son espace complémentaire (orthogonal) $E_{\perp}$. La méthode de coupe et projection consiste ensuite à collecter tous les points d'un hyperréseau périodique Λ d'un espace R^n, compris dans une bande engendrée par une fenêtre de dimension (n-d) qui est définie dans le sous-espace $E_{\perp}$ et translatée le long de $E_{//}$. Les points collectés sont ensuite projetés dans le sous-réseau $E_{//}$ de dimension d. La structure quasipériodique est contenue dans l'espace $E_{//}$, espace physique qui contient le quasicristal.

La méthode de coupe et projection permet de construire la suite de Fibonacci en coupant un réseau périodique de dimension n=2 dans R^2 de maille carrée, par une droite $E_{//}$ de pente irrationnelle $1/\tau$ où τ est le nombre d'or. On projette alors les nœuds du réseau les plus proches sur la droite dans la bande $E_{\perp}$ (Fig. A.3). Le pavage de Penrose est obtenu en coupant et projetant un réseau hypercubique de dimension 5 (R^5) dans un espace $E_{//}$ de dimension 2.

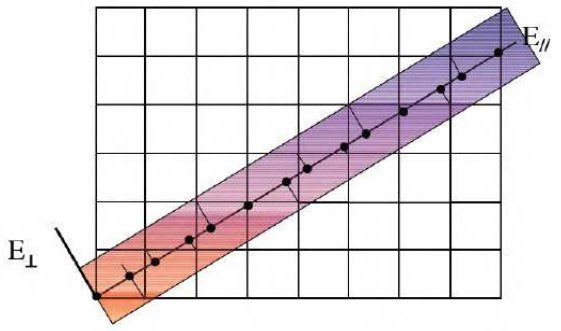


Figure A.3 : Algorithme de coupe et projection effectué sur un réseau périodique de dimension n=2 coupé de façon irrationnelle avec un rapport 1/τ

L'objet quasipériodique créé est la chaine de Fibonacci (LSLSLLSLSLLS) [1].

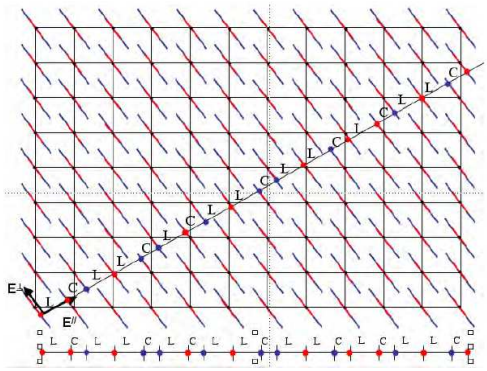


Figure A.4 : Construction d'une chaîne de Fibonacci par la méthode dite de coupe.

Le réseau apériodique 1D ($E_{//}$) est obtenu par la coupe d'un réseau 2D (R^2) décoré par des segments appelés surfaces atomiques. La pente irrationnelle provoque l'apparition de deux segments L et S (C sur le schéma). Les surfaces atomiques contenues dans $E_\perp$ contiennent deux couleurs correspondant à deux types d'atomes [1]

Une autre méthode, décrite par Bak [2], consiste à effectuer une simple coupe (sans projection) dans un hyperréseau R^n où chaque maille élémentaire est décorée de segment ou nappe atomique. Le résultat (Fig. A.4) donne la même suite de Fibonacci. Cependant, si cette nappe atomique, parallèle à l'espace perpendiculaire $E_\perp$, est associée à un motif (constitué de plusieurs atomes), sa coupe par l'espace physique $E_{//}$ donne une suite de Fibonacci comportant plusieurs atomes répartis de façon ordonnée quasipériodique. Cela illustre la nature des quasicristaux réels.

A.1-4. Indexation des phases icosaédriques

Les **réseaux icosaédriques** s'obtiennent en effectuant la coupe d'un hyperréseau cubique de **dimension 6**. Les vecteurs de base du réseau Λ dans R^6 étant orthonormés, on désigne par A_{6D} le paramètre de maille hypercubique 6D. Son réseau réciproque est lui-même un réseau hypercubique de paramètre de maille $A^*_{6D} = 1/A_{6D}$. Il peut être indexé par les six vecteurs e^*_i de l'hypercube avec i = 1, 2..,6. Les projections de ces derniers dans $E_{//}$ sont arithmétiquement indépendantes les unes des autres et se répartissent sur les sommets d'un icosaèdre (Fig. A.5). Ces vecteurs ont pour module $A_{6D}/\sqrt{2}$.

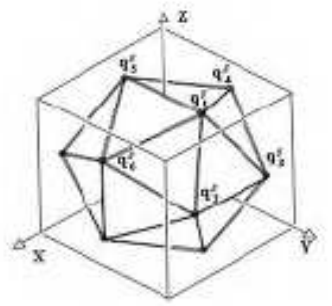


Figure A.5 : Relation géométrique de base entre l'icosaèdre élémentaire et le cube [1]

Les 6 vecteurs de base normalisés en coordonnées internes de $E_{//}$ sont donc :

$$\vec{q}_1^{//}=\kappa(1,\tau,0) \qquad \vec{q}_4^{//}=\kappa(-1,\tau,0) \qquad \text{avec } \kappa = 1/\sqrt{2(2+\tau)}$$
$$\vec{q}_2^{//}=\kappa(\tau,0,1) \qquad \vec{q}_5^{//}=\kappa(\tau,0,-1)$$
$$\vec{q}_3^{//}=\kappa(0,1,\tau) \qquad \vec{q}_6^{//}=\kappa(0,-1,\tau)$$

On procède de la même façon pour l'espace $E\perp$, l'espace perpendiculaire ayant les mêmes symétries que l'espace physique. Les six vecteurs de base correspondant se projettent selon les six axes de l'icosaèdre. Ces vecteurs sont arithmétiquement indépendants les uns des autres et des vecteurs de base de $E_{//}$. Pour cela, il suffit d'effectuer la transformation suivante $1 \rightarrow -\tau$ et $\tau \rightarrow 1$ aux coordonnées des vecteurs de base de $E_{//}$. On obtient alors :

$$\vec{q}_1^{\perp}=\kappa(-\tau,1,0) \qquad \vec{q}_4^{\perp}=\kappa(\tau,1,0)$$
$$\vec{q}_2^{\perp}=\kappa(1,0,-\tau) \qquad \vec{q}_5^{\perp}=\kappa(1,0,\tau)$$
$$\vec{q}_3^{\perp}=\kappa(0,-\tau,1) \qquad \vec{q}_6^{\perp}=\kappa(0,\tau,1)$$

Ainsi, une réflexion Q du réseau de coordonnées entières $Q = (n_1, n_2 \ldots n_6)$ possède une composante non nulle dans $E_{//}$ et $E\perp$ telle que :

$$q_{||}=\kappa\,(h+h'\tau,k+k'\tau,l+l'\tau)$$
$$q_{\perp}=\kappa\,(h-h'\tau,k-k'\tau,l-l'\tau)$$

avec h, h', k, k', l, l' entiers définis par :

$$h=n_1-n_4, \quad h' = n_2+n_5$$
$$k=n_3-n_6, \quad k' = n_1+n_4$$
$$l=n_2-n_5, \quad h' = n_3+n_6$$

Ces nouveaux indices, proposés par Cahn *et al.* [3], permettent de caractériser une réflexion de façon très simple. On la note Q=<h/h', k/k', l/l'> ce qui met clairement en évidence la nécessité de définir 6 coordonnées pour indexer un réseau icosaédrique (2 par axes en raison du facteur τ).

Pour paramétrer les longueurs des vecteurs Q ont été introduits les deux nombres N et M définis par : $N = h^2+h'^2+k^2+k'^2+l^2+l'^2$ et $M = h'^2+k'^2+'^2+2(hh'+kk'+ll')$.

Le pseudo-paramètre de maille A_q dans l'espace à 3 dimensions est alors calculé à partir de N et M tel que [4] :

$$A_q = \frac{A_{6D}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{q_{//}\sqrt{2}}\sqrt{\frac{N+M\tau}{2(2+\tau)}} \qquad \textbf{Eq. A.1}$$

Remarque : $q_{//}$ est le transfert de moment dans l'espace physique $E_{//}$. Sa norme est une donnée accessible à partir d'un diagramme de diffraction des rayons X, la relation de Bragg nous permettant d'écrire : $q^{//} = d^{-1}_{N,M} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$.

Cette notation (N,M) a le mérite d'être très pratique pour indexer les clichés de diffraction où seule la distance du spot au centre de la diffraction est impliquée. Les rapports idéaux (N,M) sont ceux de la suite de Fibonacci 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5… [1]. Tous les couples ne correspondent pas nécessairement à des taches du réseau réciproque. Celles-ci doivent obéir à certaines contraintes selon le type de réseau, primitif P, à faces centrées F ou centré I (Tableau A.1). Il est en effet intéressant de noter que ces trois réseaux de Bravais sont compatibles avec la symétrie icosaédrique dans l'espace à 6D.

Réseau (espace direct)	Conditions
P	N pair
F	Pas de conditions
I	N pair, M pair

Tableau A.1 : Conditions sur le couple (N,M) pour les trois types de réseaux icosaédrique dans l'espace à 6 dimensions [1].

Remarque : L'indexation à 6 indices, présentée au départ par Elser [5] est fréquemment utilisée pour le système Ti-Zr-Ni.

Références Annexe 1.

[1]: J. T. Beauchesne, Structures atomiques des phases icosaédriques de type F et dislocations, Thèse de doctorat, Paris VI, 2008.

[2]: P. Bak, Symmetry, stability, and elastic properties of icosahedral incommensurate crystals, *Phys. Rev. B 32* **(1985)**, 5764-5772.

[3]: J. W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias, Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals, *J. Mater. Res. 1* **(1986)**, 13-26.

[4]: U. Ponkratz, R. Nicula, A. Jianu, E. Burkel, Quasicrystals under pressure:a comparison between Ti-Zr-ni and Al-Cu-Fe icosahedral phases, *J. Non-Cryst. Solids 250-252* **(1999)**, 844-848.

[5]: V. Elser, Indexing problems in quasicrystal diffraction, *Phys. Rev. B 32* **(1985)**, 4892-4898.

A. 2. Observation des ostéoblastes après 48 h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ par microscopie à fluorescence

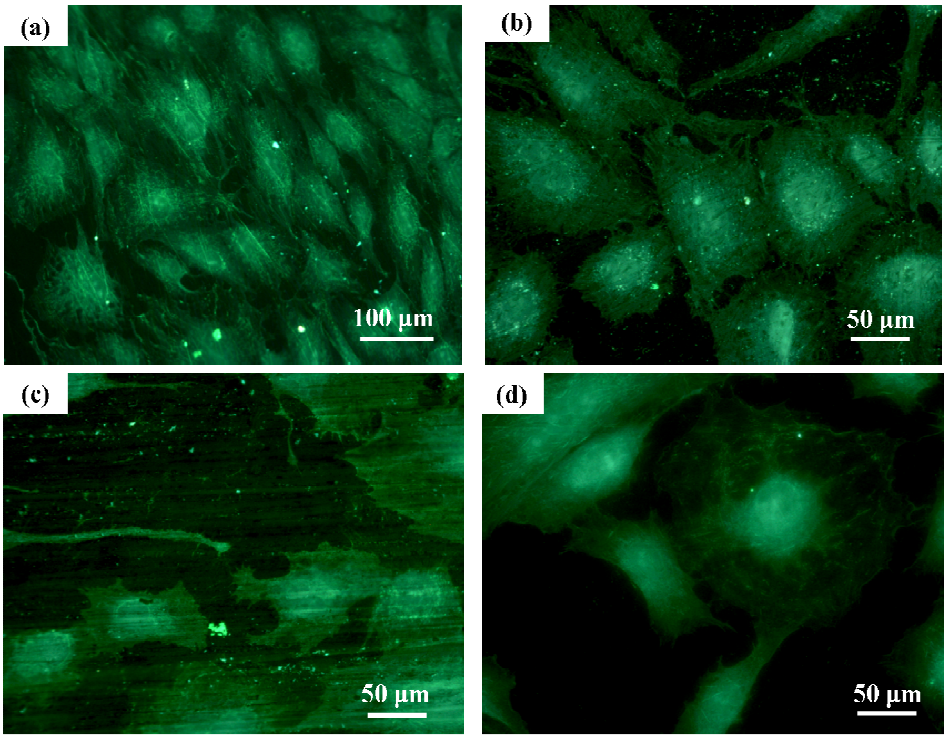


Figure A.6 : Observations par microscopie à fluorescence de la vinculine immunomarquée après 48 h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi

(a) Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage-mère polycristallin, **(b)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+β, **(c)** Cellules ostéoblastiques à la surface de l'alliage Am+QC, **(d)** Cellules ostéoblastiques à la surface de CpTi.

A. 3. Modèle de calcul des paramètres de l'énergie de surface

Pour calculer les composantes de l'énergie de surface (σ_s^d, σ_s^p, γ^{LW}, γ^{ab}, γ^+, γ^-), deux méthodes ont été successivement utilisées : la méthode de **Van Oss** et celle d'**Owens-Wendt**. Ces deux techniques nécessitent la mesure de l'angle de contact avec plusieurs solvants. La résolution à l'aide d'une macro Excel des équations Eq. II.4 et Eq. II.5 introduites au chapitre II permet d'obtenir des données statistiques tels que les moyennes et les écarts-types de chaque variable.

A.3-1. Méthode de résolution Van Oss

Dans cette méthode, l'équation impliquée est la suivante :

$$\gamma_L \frac{1+\cos\theta}{2} = \sqrt{\gamma_s^{LW}}\sqrt{\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+}\sqrt{\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^-}\sqrt{\gamma_L^+} \quad \text{(S : solide et L : liquide)} \qquad \textbf{Eq. A.2}$$

Dans la littérature, il est possible de connaître les constantes γ_L^{LW}, γ_L^- et γ_L^+ pour chaque liquide L. La technique de l'angle de contact permet ensuite de mesurer l'angle θ. **L'objectif est alors de déterminer les valeurs des constantes γ_S^{LW}, γ_S^- et γ_S^+, relatives au solide S.**

Pour une série de liquides L connus (en général trois), l'angle de contact θ_ι est mesuré sur le matériau (S) à caractériser. A partir de ces éléments, il est possible d'écrire une matrice du type :

$$\begin{pmatrix} (\gamma_L^{LW})_1 & (\gamma_L^+)_1 & (\gamma_L^-)_1 \\ (\gamma_L^{LW})_2 & (\gamma_L^+)_2 & (\gamma_L^-)_2 \\ (\gamma_L^{LW})_3 & (\gamma_L^+)_3 & (\gamma_L^-)_3 \\ \hline (\gamma_L^{LW})_n & (\gamma_L^+)_n & (\gamma_L^-)_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_s^{LW} \\ \gamma_s^+ \\ \gamma_s^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1+\cos\theta_1}{2}(\gamma_L)_1 \\ \frac{1+\cos\theta_2}{2}(\gamma_L)_2 \\ \frac{1+\cos\theta_3}{2}(\gamma_L)_3 \\ \hline \frac{1+\cos\theta_n}{2}(\gamma_L)_n \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq. A.3}$$

avec 1,2,3,…,n, les indices des liquides L d'essai.

Par exemple, avec les trois liquides utilisés (eau, diiodométhane et formamide), on obtient :

$$\begin{pmatrix} \left(\gamma_L^{LW}\right)_{eau} & \left(\gamma_L^{+}\right)_{eau} & \left(\gamma_L^{-}\right)_{eau} \\ \left(\gamma_L^{LW}\right)_{diiodo} & \left(\gamma_L^{+}\right)_{diiodo} & \left(\gamma_L^{-}\right)_{diiodo} \\ \left(\gamma_L^{LW}\right)_{forma} & \left(\gamma_L^{+}\right)_{forma} & \left(\gamma_L^{-}\right)_{forma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_s^{LW} \\ \gamma_s^{+} \\ \gamma_s^{-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1+\cos\theta_{eau}}{2}\left(\gamma_L\right)_{eau} \\ \frac{1+\cos\theta_{diiodo}}{2}\left(\gamma_L\right)_{diiodo} \\ \frac{1+\cos\theta_{forma}}{2}\left(\gamma_L\right)_{forma} \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq. A.4}$$

Les caractéristiques du matériau à caractériser sont ensuite calculées par inversion de la matrice selon l'équation :

$$\begin{pmatrix} \gamma_s^{LW} \\ \gamma_s^{+} \\ \gamma_s^{-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\gamma_L^{LW}\right)_1 & \left(\gamma_L^{+}\right)_1 & \left(\gamma_L^{-}\right)_1 \\ \left(\gamma_L^{LW}\right)_2 & \left(\gamma_L^{+}\right)_2 & \left(\gamma_L^{-}\right)_2 \\ \left(\gamma_L^{LW}\right)_3 & \left(\gamma_L^{+}\right)_3 & \left(\gamma_L^{-}\right)_3 \\ \hline \left(\gamma_L^{LW}\right)_n & \left(\gamma_L^{+}\right)_n & \left(\gamma_L^{-}\right)_n \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} \frac{1+\cos\theta_1}{2}\left(\gamma_L\right)_1 \\ \frac{1+\cos\theta_2}{2}\left(\gamma_L\right)_2 \\ \frac{1+\cos\theta_3}{2}\left(\gamma_L\right)_3 \\ \hline \frac{1+\cos\theta_n}{2}\left(\gamma_L\right)_n \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq. A.5}$$

Afin d'évaluer la précision du calcul, plusieurs mesures d'angle de contact (en général 15 mesures) sont effectuées avec <u>chaque liquide</u> et <u>pour chaque matériau</u>. L'incertitude de la mesure est alors déterminée, pour chaque matériau, en calculant γ_S^{LW}, γ_S^{-} et γ_S^{+} avec chaque angle mesuré pour chaque liquide, selon le principe présenté Fig. A.7.

A.3-2. <u>Méthode de résolution Owens-Wendt</u>

Comme présentée dans le chapitre II, la méthode d'Owens Wendt consiste en une résolution graphique (Fig. II.15). Pour évaluer les composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface, il est nécessaire de calculer la pente et l'ordonnée à l'origine d'une droite dont les abscisses sont issues de données physiques liées aux liquides utilisés et dont les ordonnées sont calculées à partir de l'angle de contact. Néanmoins, si n angles de contact sont mesurés avec N fluides différents, il existe une multitude de droites possibles pour relier chacun des points ou nuages de points. Une analyse statistique est alors possible. Nous avons donc cherché à calculer pour chaque droite possible la pente et l'ordonnée à l'origine, puis nous avons évalué leur moyenne et leur écart-type. Le modèle de résolution, similaire à celui de la méthode Van Oss, est résumé sur la figure A.7.

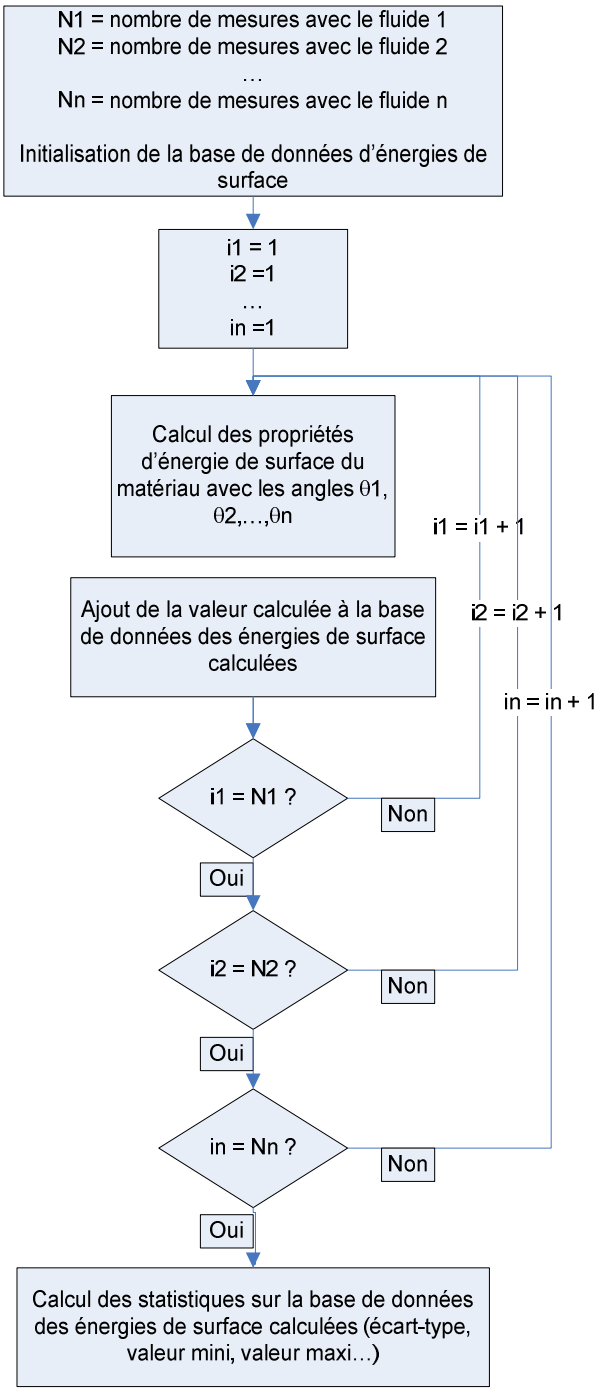


Figure A.7 : Principe général de calcul de l'écart-type et de la moyenne pour les composantes de l'énergie de surface, déterminées suite à la mesure de n angles de contact avec N fluides différents.

A. 4. Composantes de l'énergie de surface des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et des références CpTi et Zr

Substrat	σ_s	σ_s^d	σ_s^p	γ^{LW}	γ^{ab}	γ^+	γ^-	FP
Thermanox	47,18±1,65	37,18±0,31	9,83±0,76	40,36±1,76	4,07±1,77	0,37±0,30	15,46±5,58	0,21
cpTi	56,02±1,60	41,60±0,23	14,30±0,67	44,93±1,11	7,47±1,45	0,75±0,41	20,43±5,49	0,26
Zr	47,35±1,99	35,17±0,34	12,04±0,70	41,03±1,69	1,21±1,00	0,19±0,10	25,12±7,45	0,25
TZN AM	54,03±2,75	41,20±0,39	12,39±1,18	44,49±1,63	6,10±2,20	0,69±0,58	19,03±9,78	0,23
TZN Am+β	44,10±2,60	31,97±0,34	11,84±1,02	41,15±1,16	14,18±7,20	1,58±0,98	36,78±13,21	0,27
TZN Am+QC	45,46±2,60	35,36±0,41	9,81±1,02	41,25±1,73	2,61±2,00	0,35±0,30	22,57±10,35	0,22
TZN QC	56,63±1,80	37,13±0,32	19,91±0,61	43,09±2,28	3,24±2,60	0,17±0,10	35,77±6,46	0,35

Tableau A.2 : Récapitulatif des valeurs des différentes composantes d'énergie de surface calculées par les méthodes OW et VO.

(FP = fraction polaire, TZN = $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, AM = Alliage Mère, Am = amorphe, QC = quasicristal)

A. 5. Spectres XPS du carbone C 1s pour les surfaces $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ après polissage (oxyde naturel) :

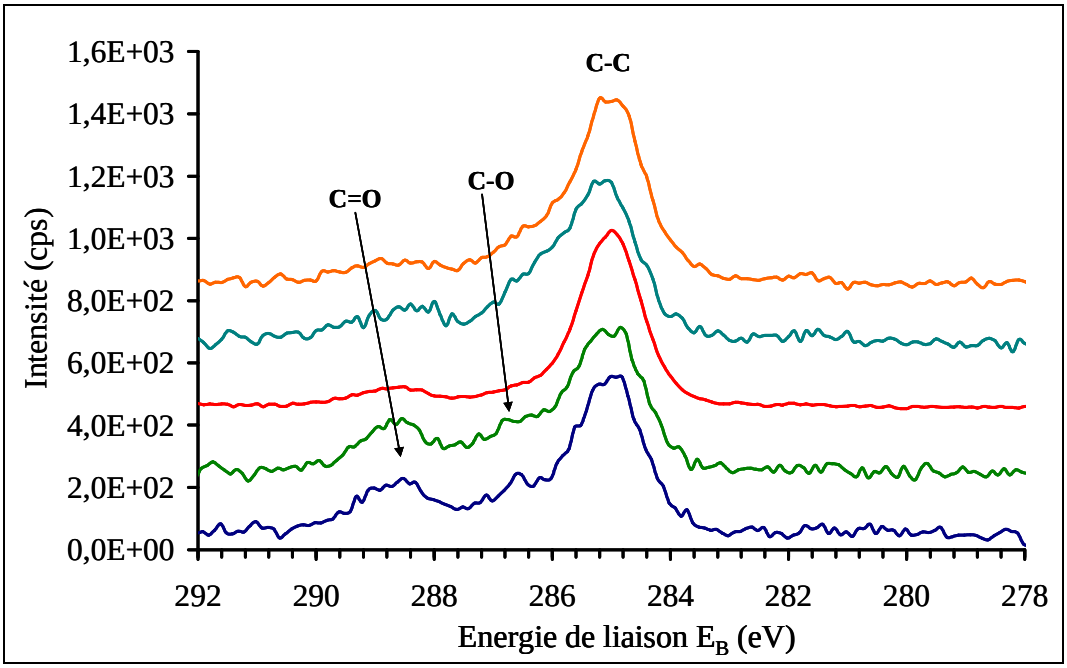


Figure A.8 : Superposition des spectres XPS de C 1s pour chaque substrat $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ considéré. Les analyses ont été effectuées avec un angle de 90°.

(— alliage-mère polycristallin, — Am + β, — Am + QC, — QC + L, — QC tôle)

A. 6. Modèle de calcul des compositions élémentaires des couches superficielles

A.6-1. Rappel du modèle utilisé pour le calcul

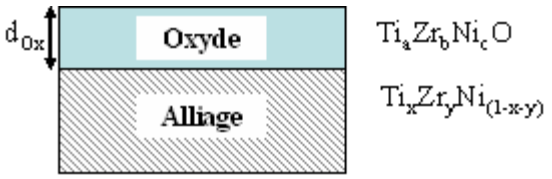


Figure A.9: Représentation schématique de la surface modélisée pour les calculs d'épaisseur équivalente d_{Ox} et de composition chimique de la couche d'oxyde $Ti_aZr_bNi_cO$ et de la sous-couche métallique $Ti_xZr_yNi_{(1-x-y)}$.

A.6-2. Données et équations de base associées au modèle

Les hypothèses initiales, déjà énoncées dans le chapitre IV, concernent les densités de la couche d'oxyde et de l'alliage, respectivement notées D_O et D_M. A partir des compositions atomiques de chaque couche, on peut écrire :

$$D_{Ti}^{surf} = a \times D_O \quad \text{et} \quad D_{Ti}^{M} = x \times D_M$$

$$D_{Zr}^{surf} = b \times D_O \quad \text{et} \quad D_{Zr}^{M} = y \times D_M$$

$$D_{Ni}^{surf} = c \times D_O \quad \text{et} \quad D_{Ni}^{M} = (1-x-y) \times D_M$$

$$D_{O}^{Surf} = D_O$$

Les inconnues du système sont l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde et la composition atomique de l'oxyde et de la sous-couche métallique, respectivement notées d_{Ox}, a, b, c, et x, y. Pour évaluer les compositions chimiques de chaque couche considérée, on fait une hypothèse sur l'épaisseur équivalente de couche d'oxyde d_{Ox} puis on calcule les différentes inconnues à partir des équations présentées dans le chapitre IV (Eq. IV.1 à Eq. IV.9). On rappelle ci-après les équations à considérer pour résoudre le système à partir des hypothèses initiales :

Calcul de a, b et c :

$$\frac{I_{Ti}^{surf}}{I_{O}^{surf}} = \left(\frac{T_{Ti} \times \lambda_{Ti}^{surf} \times \sigma_{Ti}}{T_O \times \lambda_O^{surf} \times \sigma_O} \right) \times a \times \left(\frac{1-\exp\left(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Ti}^{surf} \times \sin(\beta)} \right)}{1-\exp\left(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_O^{surf} \times \sin(\beta)} \right)} \right), \text{ soit } \mathbf{R_1 = A_1 \times a \times B_1} \qquad \textbf{Eq. A.6}$$

$$\frac{I_{Zr}^{surf}}{I_{O}^{surf}} = \left(\frac{T_{Zr}\times\lambda_{Zr}^{surf}\times\sigma_{Zr}}{T_{O}\times\lambda_{O}^{surf}\times\sigma_{O}}\right)\times b\times\left(\frac{1\text{-}\exp\left(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Zr}^{surf}\times\sin(\beta)}\right)}{1\text{-}\exp\left(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{O}^{surf}\times\sin(\beta)}\right)}\right)$$, soit $\mathbf{R_2 = A_2 \times b \times B_2}$ **Eq. A.7**

$$\frac{I_{Ni}^{surf}}{I_{O}^{surf}} = \left(\frac{T_{Ni}\times\lambda_{Ni}^{surf}\times\sigma_{Ni}}{T_{O}\times\lambda_{O}^{surf}\times\sigma_{O}}\right)\times c\times\left(\frac{1\text{-}\exp\left(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{Ni}^{surf}\times\sin(\beta)}\right)}{1\text{-}\exp\left(\frac{-d_{Ox}}{\lambda_{O}^{surf}\times\sin(\beta)}\right)}\right)$$, soit $\mathbf{R_3 = A_3 \times c \times B_3}$ **Eq. A.8**

<u>Calcul de x et y :</u>

$$\frac{I_{Ti}^{M}}{I_{Ti}^{surf}} = x\times\left(\frac{D^{M}}{a\times D_{surf}}\right)\times\left(\frac{1}{\exp\left(\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ti}^{surf}\times\sin(\beta)}\right)\text{-}1}\right)$$, soit $\mathbf{R_4 = A_4 \times (x/a) \times B_4}$ **Eq. A.9**

$$\frac{I_{Zr}^{M}}{I_{Zr}^{surf}} = y\times\left(\frac{D^{M}}{b\times D_{surf}}\right)\times\left(\frac{1}{\exp\left(\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Zr}^{surf}\times\sin(\beta)}\right)\text{-}1}\right)$$, soit $\mathbf{R_5 = A_5 \times (y/b) \times B_5}$ **Eq. A.10**

A.6-3.<u>Méthode de résolution</u>

Pour valider l'hypothèse initiale sur d_{Ox}, on calcule d'une part le ratio R6 à partir des données expérimentales et d'autre part le produit A_6.(1-x-y)/c).B_6 partir des éléments x, y et c précédemment calculés. Tant que les deux parties de l'équation ne sont pas identiques, la boucle d'itération n'est pas validée et une nouvelle valeur de d_{Ox} est introduite.

$$\frac{I_{Ni}^{M}}{I_{Ni}^{surf}} = \left(\frac{1\text{-}x\text{-}y}{c}\times\frac{D_{M}}{D_{surf}}\right)\times\left(\frac{1}{\exp\left(\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ni}^{surf}\times\sin(\beta)}\right)\text{-}1}\right)$$, soit $\mathbf{R_6 = A_6 \times ((1\text{-}x\text{-}y)/c) \times B_6}$ **Eq. A.11**

La macro Excel peut être résumée comme sur la figure A.10.

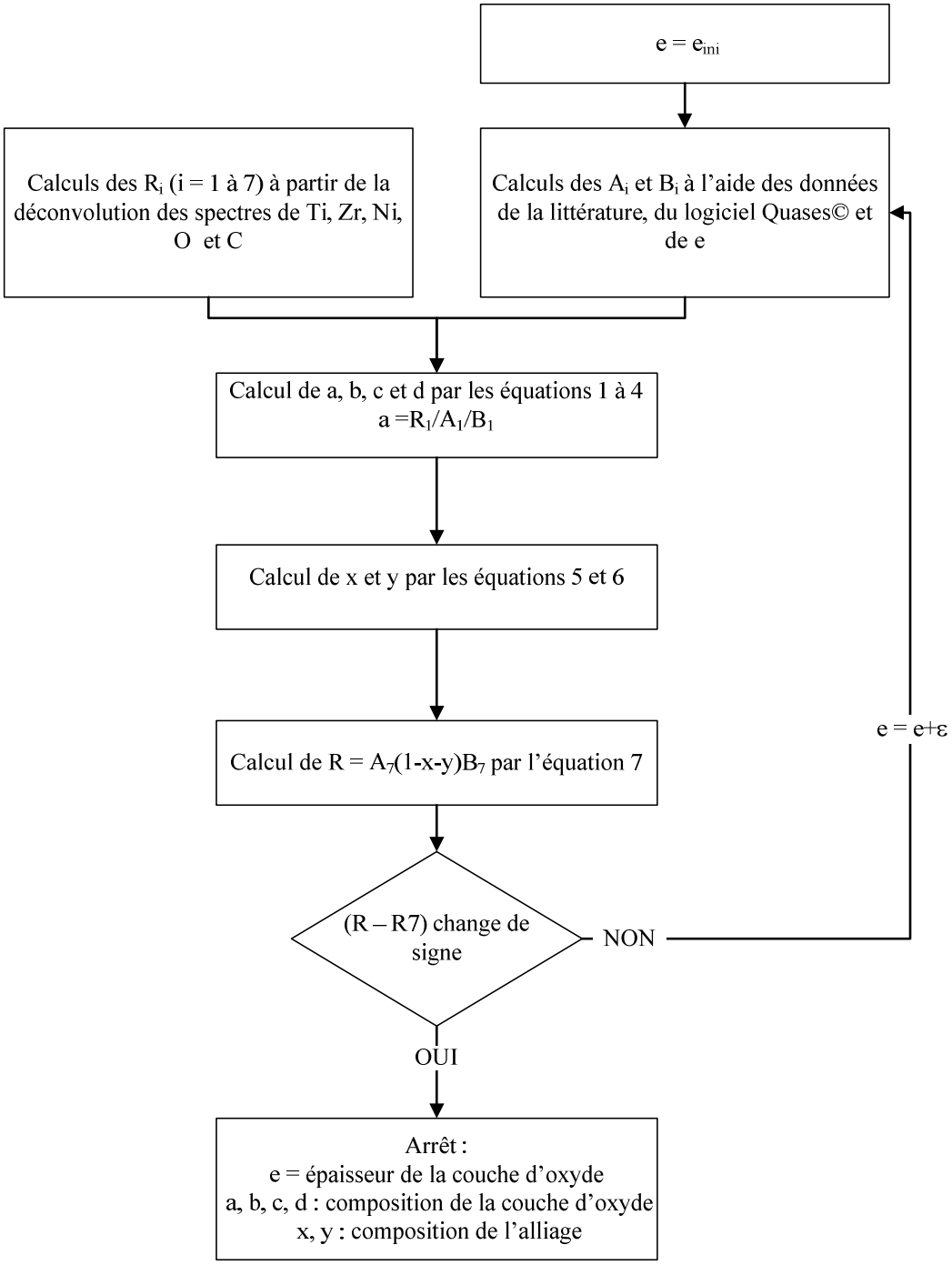


Figure A.10 : Principe d'itération pour calculer les compositions atomiques des couches analysées par XPS.

A. 7. Adsorption de la fibronectine sur un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré et sur cpTi

A.7-1. Superposition des spectres

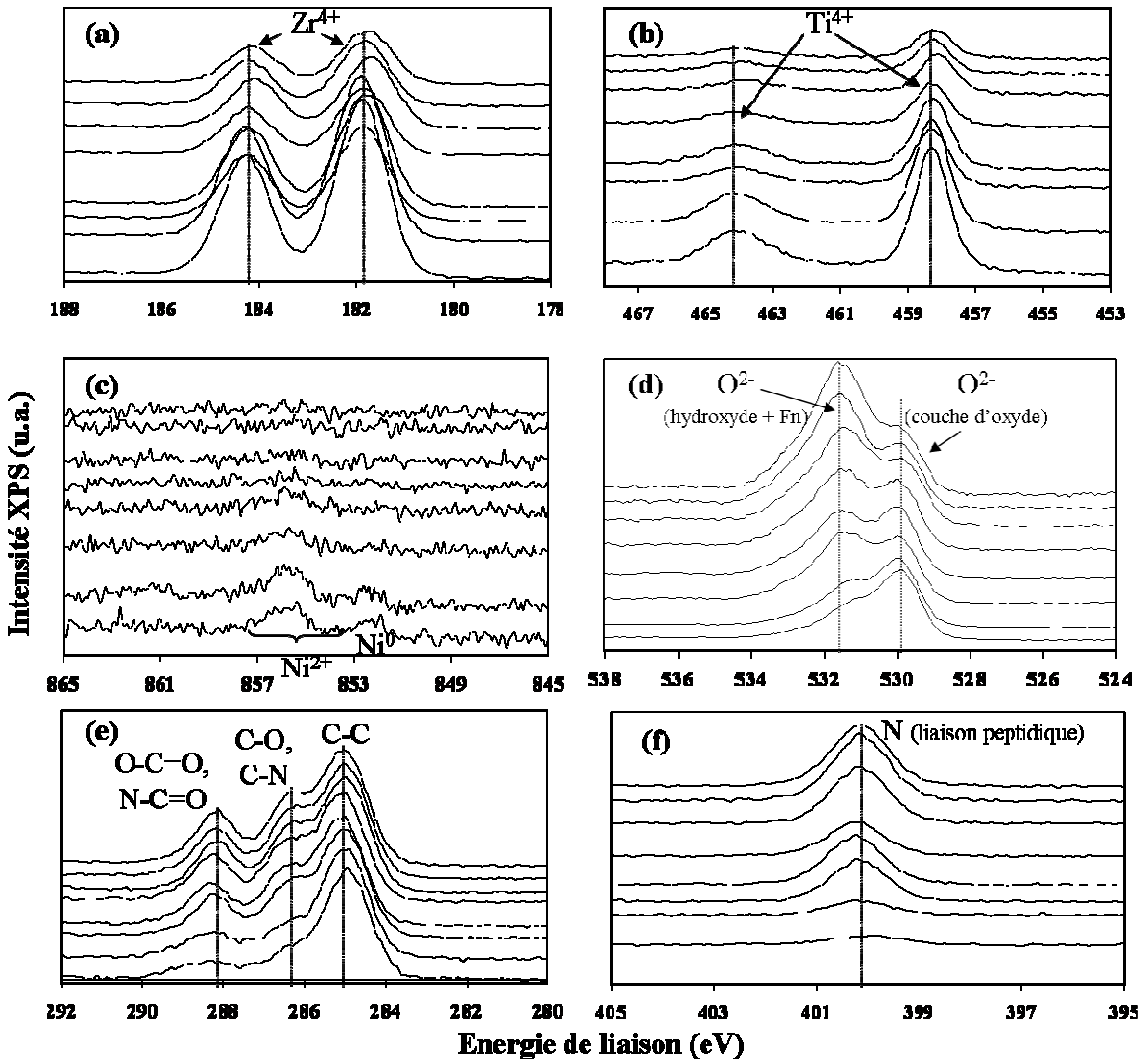


Figure A.11 : Spectres XPS de la région **(a)** Ti 2p, **(b)** Zr 3d, **(c)** Ni 2p3/2, **(d)** O 1s, **(e)** C 1s et **(f)** N 1s pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion dans des concentrations croissantes de fibronectine. Sur chaque spectres XPS, de bas en haut [Fn]=0, 1, 10, 20, 50, 100, 150, 200 µg.mL^{-1}.

A.7-2. Résolution mathématique du système

- **Pourcentage d'azote (%N)**

Pour calculer le pourcentage d'azote dans la couche superficielle, on considère l'approximation de Scofield qui estime la densité atomique d'un élément de la surface proportionnelle à $\frac{I_i^{Surface}}{\sigma_i}$.

A partir de ces rapports effectués sur chaque élément présent dans la couche superficielle, que ce soit les espèces oxydées des métaux de l'alliage (Ti, Zr, Ni) ou les espèces de la fibronectine O, C et N, il est possible d'estimer le pourcentage de chaque élément à la surface par le calcul suivant :

$$\%_i = \frac{I_i^{Surface} / \sigma_i}{\sum_j \left(\frac{I_j^{Surface}}{\sigma_j}\right)} \qquad \textbf{Eq. A.12}$$

Ces calculs ont été effectués deux fois pour chaque substrat. Le tableau ci-dessous (Tableau A.3) donne les moyennes obtenues pour l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ en fonction de la concentration de fibronectine dans la solution.

[Fn](μg.mL^{-1})	0	1	10	20	50	100	150	200
%N (% at.)	1,2±1,7	2,6±0,5	7,9±0,4	8,7±0,7	9,3±0,7	10,8±0,4	11,5±0,4	11,8±0,1

Tableau A.3 : Pourcentage atomique de l'élément N à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC en fonction de [Fn].

- **Composition de la couche d'oxyde**

On adopte le même raisonnement que précédemment en considérant dans le calcul uniquement les trois métaux oxydés Ti, Zr, Ni.

A. 8. Listes des publications et communications issues de ce travail

A.8-1. Publications dans des revues à comité de lecture

[1]: H. Lefaix, F. Prima, P. Dubot, D. Janickovic, P. Svec,
"Surface reactivity of rapidly quenched nano-quasicrystalline ribbons with respect to biomolecules."
Materials Science and Engineering A 449-451 (2007), 995-998.

[2]: H. Lefaix, F. Prima, S. Zanna, P. Vermaut, P. Dubot, P. Marcus, D. Janickovic, P. Svec
"Surface properties of a nano-quasicrystalline forming Ti based system."
Materials Transactions, Vol 48, N°3 (2007) 1-9.

[3]: H. Lefaix, P. Vermaut, D. Janickovic, P. Svec, T. Gloriant, R. Portier, F. Prima
"Unsusual devitrification behaviour in rapidly solidified $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$."
Journal of Alloys and Compounds, 460 (2008) 392-399.

[4]: H. Lefaix, A. Asselin, P. Vermaut, J. M. Sautier, A. Berdal, R. Portier, F. Prima
"On the biocompatibility of a novel Ti-based amorphous composite: structural characterization and in-vitro osteoblasts response."
Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 19 (2008), 1861-1869.

[5]: H. Lefaix, P. Vermaut, D. Janickovic, P. Svec, R. Portier, F. Prima
"Processing and characterization of rapidly quenched Ti-based alloys: influence of solidification rate on the as-quenched structure."
Journal of Alloys and Compounds, Vol XX (2008), in press.

[6]: H. Lefaix, A. Galtayries, S. Brunner, F. Prima, P. Marcus
"Fibronectin adsorption on a $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ quasicrystalline/amorphous composite studied by XPS."
Materials Science and Engineering C, in review.

A.8-2. Publications dans des actes de conférences

[1] : H. Lefaix, F. Prima, P. Vermaut, R. Portier, S. Zanna, D. Janickovic, P. Svec, A. Asselin, J. M. Sautier, A. Berdal, T. Gloriant, D. Laillé, P. Marcus
"Etude de la biocompatibilité d'un alliage composite amorphe / nanocristallin Ti-Zr-Ni."
Proceedings of Matériaux 2006, Dijon, France, 13-17 Novembre 2006, 4 pages.

[2] : H. Lefaix, P. Vermaut, R. Portier, T. Gloriant, D. Janickovic, P. Svec, F. Prima
"Processing and characterisation of rapidly quenched Ti-based amorphous/nanoquasicrystalline composites."
Proceedings of Titanium 2007, Kyoto, Japon, 3-7 Juin 2007, 717-720.

[3]: H. Lefaix, P. Vermaut, D. Janickovic, P. Svec, R. Portier, A. Asselin, J. M. Sautier, F. Prima
"Synthesis, microstructures and cytocompatibility of new nanostructured amorphous Ti-based alloys for biomedical applications."
Proceedings of Nanoved 2007, Bratislava, Slovakia, 12-15 Novembre 2007.
(NANOVED 2007 Young Researchers' Awards)

A.8-3. Communications par poster

[1]: H. Lefaix, F. Prima, P. Dubot, R. Portier, D. Janickovic, P. Svec
"Are quasicrystalline forming alloys potential candidates for biomaterial applications? Preliminary investigation on a Ti-based alloy."
International Symposium on Metastable and Nano Materials (ISMANAM) 2005, Paris, France, 3-7 Juillet 2005.

[2]: H. Lefaix, P. Dubot, F. Prima, D. Kepaptsoglou, D. Janickovic, P. Svec
"Surface reactivity of rapidly quenched nano-crystalline ribbons with respect to biomolecules."
XIIth International Conference on rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ12) 2005, Séoul, Corée, 21-26 Août 2005.

[3]: H. Lefaix, F. Prima, P. Vermaut, R. Portier, S. Zanna, D. Janickovic, P. Svec, A. Asselin, J. M. Sautier, A. Berdal, T. Gloriant, D. Laillé, P. Marcus
"Etude de la biocompatibilité d'un alliage composite amorphe / nanocristallin Ti-Zr-Ni."
Conférence Matériaux 2006, Dijon, France, 13-17 Novembre 2006.

[4]: H. Lefaix, F. Prima, P. Vermaut, R. Portier, D. Janickovic, P. Svec
"Processing and characterization of rapidly quenched Ti-based nano-composites: influence of solidification rate on the as-quenched structures and subsequent devitrification sequences."
International Symposium on Metastable and Nano Materials (ISMANAM) 2007, Corfou, Grèce, 26-30 Août 2007.

[5]: H. Lefaix, P. Vermaut, D. Janickovic, P. Svec, R. Portier, F. Prima
"Transformation from amorphous + β Ti to icosahedral structure in $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ systems."
Conférence Bulk Metallic Glasses 2007, Paris, France, 2-4 Décembre 2007.

[6]: H. Lefaix, E. Illekova, F. Prima, P. Vermaut, R. Portier, D. Janickovic, P. Sveč
"Thermal stability of metastable nano-composites in rapidly-quenched Ti-Zr-Ni alloys."
XIIIth International Conference on rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ12) 2008, Août 2008.

[7]: H. Lefaix, P. Ochin, E. Illekova, P. Vermaut, R. Portier, D. Janickovic, P. Sveč, F. Prima
" Microstructural and thermal characterisations of a twin-roll cast $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ strip."
XIIIth International Conference on rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ12) 2008, Août 2008.

A.8-4. Communications orales

[1]: H. Lefaix, P. Vermaut, R. Portier, T. Gloriant, D. Janickovic, P. Svec, F. Prima
"Processing and characterisation of rapidly quenched Ti-based amorphous/nanoquasicrystalline composites."
Conférence Titanium 2007, Kyoto, Japon, 3-7 Juin 2007.

[2]: H. Lefaix, P. Vermaut, D. Janickovic, P. Svec, R. Portier, A. Asselin, J. M. Sautier, F. Prima
"Synthesis, microstructures and cytocompatibility of new nanostructured amorphous Ti-based alloys for biomedical applications."
Conférence Nanoved 2007, Bratislava, Slovakia, 12-15 Novembre 2007.
(NANOVED 2007 Young Researchers' Awards)

[3]: H. Lefaix, P. Vermaut, D. Janickovic, P. Svec, R. Portier, F. Prima
"Processing and characterization of rapidly quenched $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ nanostructured alloys: Influence of solidification rate on the as-quenched structures and subsequent devitrification sequences."
Conférence BMG 2007, Paris, France, 2-4 Décembre 2007.

[4]: A. Galtayries, V. Payet, H. Lefaix, S. Brunner, I. Frateur, F. Prima, P. Marcus
"Adsorption de Fibronectine sur Ti et alliage de TiZrNi suivie par XPS et microbalance à quartz."
Conférence Elspec 2008, Cadarache, France, 26-28 mai 2008.

Abréviations

AM : **A**lliage-**M**ère

ALP : **P**hosphatase **A**lcaline

Am: Phase **Am**orphe

BSA : Albumine de sérum bovin (de l'anglais **B**ovine **S**erum **A**lbumine)

CAM : Molécules d'adhésion cellulaire (de l'anglais **C**ellular **A**dhesion **M**olecules)

CC : Maille **C**ubique **C**entrée (bcc de l'anglais **b**ody-**c**entered **c**ubic)

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (de l'anglais **D**ifferential **S**canning **C**alorimetry)

ECM: **M**atrice **e**xtra**c**ellulaire (de l'anglais **E**xtra-**C**ellular **M**atrix)

EDX : Spectroscopie en dispersion d'énergie (de l'anglais **E**nergy **d**ispersive **X**-ray spectroscopy)

Fn : **F**ibro**n**ectine

FWHM : Largeur à mi-hauteur (de l'anglais **F**ull **W**idth **H**alf **M**aximum)

HC : Maille **H**exagonale **C**ompacte

MEB : **M**icroscopie **E**lectronique à **B**alayage

MET : **M**icroscopie **E**lectronique en **T**ransmission

MM: **M**atrice **M**inéralisée

OM: **M**atrice **O**stéoïde

OS: **Os**téoblaste

OW : **O**wens-**W**endt (Méthode de calcul des composante de l'énergie de surface)

PBS : Solution tamponnée au phosphate (de l'anglais **P**hosphate **B**uffer **S**olution)

QC : **Q**uasi**c**ristal / QCs : de l'anglais **Q**uasi**c**rystal**s** = Quasicristaux

RX (ou XRD) : Diffraction des **r**ayons **X** (de l'anglais **X**-**R**ay **D**iffraction)

SRO : Ordre topologique à courte distance (de l'anglais **S**hort **R**ange **O**rder)

SVF **: S**érum de **v**eau **f**œtal

XPS : **S**pectroscopie des **p**hotoélectrons **X**

TZN : Alliage **T**i_{45}**Z**r_{38}**N**i_{17}

VO : **V**an **O**ss (Méthode de calcul des composante de l'énergie de surface)

Index des figures

CHAPITRE I : LES ALLIAGES DE TITANE

Figure I.1 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température…….29

Figure I.2 : Représentation schématique de la transformation allotropique β↔α ……..29

Figure I.3 : Diagramme pseudo-binaire, classification des alliages de titane selon leur composition chimique ……..31

Figure I.4 : Exemples de verres métalliques massifs (BMG) et leurs années de développement …….....34

Figure I.5 : (a) Evolution de l'épaisseur critique d'élaboration en fonction de l'année de découverte du verre métallique. (b) Evolution des dimensions des BMG ……...34

Figure I.6 : Représentation schématique d'un scan de matériau amorphe obtenu par DSC.....35

Figure I.7-a : Diagramme TTT qui met en évidence l'importance du couple Température/temps (T/t) pour figer la structure du liquide sans observer de germination de cristaux. ……36

Figure I.7-b : Relation entre la température réduite de transition vitreuse (Tg/Tm), la vitesse critique de trempe Rc et la taille maximale t accessible pour avoir un matériau amorphe ou un verre métallique ……36

Figure I.8-a : Plusieurs formes d'un alliage amorphe Vitreloy ou Vit1 ($Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$) obtenues par différentes techniques de trempe …….....37

Figure I.8-b : Barre amorphe $Ti_{50}Ni_{24}Cu_{20}B_1Si_2Sn_3$ obtenue par coulage dans un moule en cuivre (le diamètre de la barre est 1 mm) …….37

Figure I.9 : Les différentes configurations atomiques établies dans les verres métalliques.....37

Figure I.10: Matériaux amorphes massifs: S1 = $Ti_{45}Zr_{20}Be_{35}$ (Ø 6 mm), S2 = $Ti_{45}Zr_{20}Be_{30}Cr_5$ (Ø 7 mm), S3 = $Ti_{40}Zr_{25}Be_{30}Cr_5$ (Ø 8 mm)……...38

Figure I.11 : Image MEB de l'alliage composite Ti-Ni-Cu-Zr-Ta. Trois phases ont été identifiées au sein de la matrice amorphe (dendrites β, γ TiCu et α') ……..39

Figure I.12-a : Morphologie de surface de rubans hypertrempés Al-Mn-Si (MEB), dodécaèdres pentagonaux…….40

Figure I.12-b : Grains de phase icosaédrique dans l'alliage Al-Cu-Fe (cliché de A. Quivy, CECM-CNRS, Vitry) ……..40

Figure I.13 : Mise en évidence de la topologie parfaite d'un quasicristal Al-Mn. ……..41

Figure I.14 : Données statistiques concernant les phases quasicristallines connues en 1999 ..42

Figure I.15 : Les deux amas atomiques du haut (de gauche à droite, Bergman et Mackay) constituent les configurations atomiques les plus fréquentes des structures icosaédriques AlPdMn et AlCuFe ……..43

Figure I.16 : Diagramme de phases du ternaire TiZrNi ……...46

Figure I.17 : Section verticale du diagramme de TiZrNi le long d'une ligne équiatomique en Ti et Zr ……47

Figure I.18 : Répartition du marché des biomatériaux dans le monde et en Europe en 2002..50

Figure I.19 : Evolution du module d'Young en fonction de la porosité pour différents biomatériaux ……52

Figure I.20 : Evolution du module d'Young au niveau de l'interface os/implant pour une surface lisse et une surface poreuse ……52

Figure I.21 : Illustration schématique des premières étapes d'intégration d'un biomatériau en fonction du temps ……54

Figure I.22 : Caractéristique anodique d'un matériau passivable (Ti, Al, Fe…)……..56

Figure I.23 : Résistance à la corrosion et réaction tissulaire de différents biomatériaux métalliques ……...57

Figure I.24 : Exemples d'utilisation des matériaux à base de Ti ……58

Figure I.25 : Comparaison de résistances à la fatigue en fonction du module d'élasticité pour un ensemble de biomatériaux métalliques ……...58

Figure I.26 : Relation entre la porosité du Ti et son module d'Young ……60

Figure I.27 : Relation entre la porosité du Ti (poudre compactée) et sa résistance en flexion trois points ou sa résistance en compression……60

Figure I.28 : Evolution de la couche passivante sur un implant en titane ……61

Figure I.29 : Représentation simplifiée de la carte d'Ashby reliant la déformation élastique maximale (%) et la résistance mécanique pour différentes classes de matériaux ……63

Figure I.30 : Relation entre la résistance mécanique ou la dureté et le module d'Young de plusieurs matériaux massifs amorphes et cristallins……64

Figure I.31-a : Potentiel de corrosion en circuit ouvert de plusieurs alliages amorphes et biomatériaux cristallins ……65

Figure I.31-b : Vitesses de pénétration ou vitesses de corrosion pour plusieurs alliages amorphes et biomatériaux cristallins ……65

Figure I.32: Relation entre la fraction volumique de nanophase cristallisée Vf et l'augmentation de la résistance à l'usure Ru pour l'alliage $Al_{88}Ni_4Sm_8$ recuit à 225 °C…….66

Figure I.33-a : Courbe contrainte/déformation obtenue pour un alliage quasicristallin Al-Cu-Fe via un test de compression ……..68

Figure I.33-b : Evolution de la microdureté Vickers d'un alliage quasicristallin Al-Cu-Fe en fonction de la température ……68

Figure I.34 : Coefficients de friction μ mesurés par le passage d'une pointe diamant à la surface de matériaux de différentes duretés Hv……69

Figure I.35 : Evolution de l'énergie d'adhésion de l'eau en fonction de la concentration en Al (encart) ou du ratio n^2/t^2 avec n la densité électronique au niveau de Fermi et t l'épaisseur de l'oxyde ……70

Figure I.36 : Exemples de procédés de revêtement pour fonctionnaliser structuralement la surface d'un matériau cristallin massif……73

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Figure II.1-a : Four à arc (Physic Ustav / Bratislava, Slovaquie)……90

Figure II.1-b : Sole du four à arc……..……90

Figure II.1-c : Alliage mère ……..90

Figure II.2-a: Four à induction (INSA / Rennes)……..91

Figure II.2-b: Creuset en cuivre avec spires magnétiques……91

Figure II.3-a : Chambre pour hypertrempe……...92

Figure II.3-b : Exemples de rubans hypertrempés……92

Figure II.4-a : Hypertrempe entre rouleux (CECM / Vitry)……93

Figure II.4-b : Principe du Twin-Roll Casting……93

Figure II.5 : Schéma d'interaction entre la matière et une sonde (source d'excitation), principe de base de nombreuses techniques d'analyse en science des matériaux et des surfaces……..95

Figure II.6 : Interprétation géométrique du contraste de l'image. (a) Particule diffractante cristalline AB, image en champ clair formée avec le faisceau transmis, (b) particule diffractante cristalline AB, image en champ sombre formée avec un faisceau diffracté hkl…98

Figure II.7 : Principe de mesure de la résistivité électrique d'un alliage ……...101

Figure II.8-a : Appareil d'un résistomètre quatre points. ……...102

Figure II.8-b : Schéma de montage d'une résistivité quatre point dans le cas d'un échantillon massif……..102

Figure II.9 : Schéma de principe d'un profilomètre……105

Figure II.10 : Paramètres utilisés pour analyser le profil de la surface des substrats (norme ISO 4287)……106

Figure II.11 : Forces entre les atomes ou molécules dans la zone centrale d'une phase condensée et à la surface……106

Figure II.12: Représentation de l'interface liquide/solide et des paramètres mis en jeu pour la mesure de l'angle de contact θ……107

Figure II.13: Schéma du dispositif de mesure de l'angle de contact……..108

Figure II.14: Principe de mesure de l'angle de contact par considération géométrique…….108

Figure II.15: Méthode d'évaluation de l'énergie de surface par Owens-Wendt ……110

Figure II.16 : Schéma de principe de la photoémission. ……112

Figure II-17 : Principe de photoémission à l'origine de l'XPS……...114

Figure II.18 : Evolution du libre parcours moyen de l'électron en fonction de son énergie cinétique (Ec)……..115

Figure II.19-a : Variation de la profondeur d'analyse en fonction de l'angle de détection: de gauche à droite : θ = 90°, 45° et 10°. ……115

Figure II.19-b : Evolution du signal XPS en fonction de la profondeur et de l'angle d'incidence ……115

Figure II.20 : Schéma de principe d'un spectromètre de photons X……...116

Figure II.21 : Exemple type d'un spectre XPS (cas Ni)……..118

Figure II.22 : Principe du couplage Spin-Orbite et effet de la levée de dégénérescence……119

Figure II.23 : Principe de la relaxation……...120

Figure II.24-a : Phénomène de "shake-up" qui se traduit par l'apparition d'un satellite aux énergies de liaison plus élevées……..120

Figure II.24-b : Principe de la radiation de Bremmstrahlung……120

Figure II.25 : Protocole expérimental des cultures primaires d'ostéoblastes …….127

Figure II.26 : Cellule de Malassez……..128

CHAPITRE III : ANALYSES DES CONDITIONS D'ELABORATION D'ALLIAGES TI-ZR-NI HYPERTREMPES

Figure III.1 : Diffractogramme de rayons X de l'alliage-mère $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. En encart : micrographie optique de l'alliage mère ……144

Figure III.2 : (a) Vue générale d'un ruban hypertrempé. (b) Face "Wheel-side". (c) Face "Air-side"……146

Figure III.3 : Diffractogrammes des rayons X des rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ bruts d'hypertrempe R et B…….147

Figure III.4 : Analyse microstructurale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ R (36 m.s^{-1}, 1423 K). (a) Image en champ clair de la dispersion de particules nanométriques dans la matrice amorphe. Dans l'encart : diffraction électronique de la structure trempée. (b) Image en champ clair d'une particule QC nanométrique. (c) Cliché de diffraction électronique de la particule relatif à l'axe icosaédrique $[5]_I$…….149

Figure III.5 : Analyse microstructurale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ B (36 m.s^{-1}, 1423 K). (a) Image en champ clair de la dispersion de particules nanométriques dans la matrice amorphe. (b) Diffraction électronique de la structure trempée. (c) Cliché de diffraction électronique $<100>_\beta$ d'une particule β…….149

Figure III.6 : Diffractogrammes RX des rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ bruts d'hypertrempe……...152

Figure III.7 : Analyse microstructurale de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ E (40 m.s^{-1}, 1423 K). (a) Image en champ clair de la dispersion de particules nanométriques dans la matrice amorphe. Dans l'encart : diffraction électronique de la structure trempée. (b) Image en champ clair d'une particule β nanométrique. Dans l'encart : cliché de diffraction électronique $<111>_\beta$ de la particule β……154

Figure III.8 : Analyses MET des rubans D et E trempés aux vitesses de roue les plus basses. (a) SAED du ruban D (30 m.s^{-1}, 1423 K). (b) Cliché de diffraction électronique d'une particule quasicristalline du ruban B selon un axe $[5]_I$. (c) Image en champ clair du ruban D. (d) Image en champ clair du ruban E (10 m.s^{-1}, 1423 K). Dans l'encart, cliché de diffraction électronique d'une particule micrométrique selon un axe quasicristallin binaire $[2]_I$……155

Figure III.9 : (a) Image en champ clair de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé à 30 m.s^{-1}. (b) Cliché de diffraction d'une dendrite correspondant à un axe $[113]_\beta$, (c) Simulation du cliché de diffraction $[113]_\beta$. ……...155

Figure III.10 : Section verticale du diagramme de TiZrNi le long d'une ligne équiatomique en Ti et Zr……156

Figure III.11 : Diffractogramme RX des rubans $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ bruts d'hypertrempe……...160

Figure III.12 : Analyse MET des structures brutes d'hypertrempe (a) Ruban F (36 m.s^{-1}, 1723 K), (b) Ruban G (36 m.s^{-1}, 1693 K) et (c) Ruban B (36 m.s^{-1}, 1423 K)……161

Figure III.13 : Analyse MET de l'alliage du ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ F (36 m.s^{-1}, 1723 K). (a) Image en champ clair d'une particule β nanométrique. (b) Spectre de diffraction électronique selon l'axe $[111]_\beta$. (c) Spectre de diffraction électronique selon l'axe $[110]_\beta$……162

Figure III.14 : Diffractogramme des rayons X du ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé sous vide (T=1473 K, v=36 m.s^{-1})……..164

Figure III.15 : Spectre de diffraction électronique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé sous vide. ……165

Figure III.16 : (a) Champ clair d'une particule quasicristalline.(b) Spectre de diffraction électronique d'un QC (axe binaire) (c) Spectre de diffraction électronique d'un QC (axe $[5]_I$)……..165

Figure III.17 : Analyse de l'évolution thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) entre la température ambiante et 900 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$). (a) Courbe de calorimétrie différentielle. (b) Evolution de la résistivité électrique……170

Figure III.18 : Analyse de l'évolution thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) entre la température ambiante et 523 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$). (a) Courbe de calorimétrie différentielle. (b) Evolution de la résistivité électrique……172

Figure III.19 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (ruban F) (a) Structure brute de trempe amorphe nanostructurée β. (b) Structure après traitement isotherme à 523 K pendant 30 min……173

Figure III.20 : Analyse de l'évolution thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) entre 523 K et 723 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$).(a) Courbe de calorimétrie différentielle. (b) Evolution de la résistivité électrique……174

Figure III.21 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (ruban F) (a) Structure brute de trempe amorphe nanostructurée β. Structure après traitement isotherme de 30 min à (b) 573 K (c) 623 K et (d) 723 K……175

Figure III.22 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 623 K (30 min). (a) Cliché de diffraction électronique. (b) Image en champ clair……177

Figure III.23 : Représentation schématique de la structure d'un liquide surfondu……177

Figure III.24 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 623 K (30 min). (a) Image en champ clair d'une particule β (b) Cliché de diffraction électronique de cette particule selon l'axe $[110]_\beta$……178

Figure III.25 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min). (a) Image en champ noir (b) Image haute résolution d'un quasicristal. Encart : Axe 5 quasicristallin obtenu par transformée de Fourier de la particule……..179

Figure III.26 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min). (a) Image haute résolution d'une particule cristallisée β. Encart : Axe $[100]_\beta$ obtenu par transformée de Fourier de la particule (b) Image en champ clair d'une particule cristallisée β. (c) Image haute résolution de la même particule cristallisée β comprenant des sous domaines ω isotherme……180

Figure III.27 : Analyse en microscopie haute résolution d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min). ……181

Figure III.28 : Analyse de l'évolution thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) entre 723 K et 900 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$). (a) Courbe de calorimétrie différentielle. (b) Evolution de la résistivité électrique……...183

Figure III.29 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (ruban F). Structures après traitement isotherme de 30 min à (a) 773 K, (b) 823 K, (c) 923 K et (d) 1023 K…….184

Figure III.30 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 773 K (30 min). (a) Cliché de diffraction électronique (b) Image en champ clair d'un quasicristal. Encart : SAED selon un axe 5. (c) Image en champ clair d'une particule cristallisée β comprenant des sous domaines ω isotherme. Encart : SAED selon un axe $[110]_{\beta}$……..185

Figure III.31 : Analyse MET-HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 773 K (30 min). (a) Image haute résolution d'une zone interfaciale QC/β (b) SAED du QC selon un axe 5. (c) SAED de la particule β selon un axe $[110]_{\beta}$……...186

Figure III.32 : Analyse MET-HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 773 K (30 min). (a) Diffraction électronique. (b) Image haute résolution d'un QC orienté selon son axe 5. Encart : transformée de Fourier de la zone encadrée (c) Image haute résolution d'un QC orienté selon son axe 2. Encart : transformée de Fourier de la zone encadrée…….190

Figure III.33 : Analyse MET d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β après traitement thermique à 773 K (30 min). (a) Champ clair d'une particule β/ω. (b) Diffraction électronique de la particule selon l'axe <113>β……191

Figure III.34 : Analyse HR-TEM de la particule représentée Fig. III.33……192

Figure III.35 : Analyse MET-HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min). ……...193

Figure III.36 : (a) Image HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β après traitement thermique à 773 K (30 min). (b) Analyses par transformées de Fourier des zones sélectionnées et simulation des relations d'orientation……..194

Figure III.37 : Image HR d'un alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré β (ruban F) après traitement thermique à 723 K (30 min) avec analyses par transformées de Fourier des zones sélectionnées……...194

Figure III.38 : Superposition des projections stéréographiques des phases bcc et I respectivement selon [110] et l'axe I binaire……..195

Figure III.39 : Analyse de l'instabilité thermique de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ amorphe nanostructuré QC (ruban R) entre la température ambiante et 900 K au cours d'un cycle de chauffage (10 $K.min^{-1}$). (a) Courbe de calorimétrie différentielle. (b) Evolution de la résistivité électrique……201

Figure III.40 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (ruban R). Structures après traitement isotherme de 30 min à (a) 473 K, (b) 573 K, (c) 673 K, (d) 723 K, (e) 773 K, (f) 813 K, (g) 873 K et (h) 973 K……202

Figure III.41 : Tôle $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ élaborée par *Twin-Roll Casting*……..207

Figure III.42 : Diffractogrammes de rayons X de la tôle $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Bord 1 = bord épais, bord 2 = bord fin……207

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA BIOCOMPATIBILITE DE MICROSTRUCTURES HYPERTREMPEES

Figure IV.1 : Cycle de remodelage osseux ……223

Figure IV.2 : Marqueurs exprimés au cours de la différenciation des ostéoblastes……224

Figure IV.3 : Observations par microscopie électronique à contraste de phase des cellules ostéoblastiques, cultivées en présence de poudre de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$……..226

Figure IV.4 : Observations par microscopie électronique en transmission des cellules ostéoblastiques, cultivées en présence de poudre de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ après 11 jours de culture..228

Figure IV.5-a : Etapes de l'adhésion cellulaire……...230

Figure IV.5-b : Mise en évidence des différents partenaires impliqués dans le processus d'adhésion cellulaire à la fois sur le matériau (protéines adsorbées) et à la surface de la membrane cytoplasmique……...230

Figure IV.6 : Observations par microscopie électronique à balayage de l'adhésion des cellules ostéoblastiques cultivées à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi. ……..233

Figure IV.7 : Représentation des protéines de la membrane cellulaire impliquées dans l'adhésion cellulaire au travers des intégrines ……...234

Figure IV.8 : Observations par microscopie à fluorescence de la vinculine immunomarquée après 24h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi. ……235

Figure IV.9 : Observations par microscopie à fluorescence de l'actine immunomarquée après 24h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi……236

Figure IV.10 : Observations par microscopie électronique à balayage des cellules ostéoblastiques après 24h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi. ……238

Figure IV.11 : Dosage des protéines totales présentes dans le milieu cellulaire après plusieurs jours de culture en présence des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, cpTi et Thermanox®……..240

Figure IV.12 : Dosage de la phosphatase alcaline rapportée à la quantité de protéines totales présentes dans le milieu cellulaire après plusieurs jours de culture en présence des substrats $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, cpTi et Thermanox®……..241

Figure IV.13 : Angle de contact obtenu avec l'eau distillée sur chaque substrat juste après le dépôt de la goutte. (TZN = $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, Am = amorphe, QC = quasicristallin)……245

Figure IV.14 : Energie libre de surface σ_s et composantes polaire σ_s^p et dispersive σ_s^d de chaque substrat calculées par la méthode d'Owens-Wendt. ……..248

Figure IV.15-a : Composantes dispersives (γ^{LW}) et polaires (γ^{ab}) de l'énergie libre de surface de chaque substrat calculées par la méthode de Van Oss. ……249

Figure IV.15-b : Composantes acide (γ^+) et basique (γ^-) de l'énergie libre de surface de chaque substrat calculées par la méthode de Van Oss. ……249

Figure IV.16 : Spectre général obtenu par XPS d'un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après polissage…….253

Figure IV.17 : Superposition des spectres XPS de (a) Ti 2p, (b) Zr 3d, (c) Ni 2p et (d) O 1s pour chaque substrat $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ considéré. Les analyses ont été effectuées avec un angle de 90°……...254

Figure IV.18 : Spectre XPS du niveau de cœur Ti 2p enregistré avec un angle d'analyse de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage……255

Figure IV.19 : Spectre XPS du niveau de cœur Zr 3d enregistré avec un angle d'analyse de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage……256

Figure IV.20 : Spectre du niveau de cœur Ni 2p d'après une analyse effectuée sur un alliage Cr-Fe-Ni……..257

Figure IV.21 : Spectre XPS du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ enregistré avec un angle d'émergence de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage……..258

Figure IV.22 : Spectre XPS du niveau de cœur O 1s enregistré avec un angle d'émergence de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage……..260

Figure IV.23 : Spectre XPS du niveau de cœur C 1s enregistré avec un angle d'émergence de 90°C sur un échantillon $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am + QC juste après polissage……..261

Figure IV.24 : Représentation schématique de la surface modélisée pour les calculs d'épaisseur équivalente d_{Ox} et de composition chimique de la couche d'oxyde $Ti_aZr_bNi_cO$ et de la sous-couche métallique $Ti_xZr_yNi_{(1-x-y)}$……..262

Figure IV.25 : Spectres XPS de (a) Ti 2p, (b) Zr 3d, (c) Ni 2p et (d) O 1s pour l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ QC + L. ……267

Figure IV.26 : Spectres de (a) Ti 2p, (b) Zr 3d, (c) Ni 2p, (d) O 1s et (e) C 1s pour l'alliage Am+β avant et après stérilisation. La flèche indique le passage avant/après stérilisation…..269

Figure IV.27 : Spectres décomposés de (a) Ti 2p, (b) Zr 3d, (c) Ni 2p3/2, (d) O 1s et (e) C 1s pour l'alliage Am+QC après stérilisation et immersion dans du PBS. Le spectre brut en noir (au dessus) correspond à l'état avant traitement……270

Figure IV.28 : Modèle hypothétique d'oxydation de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$……...272

Figure IV.29 : Représentation d'une chaine d'acides aminés constituant la protéine. ……..276

Figure IV.30 : Représentation des structures secondaires et tertiaires d'une protéine ……..276

Figure IV.31 : Représentation schématique de la fibronectine (a) sous sa forme modulaire et (b) sous sa forme compacte. ……..278

Figure IV.32 : Spectres XPS de la région N 1s pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion (a) dans [Fn]= 0 $\mu g.mL^{-1}$ (PBS seul) et (b) dans [Fn] = 100 $\mu g.mL^{-1}$……..280

Figure IV.33 : Spectres XPS de la région C 1s pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion (a) dans [Fn]= 0 $\mu g.mL^{-1}$ (PBS seul) et (b) dans [Fn] = 100 $\mu g.mL^{-1}$……..281

Figure IV.34 : Spectres XPS de la région O 1s pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion (a) dans [Fn]= 0 $\mu g.mL^{-1}$ (PBS seul) et (b) dans [Fn] = 100 $\mu g.mL^{-1}$……..281

Figure IV.35 : Spectres XPS de la région (a) Ti 2p et (b) Zr 3d pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion dans [Fn] = 100 $\mu g.mL^{-1}$……..282

Figure IV.36 : Représentation schématique de la surface……...283

Figure IV.37 : Isotherme d'adsorption de la fibronectine estimée à partir des données XPS du niveau de cœur N 1s sur cpTi et $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$…….285

Figure IV.38 : Epaisseur équivalente de la couche de fibronectine estimée à partir des données XPS sur l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et cpTi…….286

ANNEXES :

Figure A.1 : Représentation de la suite de Fibonacci à partir de deux segments L et S…….309

Figure A.2 : Pavage apériodique de Penrose découvert en 1974, constitué de deux losanges prototypes de taille différente. ……...310

Figure A.3 : Algorithme de coupe et projection effectué sur un réseau périodique de dimension n=2 coupé de façon irrationnelle avec un rapport 1/τ. …….311

Figure A.4 : Construction d'une chaîne de Fibonacci par la méthode dite de coupe. ……...311

Figure A.5 : Relation géométrique de base entre l'icosaèdre élémentaire et le cube ……312

Figure A.6 : Observations par microscopie à fluorescence de la vinculine immunomarquée après 48 h de culture à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ et CpTi……..314

Figure A.7 : Principe général de calcul de l'écart-type et de la moyenne pour les composantes de l'énergie de surface, déterminées suite à la mesure de n angles de contact avec N fluides différents…….317

Figure A.8 : Superposition des spectres XPS de C 1s pour chaque substrat $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ considéré. Les analyses ont été effectuées avec un angle de 90°……319

Figure A.9: Représentation schématique de la surface modélisée pour les calculs d'épaisseur équivalente d_{Ox} et de composition chimique de la couche d'oxyde $Ti_aZr_bNi_cO$ et de la sous-couche métallique $Ti_xZr_yNi_{(1-x-y)}$…….320

Figure A.10 : Principe d'itération pour calculer les compositions atomiques des couches analysées par XPS……...322

Figure A.11 : Spectres XPS de la région (a) Ti 2p, (b) Zr 3d, (c) Ni 2p3/2, (d) O 1s, (e) C 1s et (f) N 1s pour $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC après 45 min d'immersion dans des concentrations croissantes de fibronectine. Sur chaque spectres XPS, de bas en haut [Fn]=0, 1, 10, 20, 50, 100, 150, 200 $\mu g.mL^{-1}$…….....323

Index des tableaux

CHAPITRE I : LES ALLIAGES DE TITANE

Tableau I.I : Classement des éléments d'alliages selon leur capacité à retenir α ou β…….30

Tableau I.2 : Exemple d'alliages présentant une structure quasicristalline de symétrie icosaédrique, octogonal, décagonal ou dodécagonal ……...42

Tableau I.3 : Comparaison des processus les plus courants pour la fabrication des QCs……45

Tableau I.4 : Phases observées dans le système Ti-Zr-Ni et paramètres associés……46

Tableau I.5 : Marché des biomatériaux dans le monde en 2004……...49

Tableau I.6 : Propriétés mécaniques des principaux matériaux utilisés dans le cadre des implants orthopédiques…….53

Tableau I.7 : Propriétés des nouveaux alliages β-métastables à bas module……59

Tableau I.8 : Propriétés des deux alliages amorphes Vit 1 et LM-010 et de matériaux cristallins utilisés dans le cadre des biomatériaux orthopédiques…….63

Tableau I.9 : Valeurs relatives aux propriétés mécaniques des quasicristaux comparées avec celles d'autres matériaux ……..67

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Tableau II.1 : Valeurs de constantes d'énergie de surface en $mJ.m^{-2}$ pour les trois solvants utilisés……111

Tableau II.2 : Régions analysées pour les éléments chimiques considérés dans l'étude…...117

CHAPITRE III : ANALYSES DES CONDITIONS D'ELABORATION D'ALLIAGES TI-ZR-NI HYPERTREMPES

Tableau III.1 : Récapitulatif des paramètres de trempe utilisés pour les alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ hypertrempés……..146

Tableau III.2 : Récapitulatif des paramètres de trempe utilisés au cours de l'étude sur l'influence de la vitesse de la roue sur la microstructure hypertrempée. ……..150

Tableau III.3 : Description des rubans obtenus au cours de l'étude sur l'influence de la vitesse de la roue…….151

Tableau III.4 : Indexation des principales raies et paramètres des phases β et I. ……..152

Tableau III.5 : Récapitulatif des paramètres de trempe utilisés. ……159

Tableau III.6 : Description des rubans obtenus au cours de l'étude sur l'influence de température de trempe…….159

Tableau III.7 : Indexation des principaux pics de diffraction et paramètres de la phase β….160

Tableau III.8 : Indexation des principales raies observées sur les RX du ruban $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ trempé sous vide……..164

Tableau III.9 : Indexation des principaux pics de diffraction des rayons X et évaluation des paramètres de maille des phases β et quasicristalline…….175

Tableau III.10 : Composition de la phase β métastable dans le brut de trempe et dans l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ recuit à 623 K (analyses EDS)……179

Tableau III.11 : Evaluation des paramètres de maille des phases cristallines et quasicristallines……...185

Tableau III.12 : Evaluation des paramètres de maille des phases cristallines et quasicristallines……...203

Tableau III.14 : Indexation des principaux pics de diffraction et nature des phases dans l'échantillon……208

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA BIOCOMPATIBILITE DE MICROSTRUCTURES HYPERTREMPEES

Tableau VI.1 : Valeurs de rugosité moyenne (Ra) et totale (Rt) pour les substrats utilisés en culture cellulaire…….231

Tableau IV.2 : Valeurs de rugosité moyenne et totale pour les substrats analysés……244

Tableau IV.3 : Angles de contact des différents solvants sur les échantillons de référence (Thermanox®, cpTi, Zr) et sur les $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ de microstructures différentes (Am = amorphe, QC = quasicristal)……...247

Tableau IV.4 : Liste des matériaux analysés par XPS présentés dans ce manuscrit……..252

Tableau IV.5 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur Ti 2p…….256

Tableau IV.6 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur Zr 3d…….256

Tableau IV.7 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$…….259

Tableau IV.8 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur O 1s……..260

Tableau IV.9 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur C 1s……..261

Tableau IV.10 : Paramètres de résolution des équations XPS ……...264

Tableau. IV.11 : Composition élémentaire en pourcentage atomique des couches superficielle et métallique et épaisseur de l'oxyde…….265

Tableau. IV.12 : Evolution de l'épaisseur de l'oxyde et de la composition élémentaire (en pourcentage atomique) des couches superficielle et métallique pour différentes durées d'exposition à l'air…….267

Tableau IV.13 : Composition élémentaire (pourcentage atomique) des couches d'oxyde et métallique et épaisseur de la couche d'oxyde avant et après le traitement de stérilisation de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+β……268

Tableau IV.14 : Composition élémentaire des couches d'oxyde et métallique et épaisseur de la couche d'oxyde avant et après le traitement de stérilisation-immersion de l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC…….271

Tableau IV.15 : Composition en acides aminés de la fibronectine du plasma humain…….278

Tableau IV.16 : Types de liaisons carbonées associées aux 3 contributions du spectre XPS C 1s et paramètres de décomposition……280

Tableau IV.17 : Comparaison des différents rapports atomiques calculés à partir des intensités XPS des niveaux de cœur N 1s et C 1s mesurés sur $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (Am+QC) et cpTi après 45 min d'immersion dans différentes concentrations de Fn en solution……284

Tableau IV.18 : Evolution de la composition de la couche d'oxyde en pourcentage atomique des différents métaux sur $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (Am+QC) après 45 min d'immersion dans différentes concentrations de Fn en solution. ……..287

ANNEXES

Tableau A.1 : Conditions sur le couple (N/M) pour les trois types de réseaux icosaédrique dans l'espace à 6 dimensions …….313

Tableau A.2 : Récapitulatif des valeurs des différentes composantes d'énergie de surface calculées par les méthodes OW et VO. ……..318

Tableau A.3 : Pourcentage atomique de l'élément N à la surface de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Am+QC en fonction de [Fn]……..324

Résumé :

Ce travail porte sur l'alliage $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ qui a la particularité de former des structures amorphes et quasicristallines (QC) par refroidissement rapide. Reconnus pour leur excellente résistance à l'usure et leur dureté, ces matériaux sont des candidats potentiels pour améliorer les propriétés tribologiques des implants métalliques. Toutefois, la caractérisation des structures non périodiques au regard des critères de la biocompatibilité n'a, à ce jour, jamais été effectuée.

La première étape a consisté en l'élaboration des phases amorphes et quasicristallines par hypertrempe sur roue. La caractérisation microstructurale des alliages $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ a mis en évidence la possibilité de contrôler la nature des phases présentes en fonction des conditions de trempe, depuis une structure amorphe avec dispersion de précipités nanométriques cubiques centrés β jusqu'à une structure mixte β/QC. D'après les analyses thermiques, la dévitrification de la matrice est associée à la précipitation de quasicristaux et les précipités β évoluent de la même façon qu'un matériau β-métastable massif, avec formation de sous-domaines ω isotherme. Les QCs obtenus par traitement thermique développent certaines relations d'orientation avec les particules β/ω_{iso}.

A la surface des alliages, quelle que soit la structure sous-jacente, la couche d'oxyde est essentiellement constituée de TiO_2 et ZrO_2, Ni étant ségrégé dans la sous-couche métallique. Les ostéoblastes adoptent le même comportement quelle que soit la microstructure. Le développement cellulaire suit un processus classique d'adhésion, prolifération et différenciation, mettant ainsi en évidence la biocompatibilité de $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ à moyen terme.

Mots Clés : *titane, hypertrempe, quasicristal, amorphe, biomatériau, oxydation, cultures cellulaires*

Abstract:

This work deals with the $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ alloy which is able to form amorphous phase as well as quasicrystals (QC) by rapid-quenching techniques. Their high wear resistance and hardness make them potential candidates for improving tribological properties of metallic implants. Up to far, no studies have dealt with the biocompatibility of such non periodical structures.

In order to control and to understand the formation of amorphous and quasicrystalline structures, we characterize first the microstructures of planar-flow cast $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ribbons, using different quenching rates. Microstructural analyses highlight the possibility, by adapting elaboration parameters to control the as-quenched structure from nanostructured amorphous to β + QC states. From thermal analysis, it was found that decomposition process of rapidly quenched ribbons consists of several independent reactions involving, for amorphous + β composite, the precipitation of nanoscale icosahedral particles. The β particles adopted also the same temperature dependence as β-metastable bulk. Accurate observations showed existence of orientation relationships between nanometric QCs and as-quenched β solid-solution particles. It is finally important to notice that QCs can be prepared directly by rapid-quenching or by subsequent heat-treatment of amorphous phase.

At the surface of these nanostructured ribbons, the oxide layer is composed by TiO_2 and ZrO_2. Ni is mainly present at the oxide/alloy interface. The osteoblastic cells, cultured on $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, have the same behavior whatever the microstructure. The cellular development from adhesion to differentiation evidences the middle-term biocompatibility of $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$.

Keywords : *titanium, rapid-quenching, quasicrystal, amorphous, biomaterial, oxidation, cells cultures*

Thèse Hélène LEFAIX – Juin 2008
Laboratoire de Physicochimie des Surfaces – UMR 7045 CNRS-ENSCP
Groupe de Métallurgie Structurale
11, rue Pierre et Marie Curie – F 75231 Paris Cedex 05
Tel : +33 (0)1 44 27 67 38 – Fax : +33 (0)1 46 34 07 53
http://www.enscp.fr/labos/LPCS/francais/accueil.htm