HAL open science

Electrodéposition de zircone sur le titane en Implantologie

Augusto-André Baptista

To cite this version:

Augusto-André Baptista. Electrodéposition de zircone sur le titane en Implantologie. Sciences du Vivant [q-bio]. 2010. hal-01739036

HAL Id: hal-01739036

https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01739036

Submitted on 20 Mar 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

ACADEMIE DE NANCY-METZ
UNIVERSITE HENRI POINCARE-NANCY 1
FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE

ANNEE 2010 **N° : 3293**

THESE

Présentée pour le

DIPLOME D'ETAT
EN CHIRURGIE DENTAIRE

Par

Augusto André BAPTISTA

Né le 24 septembre 1983 à Porto (Portugal)

Électrodéposition de zircone sur le titane en implantologie.

Présentée et soutenue publiquement le 21 juin 2010
Examinateurs de la thèse :

Mme. C. STRAZIELLE	Professeur des Universités	Présidente
Mr. P. BRAVETTI	Maître de Conférences des Universités	Juge
Mr. C. RAPIN	Professeur des Universités	Juge
Mr. P. STEINMETZ	Professeur des Universités	Juge
Mr. S. BARONE	Assistant	Juge
Mme. A. SOURDOT	Assistante	Juge

A MA PRESIDENTE DE THESE

Madame le Professeur Catherine STRAZIELLE,

Docteur en Chirurgie Dentaire
Professeur des Universités
Habilité à diriger des Recherches
Responsable de la Sous-section : Sciences Anatomiques et Physiologiques, Occlusodontiques, Biomatériaux, Biophysique, Radiologie

Vous m'avez fait l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse.

Au cours de mes études, j'ai pu apprécier votre réel investissement dans l'enseignement et la recherche, ainsi que la qualité de votre encadrement.

Je vous remercie pour ces expériences passées ensemble au sein de la faculté d'Odontologie.

A MON DIRECTEUR DE THESE ET JUGE

Monsieur le Docteur Pierre BRAVETTI,

Docteur en Chirurgie Dentaire
Doyen de la Faculté d'Odontologie de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I
Maître de Conférences des Universités
Responsable de la Sous-section : Chirurgie Buccale, Pathologie et Thérapeutique, Anesthésiologie et Réanimation

Je suis très sensible à l'honneur que vous m'avez fait de me guider dans mon travail.

C'est avec reconnaissance que j'évoque la confiance et le soutient que vous me portez, et ce dans tout les domaines.

Je vous remercie de m'avoir intégré à ce projet passionnant, dont vous êtes l'instigateur et pour lequel votre disponibilité ainsi que vos conseils furent exemplaires.

Soyez assuré du profond respect et de l'amitié sincère que je vous porte.

A MON DIRECTEUR DE THESE ET JUGE

Monsieur le Professeur Christophe RAPIN,

Professeur des Universités
Habilité à diriger des recherches en physique
Docteur en sciences des matériaux
Responsable du CES de « technologie des matériaux appliqués en art dentaire »
Co-directeur de la licence « matériaux pour la santé »

Vous m'avez fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury.

Je vous remercie de m'avoir soutenue, aidé et guidé dans toute cette aventure à la faculté des sciences et ceci dans la bonne humeur.

Je vous remercie pour la transmission de votre savoir, riche pour l'encéphale comme pour les zygomatiques.

A MON JUGE

Monsieur le Professeur Pierre STEINMETZ,

Professeur des Universités
Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques (UHP)
Habilité à diriger des recherches en physique
Docteur en sciences des matériaux
Chevalier de la légion d'honneur

Je vous remercie d'avoir accepté de prendre part à mon jury.

Je tiens à vous remercier pour l'intérêt que vous portez à ces recherches ainsi que pour l'apport de votre vision global des sciences sur le sujet.

Soyez assuré de ma profonde gratitude.

A MON JUGE

Monsieur le Docteur Serge BARONE

Docteur en Chirurgie Dentaire
Assistant hospitalier universitaire
Sous-section : Prothèse

Vous me faites l'honneur d'accepter de juger mon travail.

Je vous suis reconnaissant pour le savoir que vous m'avez distillé tout au long de mon cursus et ce, avec passion.

Soyez assuré de la sympathie que je vous porte.

A MA JUGE

Madame le Docteur Alexandra SOURDOT

Docteur en Chirurgie Dentaire
Ancien Interne en Odontologie
Assistant hospitalier universitaire
Sous-section : Chirurgie Buccale, Pathologie et Thérapeutique, Anesthésiologie et Réanimation

Je vous remercie de faire partie de mon jury.

Je tiens à vous remercier pour la qualité de votre enseignement ainsi que pour la patience avec laquelle vous avez répondu à mes nombreuses questions au cours de mon cursus universitaire.

Soyez assurée de ma gratitude.

A MON INVITE

Monsieur le Professeur Michel VILASI,

Professeur des Universités
Habilité à diriger des recherches en physique
Docteur en sciences des matériaux
Responsable de l'équipe de recherche N° 206 de l'institut Jean LAMOUR.

Vous avez accepté avec gentillesse de prendre part à mon jury en tant qu'invité.

Je tiens à vous remercier de l'intérêt que vous portez à ces recherches, ainsi que pour votre regard expérimenté sur le sujet.

A MA FAMILLE

Qui m’a toujours soutenu et cru en moi.

A MA MERE ET A MON PERE

Qui ont dû supporter les diminutions intempestives de volume de la télévision en 1ère année de médecine ainsi que mes sauts d’humeur. Je tiens également à les remercier pour l’éducation qu’ils m’ont apportée, qui a fait de moi ce que je suis aujourd’hui.

A MA GRAND MERE

Que j’aime profondément.

A MA P’TITE PUCE

Que j’aime, pour sa confiance et le soutient qu’elle m’a apporté tout au long de mes études passées et m’apportera je l’espère, dans celles avenirs.

A FRANCE

Pour son aide précieuse.

A MES POTES

Qui sont toujours là quand j’en ai besoin (Emil, Dan, Grems…).

A MA PROMO

Pour les moments mémorables passés ensemble et ceux dont je n’arrive plus à me remémorer !

A TARIQ

Pour la partie du Stage d’initiation à la recherche que l’on a fait ensemble.

A CARINE

Pour sa patiente, sa bonne humeur et l’aide qu’elle m’a apporté dans ce travail.

Sommaire

1. Introduction 4

2. Avant Propos 5

2.1 Type d'os 5

2.2 Le titane et ses alliages en implantologie 7

2.3 Les céramiques 9

2.3.1 La zircone 10

2.4 Echecs en implantologie 13

2.4.1 Echecs précoces 13

2.4.2 Echecs Tardifs 13

2.4.3 Etiologies 13

2.4.4 Facteurs de risque 14

2.4.4.1 Site receveur 14

2.4.4.2 Etat parodontal 15

2.4.4.3 Implant 15

2.4.4.4 Conclusion 16

2.5 Électrogalvanisme oral 16

2.5.1 Pluri-métallisme 16

2.5.2 Corrosion galvanique 17

2.5.3 Effets galvaniques dans la cavité buccale 19

2.5.4 Titane réactif 22

2.5.5 Maladies neuro-dégénératives 22

2.5.6 Électrogalvanisme et ses implications en implantologie 22

3. Problématique 24

4. Différentes méthodes de création d'un dépôt 25

4.1 Projection au plasma 25

4.1.1 Le jet de plasma 26

4.1.2 Injection de particules 27

4.1.3 Morphologie des particules écrasées 29

4.1.4 Morphologie des dépôts 34

4.1.5 Comparaison des épaisseurs en fonction de chaque procédé 35

4.1.6 Porosité 36

4.1.6.1 Nature de la porosité 36

4.1.6.2 Méthode de détermination 37

4.1.6.3 Limitation de la porosité 38

4.1.7 Contraintes dans les dépôts 38

4.1.8 Adhésion au revêtement 40

4.1.9 Comparaison des propriétés de la projection plasma au cahier des charges de notre étude 41

4.1.9.1 Avantages 41

4.1.9.2 Inconvénients 41

4.2 Electrophorèse 42

4.2.1 Description des suspensions pour la technique électrophorétique 43

4.2.2 Mécanisme de création de charges sur un oxyde et nature de l'interface solide-liquide en milieu aqueux 44

4.2.2.1 Création de charges 44

4.2.2.2 Modélisation de l'interface solide-liquide 45

4.2.3 Stabilité des particules en suspension 47

4.2.3.1 Forces électrostatiques ... 47
4.2.3.2 Forces de Van der Waals ... 48
4.2.3.3 Energie potentielle totale d'interaction ... 49
4.2.4 Théorie fondamentale de la technique de dépôt électrophorétique ... 50
4.2.4.1 Formation du dépôt ... 50
4.2.4.2 Mise en suspension et formation de particules chargées ... 51
4.2.4.3 Migration des particules chargées ... 53
4.2.4.4 Mécanismes de dépôt ... 54
4.2.5 Cinétique de dépôt ... 56
4.2.5.1 Relation de Hamaker ... 56
4.2.5.2 Relation de Sarkar et Nicholson ... 58
4.2.6 Exemple de dépôt obtenu par EPD ... 62
4.2.6.1 Dépôts bruts sans post traitement ... 62
4.2.6.2 Amélioration de la densité des dépôts ... 64
4.2.6.3 Exemple d'état de surface après frittage ... 66
4.2.7 Comparaison des propriétés de l'EPD au cahier des charges de notre étude ... 66
4.2.7.1 Avantages ... 66
4.2.7.2 Inconvénients ... 66

4.3 Dépôt électrolytique ... 67
4.3.1 Choix de l'Argent et sa biocompatibilité ... 68
4.3.1.1 Propriété antibactérienne ... 68
4.3.1.2 Action sur les cellules saines ... 69
4.3.2 Le choix du bain électrolytique : ... 69
4.3.3 Mécanismes de fonctionnement de L'ELD ... 70
4.3.4 Lois physicochimiques régissant l'ELD ... 72
4.3.4.1 Quantité d'électricité traversant un circuit ... 72
4.3.4.2 Nombre d'électrons traversant le circuit ... 72
4.3.4.3 Quantité d'électrons nécessaires pour réduire un ion Ag^+ ... 73
4.3.4.4 Masse d'Argent déposé ... 73
4.3.4.5 Volume d'Argent déposé ... 74
4.3.4.6 Epaisseur du dépôt d'argent sur l'échantillon ... 74
4.3.4.7 Développement d'un tableau de calcul : ... 75
4.3.5 Intégration des particules de Zircone dans le dépôt ... 79

5. Hypothèses de travail et objectifs de travail ... 79

6. Matériels et méthodes ... 80

6.1 Matériels ... 80
6.1.1 Echantillons métalliques ... 80
6.1.2 Echantillons céramiques ... 81
6.1.3 Fil d'argent ... 81
6.1.4 Générateur de courant continu ... 82
6.1.5 Agitateur magnétique ... 83
6.1.6 Microscopes ... 84
6.1.6.1 Microscope optique (MO) ... 84
6.1.6.2 Microscope électronique à balayage (MEB) ... 84

6.2 Méthodes ... 85
6.2.1 Préparation des échantillons de titane pur ... 85
6.2.2 Préparation de la solution d'électrolyse ... 87
6.2.2.1 Matériel ... 87
6.2.2.2 Méthode ... 87
6.2.3 Caractérisation des propriétés physico-chimique du bain électrochimique ... 91

6.2.4 Montage expérimental 94
6.2.4.1 Matériel 94
6.2.4.2 Méthode 94
6.2.5 Manipulation 96

6.3 Expérimentations 97
6.3.1 Préliminaires 97
6.3.1.1 Electrodéposition d'un métal non précieux (Nickel, Ni) sur un cylindre de titane 97
6.3.1.2 Electrodéposition d'un métal précieux (Cuivre, Cu) sur un cylindre de titane 98
6.3.1.3 Electrodéposition d'argent Ag sur une lame de cuivre 98
6.3.1.4 Electrodéposition d'une couche d'argent avec un flash de cuivre sur un cylindre de titane .. 99
6.3.1.5 Electrodéposition d'une couche d'argent seule sur un cylindre de titane 100
6.3.2 Incorporation de la zircone 100

7. Résultats 102

7.1 Valeurs expérimentales 102
7.1.1 Solution à 5% 102
7.1.2 Solution à 10% 104
7.1.3 Solution à 15% 105
7.1.4 Solution à 20% 107

7.2 Interprétation des résultats 108

7.3 Observations 110
7.3.1 Microscopie électronique à balayage (Figures 76 à 87) 110
7.3.1.1 Observations des surfaces 110
7.3.1.2 Analyses EDS : spectroscopie par dispersion d'énergie (Figures 88, 89) 117
7.3.1.3 Observations en coupe 119

8. Interprétation 121

9. Discussion et perspectives 122

9.1 Voies d'améliorations du dépôt 122
9.1.1 Traitement de surface des échantillons avant l'ELD 122
9.1.2 Paramètres liés aux bains électrolytiques 122
9.1.3 Paramètres d'électrolyse 123
9.1.4 Hydrodynamique et agitation 123
9.1.5 Paramètres liés aux particules 126
9.1.6 Pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt [156] 127
9.1.7 Traitement thermique de l'échantillon 128
9.1.8 Résumé de l'intérêt générale de l'utilisation de la zircone et de l'argent sur les surfaces implantaires par déposition électrolytique 130

10. Conclusion 131

11. Bibliographie 132

1. Introduction

L'implantologie dentaire, bien qu'étant une discipline relativement récente, a révolutionné la pratique de l'Odontologie moderne. Elle consiste en la mise en place de racines artificielles intra-osseuses, remplaçant des dents perdues ou manquantes, permettant ainsi le traitement des édentements partiels et totaux. Cette technique autorise donc les patients à recevoir des restaurations par prothèses fixées, non iatrogènes pour les dents naturelles restant en bouche et plus confortables que les prothèses amovibles classiques. Elle permet également d'apporter un complément de rétention aux prothèses amovibles conventionnelles, notamment dans les cas où une résorption osseuse ne permet plus une stabilisation suffisante. Au côté pratique et fonctionnel s'ajoutent les avantages esthétiques amenés par ces techniques implantaires, renforcés par l'utilisation de matériaux particuliers (céramiques dites esthétiques) en prothèse fixée. Cependant, un implant dentaire est un matériel implantable répondant à un cahier des charges bien précis, d'autant plus qu'il a pour vocation de n'être ni changé ni renouvelé au cours du temps. Il doit, pour être pérenne, avoir la capacité de s'ostéo-intégrer, puis résister aux contraintes mécaniques infligées par la mastication. Au vu de ces exigences, le choix des matériaux utilisés est déterminant.

Bränemark a été le premier auteur à évoquer que la pérennité d'un implant dentaire passait par un contact direct entre l'os et l'implant, sans interposition fibreuse [1]. Ce concept a aboutit à la création d'un terme, l'ostéo-intégration, actuellement définie comme une « jonction anatomique et fonctionnelle directe entre l'os vivant remanié et la surface de l'implant mis en charge». Il est à ce jour unanimement reconnu que ce principe est le seul permettant un bon pronostic de maintien du caractère fonctionnel des reconstitutions prothétiques supportées par des implants [2].

La formation de l'interface entre l'os et le matériau implanté se produit lors de la cicatrisation osseuse ayant lieu après la pose de l'implant. Cette phase, qui dure plusieurs mois, est marquée par la production, (par les ostéoblastes), d'une matrice extra-cellulaire non minéralisée à la surface de l'implant (ostéogenèse de contact) ou sur la surface osseuse (ostéogenèse à distance). Cette matrice, dite ostéoïde, se calcifie par la suite, aboutissant à l'ostéo-intégration.

La réponse osseuse après l'implantation peut être influencée par différents facteurs : la qualité intrinsèque de l'os, l'état de surface implantaire, le matériau implantaire et sa forme, la technique chirurgicale et le temps de cicatrisation [3].

Actuellement, les implants sont usinés et se présentent sous la forme d'une vis. Cette morphologie permet d'augmenter non seulement la surface de contact avec l'os, mais aussi d'obtenir la stabilité primaire. Celle-ci, peut être renforcée par l'utilisation d'implants auto-taraudants, dont le diamètre est légèrement supérieur à celui du dernier forage. D'autre part, l'état de surface, et par conséquent la rugosité des implants, varie selon les procédés utilisés après usinage. Il peut s'agir de modifications macroscopiques telles que l'ajout de rainures, de

trous ou d'ailettes, mais aussi de modifications microscopiques engendrées par un sablage (projection de particules d'oxyde d'alumine Al_2O_3), un mordançage acide, une anodisation, ou encore une projection au plasma (« *plasma-spraying* ») par exemple de particules de titane (TPS) [6]. Cet état de surface est d'autant plus important que l'on sait qu'il conditionne la structure osseuse néoformée au contact de l'implant : une surface lisse conduira à une ostéogenèse à distance, tandis qu'une surface rugueuse permettra une ostéogenèse de contact [3].

En parallèle, il est nécessaire que le matériau utilisé soit parfaitement toléré par l'organisme. Il doit donc être biocompatible, et pour cela résistant à la corrosion. En effet, dès la mise en place des implants dans l'os, ils sont en contact avec les fluides biologiques, et par conséquent soumis à des phénomènes de corrosion s'ils comportent du métal en surface. Les matériaux utilisés en implantologie médicale ont sensiblement évolué ces dernières décennies. En effet, de nombreux tests empiriques ont été réalisés, et l'analyse des résultats successifs a permis d'éliminer des matériaux toxiques tels que le cuivre ou le zinc, et des matériaux trop corrodables comme le fer [7]. Depuis quelques années, des études plus poussées intégrant les importantes notions que sont la biocompatibilité et la résistance mécanique, ont permis de sélectionner les matériaux compatibles avec l'implantologie dentaire. Deux grandes classes de biomatériaux sont aujourd'hui utilisées en implantologie : les métaux et les céramiques.

2. Avant Propos

Il convient avant de développer le fond de cette étude, d'introduire et définir quelques paramètres et notions physico-chimiques ainsi que biologiques. Le but étant de nous servir de ces informations comme d'un tuteur pour élaborer et étayer nos choix techniques futurs.

2.1 Type d'os

En 1999, Trisi et Rao ont proposé une classification clinique en 3 groupes de la qualité osseuse [4] :

- os dense
- os normal
- os de faible densité

Une classification clinique proposée par Lekholm et Zarb en 1985 (Figures 1, 2 et 3), met en avant 4 grandes classes d'os [3] :

- Classe 1 : presque exclusivement de l'os compact
- Classe 2 : os compact épais entourant un noyau spongieux à trabéculation dense
- Classe 3 : os cortical fin entourant un noyau spongieux à trabéculation dense
- Classe 4 : os cortical fin entourant un os spongieux peu dense

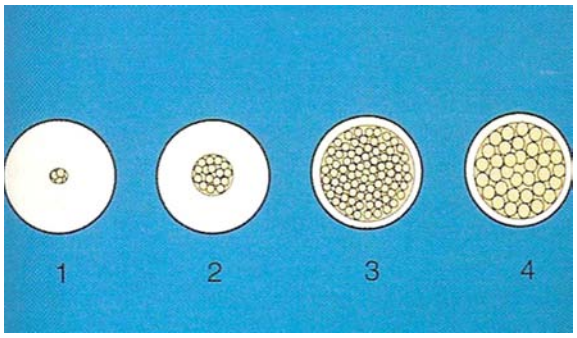


Figure 1 Classes d'os selon Lekholm et Zarb.

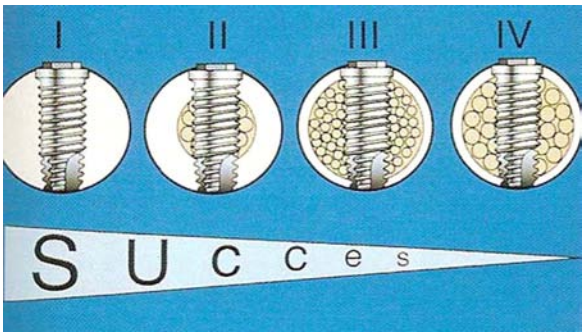


Figure 2 Succès implantaire en fonction de la classe osseuse

Figure 3 De gauche à droite, os de type 1 à 3, l'os de type 4 est rencontré dans les tubérosités maxillaires.

Il est aisé d'imaginer que le clinicien préfèrera poser un implant dans un os dense car il obtiendra une meilleure stabilité primaire, indispensable à l'ostéo-intégration. En revanche, il faut bien garder à l'esprit qu'un os normal ou même de faible densité aura un temps de réparation plus court [5]. Sachant que l'on veut obtenir la meilleure stabilité primaire possible, on cherche à utiliser des implants dont la forme permet de développer une surface de contact maximale avec l'os.

2.2 Le titane et ses alliages en implantologie

Parmi les métaux, le titane et ses alliages sont les plus utilisés, y compris dans d'autres spécialités médicales telles que l'orthopédie ou la cardiologie [8]. A ce jour, la majorité des implants dentaires commercialisés sont en titane. Grâce aux travaux de Brånemark et ses collaborateurs, ce matériau est le premier métal implantable à bénéficier de plus de 25 ans de recul et d'une utilisation clinique continue et répertoriée [1]. Il s'agit d'un métal présentant de bonnes propriétés mécaniques et une résistance élevée à la corrosion, due à la couche d'oxyde dense et stable qui le recouvre.

Tableau 1 principaux grades du titane

Désignation	Résistance mécanique min. en N/mm^2	Résistance à l'étirement 0.2% min. en N/mm^2	Propriétés	Principales applications
Titane pur grade 1	240	170	Bonne malléabilité à froid, peut être embouti	Echangeurs de chaleur, tubes soudés
Titane pur grade 2	345	483	Résistance mécanique moyenne	Construction de machines
Titane pur grade 4	550	483	Résistance mécanique maximale pour du titane pur, malléabilité à froid plus difficile	Implants dentaires
Ti6AI4V grade 5	895	828	Grande résistance mécanique, bonne aptitude au forgeage	Aéronautique, construction de machines, implants dentaires
Ti6AI4V ELI	860	795	Faible teneur en oxygène	Technique médicale et applications à très basses températures
Ti6AI7Nb	900	800	grande résistance mécanique, bonne biocompatibilité	Technique médicale
BetaC™	793 (ST) 1172 (STA)	759 (ST) 1103 (STA)	Bonnes propriétés d'élasticité, convient pour des traitements à chaud	Montures de lunettes, ressorts
TiO.15Pd Grade 7	345	275	Très haute résistance à la corrosion	Pétrochimie
Ti3AI2.5V	620	483	Meilleure malléabilité que le Ti6AI4V mais avec une résistance mécanique plus basse	Tubes sans soudure pour l'aéronautique

Le titane utilisé en implantologie dentaire peut être de différents types (Tableau 1). On retrouve en effet :

- implants de grade 1, 2, 3 et 4 (grades non alliés) : ils sont qualifiés de commercialement purs (cp), c'est-à-dire qu'ils sont composés à plus de 99% de titane (Tableau 2). Il s'agit en réalité d'une matrice tridimensionnelle d'atomes de titane, avec des éléments interstitiels (oxygène, azote, hydrogène, carbone, fer) occupant les

espaces entre les atomes de titane. La présence de ces éléments au sein de la matrice a tendance à augmenter la résistance mécanique, aux dépens de la ductilité (capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre). Les titanes non alliés de grade 2 et 4 sont les plus utilisés car ils offrent le meilleur compromis entre propriétés de résistance mécanique, ductilité, et résistance à la corrosion [9].

Tableau 2 Composition chimique du titane "commercialement pur" selon la norme DIN 17850 (ADF, 2004a)

Composition chimique (% en poids)						
	Fe max	O max	N max	C max	H max	Ti
Grade 1	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	reste
Grade 2	0,20	0,18	0,05	0,06	0,013	reste
Grade 3	0,25	0,25	0,05	0,06	0,013	reste
Grade 4	0,30	0,35	0,05	0,06	0,013	reste

- implants de grade 5 (alliage de titane) : il s'agit d'un alliage Ti-6Al-4V comportant 6% d'aluminium et 4% de vanadium. La présence de ces éléments augmente encore la résistance mécanique et la résistance à la corrosion [3, 9]. Par ailleurs, les études cliniques réalisées sur cet alliage n'ont révélé aucune contre-indication à son utilisation, aujourd'hui très répandue [10].

Les implants en titane actuellement commercialisés sont de grade 2, 4 ou 5 selon les fabricants. Leur choix est guidé par une volonté de mettre en avant la pureté du matériau ou la résistance mécanique.

2.3 Les céramiques

Quelques définitions :

Zirconium : métal blanc (Zr) de numéro atomique 40, de densité 6,51.
Zircone : oxyde de zirconium (ZrO_2).
Céramique : composé polycristallin obtenu par frittage.
Frittage : agglomération de poudres par chauffage.
Yttrium : métal (Y) de numéro anatomique 39 du groupe des terres rares.

Parmi les céramiques, on distingue des céramiques bio-inertes et des céramiques bio-actives. Ces dernières sont, entre autres, représentées par le phosphate tricalcique ou encore l'hydroxyapatite, mais leurs propriétés mécaniques sont trop faibles pour en faire des implants. En revanche, elles peuvent être utilisées comme revêtement de surface, où elles ont

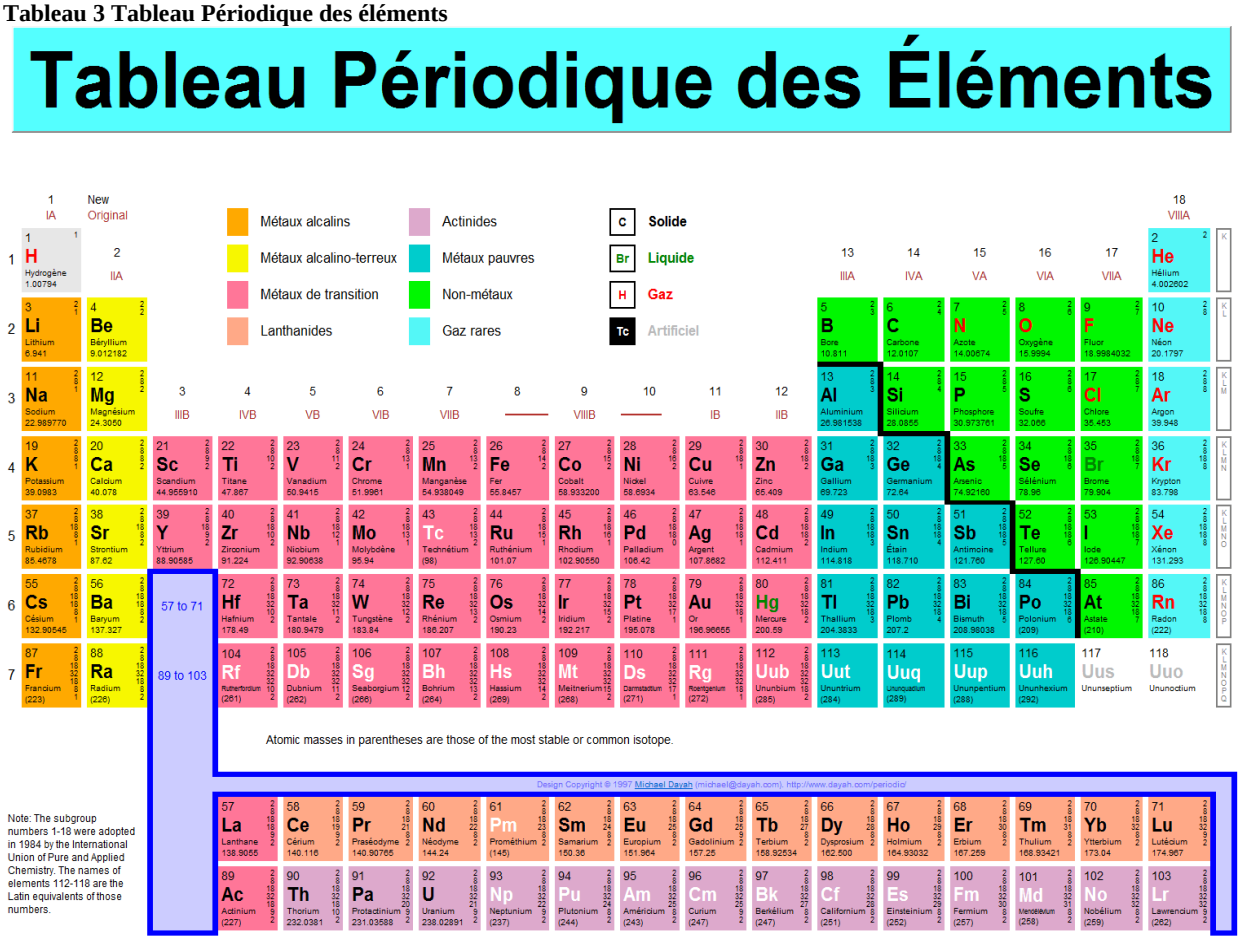
pour vocation de modifier l'ostéoconductivité de la surface implantaire, et donc la réponse osseuse [11].

Les céramiques inertes regroupent des matériaux tels que l'alumine et la zircone, qui sont constitués d'oxydes métalliques réfractaires, électrochimiquement stables. N'étant donc pas soumises aux phénomènes de corrosion, elles ont une biocompatibilité particulièrement élevée. Elles présentent par ailleurs des propriétés de résistance mécanique en constante amélioration ces dernières années, mais qui restent en-deçà de celles du titane [10].

2.3.1 La zircone

Le zirconium est un élément chimique, de symbole Zr et de numéro atomique 40. Il a été découvert par Martin Heinrich Klaproth, qui l'a extrait du zircon en 1789 sous forme d'oxyde. En 1824, Jöns Jacob Berzelius l'a isolé sous forme de métal. C'est un métal de transition appartenant, avec le titane et le hafnium, à la colonne IVB de la classification périodique des éléments (Tableau 3).

Tableau 3 Tableau Périodique des éléments



Il est trois fois plus abondant que le cuivre dans la croûte terrestre (0,028%, principalement sous forme de zircon ZrSiO4 et de zircone appelé aussi zirconia ou dioxyde de zirconium ZrO2).

La zircone est un matériau dont l'utilisation est grandissante en Chirurgie Dentaire depuis quelques années. Du point de vue de sa composition chimique et de sa structure, cette céramique est un matériau formé d'un ensemble de grains consolidés et solidarisés à l'aide de traitements thermiques appropriés. Elle présente une structure cristalline périodique, comportant des liaisons ioniques ou covalentes. La zircone possède des propriétés mécaniques particulièrement intéressantes lorsqu'elle est en phase quadratique (ou tétragonale), qu'elle perd lorsqu'elle est sous forme monoclinique (Figure 4).

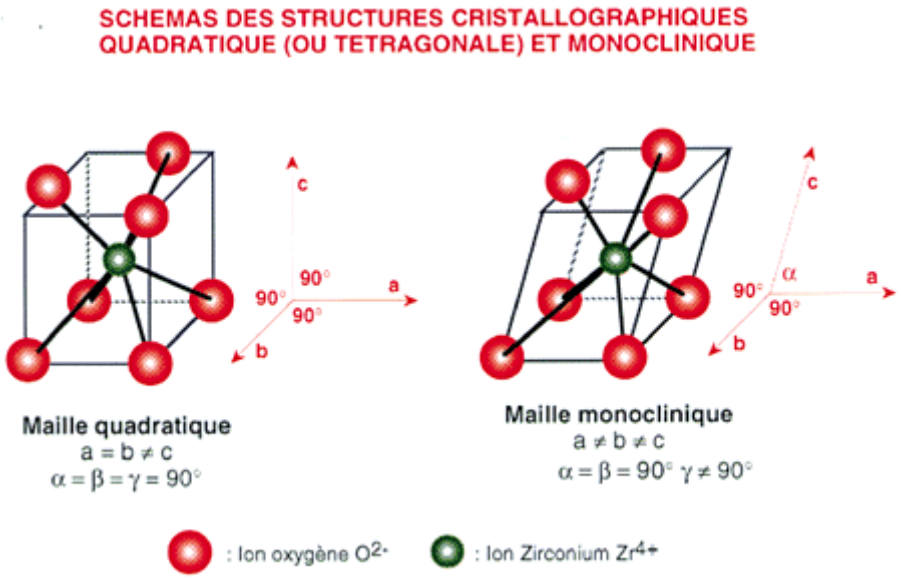


Figure 4 Schémas des structures cristallographiques du ZrO_2

Or, la phase dite « tétragonale », n'est atteinte qu'entre 1170 et 2370°C. Cependant, il est possible de forcer la structure à maintenir artificiellement sa maille quadratique en-dessous de 950°C (température « seuil » sous laquelle elle retrouve sa phase monoclinique et perd les propriétés mécaniques recherchées), en apportant des oxydes qui vont agir sur la quasi-totalité du matériau. On obtient alors un matériau partiellement stabilisé, composé en grande partie de cristaux à mailles quadratiques et de quelques cristaux à mailles monocliniques. Les meilleurs résultats sont obtenus en ajoutant de l'oxyde d'yttrium à la zircone, dans une proportion de 5% ; on parle alors de zircone yttriée partiellement stabilisée. La résistance à la flexion de ce matériau est de 1100 à 1150 MPa, ce qui lui permet d'atteindre des limites extrêmement élevées [12]. Comme nous l'avons dit précédemment, l'atout majeur de la zircone en tant que biomatériau médical est sa biocompatibilité : elle n'entraîne pas de largage d'oxydes dans le tissu osseux car elle n'est pas sujette aux phénomènes de corrosion in vivo [13]. D'autre part, différentes études ont montré une colonisation bactérienne moins importante que sur les biomatériaux métalliques [14]. A noter également que la couleur blanche de la zircone yttriée

lui confère un avantage esthétique indéniable, notamment dans les cas où l'implant est posé en secteur antérieur.

En raison de tous ces atouts, les industriels se sont mis à produire des implants en utilisant la zircone. On retrouve des implants entièrement en zircone (tels que l'implant *Zir-Roc*, Paris-Implants®), (Figure 5). Le recul clinique est encore faible, mais il s'avère que les résultats sont concluants. Les échecs constatés, outre les défauts d'ostéo-intégration inhérents à la qualité de l'os, sont en réalité des fractures de ces implants [15]. En effet, malgré un module d'élasticité relativement bas autorisant une légère déformation avant rupture, la zircone reste un matériau à rupture fragile (peu ou pas de déformation plastique avant la rupture), et les contraintes infligées par la mastication peuvent amener des fractures. On a vu apparaître très récemment sur le marché des implants dont seul le col est serti de zircone (implant *T.B.R.*® Zircone-Titane), (Figure 5). Ceci permet une meilleure tolérance biologique par la gencive, grâce à une diminution de la colonisation bactérienne au niveau du sulcus (sillon gingival) [14]. Par ailleurs, on observe très souvent une petite perte osseuse (1 à 2 mm), sous forme de cratérisation, dans les mois suivant la pose de l'implant [16]; celle-ci entraîne avec elle une légère rétraction gingivale. Il peut en découler un préjudice esthétique lorsque les implants ont un col en titane, car la finesse de la gencive et son retrait laissent entrevoir la couleur grise du métal ou de l'alliage. Ce phénomène de rétraction est moindre en présence d'un col en zircone, et grâce à la couleur blanche de la céramique, le défaut esthétique est réduit voire aboli.

Figure 5 De gauche à droite, implant T.B.R® Zircone-Titane et implant Zircone Zir-Roc Paris-Implants®

2.4 Echecs en implantologie

Le succès d'un implant est le résultat de l'équilibre entre le système implanté, les structures biologiques de l'environnement oral et le comportement biologique du patient. A long terme, il dépend du maintien de l'ostéointégration, de la capacité des tissus péri-implantaires à former une sertissure autour du pilier et du maintien de cette sertissure dans le temps. Malgré les taux de succès élevés, l'ostéointégration n'est pas systématique et une fois obtenue, elle n'est pas toujours maintenue dans le temps. Deux types d'échecs peuvent se présenter : précoces ou tardifs.

2.4.1 Echecs précoces

L'échec précoce qui correspond à la non-ostéointégration de l'implant, survient quelques semaines à quelques mois après l'implantation mais avant la mise en fonction. C'est un échec du processus de cicatrisation devant aboutir à l'ostéointégration, dont les causes possibles sont :

- une technique chirurgicale agressive,
- la contamination de l'implant,
- l'instabilité primaire de l'implant,
- l'enfouissement insuffisant ou une maintenance postopératoire inadaptée.

2.4.2 Echecs Tardifs

L'échec tardif survient sur un implant ostéointégré déjà en fonction. Les processus pathologiques pouvant détruire l'ostéointégration de l'implant agissent soit en perturbant l'équilibre biomécanique soit en altérant l'équilibre hôte-parasite. La perte de l'équilibre biomécanique par surcharge et un changement dans l'équilibre hôte-parasite par infection peuvent coexister et interagir associant ainsi les différents signes cliniques [25].

2.4.3 Etiologies

Les auteurs [26], [27], s'accordent à reconnaître deux étiologies : bactérienne et occlusale. Quand elle est d'origine bactérienne, on note que beaucoup de micro-organismes suspectés d'être des pathogènes parodontaux constituent une grande proportion de la flore présente autour des implants malades [28].

Dans les cas d'échecs implantaires ayant une étiologie traumatique, le profil microbiologique est comparable à celui de la santé parodontale. La microflore cultivable est dominée par les streptocoques [27].

Les deux étiologies peuvent coexister et associer les différents signes cliniques [25], [29].

L'incidence de la péri-implantite varie de 0 à 14 % d'après les études longitudinales prospectives avec 5 ans minimum de suivi. La réalisation d'études reposant sur un échantillon significatif et sur une durée d'observation suffisante permettrait de préciser cette incidence [30].

Le rôle majeur des bactéries dans les lésions péri-implantaires est confirmé par des analyses microscopiques d'échantillons prélevés autour de différents types d'implants présentant des lésions infectieuses, [31]. Dans les sites présentant des péri-implantites et à partir d'un prélèvement de poches péri-implantaires supérieures à 5 mm ou plus, la densité de bactéries fusiformes, de spirochètes et de bactéries mobiles en forme de bâtonnets est plus élevée en comparaison avec les sites péri-implantaires sains. La différence de flore bactérienne entre les sites atteints et les sites témoins est significative.

D'après Mombelli, [32], [33], [34], 41 % des organismes provenant de sites avec échec implantaire, mise en culture anaérobie, sont Gram- et de types bâtonnets anaérobies tandis que les bactéries provenant de sites péri-implantaires témoins (sains) sont pour la majorité des cocci Gram+. Un taux statistiquement plus élevé de bactéries habituellement associées aux maladies parodontales est retrouvé dans les prélèvements en cas de péri-implantite. Le complexe bactérien appelé « complexe rouge » composé de Porphyromonas Gingivalis, Treponema Denticola et Tannerella Forsythia, et fortement associé aux pathologies parodontales avancées, est très souvent présent avec une densité plus élevée en cas de péri-implantite. D'autres bactéries telles que Actinobacillus Actinomycetemcomitans et Prevotellia intermédia sont également présentes en quantité plus importante [35].

2.4.4 Facteurs de risque

2.4.4.1 Site receveur

La ou les dents à remplacer ont pu être extraites ou perdues suite à une infection d'origine endodontique ou parodontale. En cas d'atteinte parodontale, il peut persister une infection résiduelle qui peut compromettre l'ostéointégration [37]. L'étude de Green réalisée en 1997 montre que 26% des dents traitées endodontiquement et d'aspect radiographique normal, présentent des signes histologiques d'inflammation.

Les endotoxines bactériennes, les bactéries et les cellules inflammatoires persistantes à la suite d'un traitement endodontique, peuvent entraîner une péri-implantite en contaminant la surface de l'implant [36]. La contamination de surface implantaire par des bactéries ou leurs résidus peut également avoir lieu lorsque l'implant est positionné à proximité d'une dent présentant une lésion apicale [38]. Enfin, l'extraction d'une dent qui présente une lésion péri-apicale peut laisser persister, en cas de curetage insuffisant, un tissu de granulation à l'origine de l'apparition de la péri-implantite [39].

2.4.4.2 Etat parodontal

Plusieurs études comparatives montrent qu'il existe un lien entre l'échec implantaire et la maladie parodontale [40], [38], [41]. Il existe de très grandes similitudes entre les bactéries retrouvées dans les sites présentant une parodontopathie et celles prélevées dans les sites de péri-implantite. Cette similitude bactérienne a conduit à développer des recherches sur le lien potentiel entre la parodontite et la péri-implant [34]. Une étude rétrospective portant sur 375 implants montre que les patients édentés, dont la perte de dent est due à une maladie parodontale, présentent un taux de succès plus faible que les patients n'ayant eu aucune parodontopthie. Il y aurait une forte probabilité de transmission de ces germes pathogènes parodontaux au niveau de la surface implantaire [42]. Une étude ouverte comparative (sans tirage au sort*) avec suivi sur une période de 10 ans, incluant 53 patients et 112 implants, conclut à une incidence de péri-implantite significativement plus élevée pour les patients présentant un antécédent de parodontite chronique (28,6%) que pour les patients sans antécédent de parodontite (5,8%) [43]. En conclusion de ces études, on peut considérer la parodontite comme facteur de risque de péri-implantite [38].

(*)Dans un essai clinique, le tirage au sort (TAS) permet de répartir de façon aléatoire les facteurs de risque (diabète, tabagisme, interférences occlusales...) dans les deux groupes et de les rendre comparables. L'absence de TAS et d'aveugle (les traitements étant connus du praticien) ne permet pas de tirer des conclusions définitives mais donne une orientation thérapeutique.

2.4.4.3 Implant

Il existe différents types de surfaces implantaires avec des degrés de rugosité plus ou moins élevés. Quel que soit le type de surface, les bactéries retrouvées lors des péri-implantites sont sensiblement les mêmes [48], les plus fréquents sont les Streptocoques [44]. Il est démontré que la rugosité de la surface implantaire influence la colonisation bactérienne précoce (4 heures post-opératoires) mais n'a plus d'influence au-delà (augmentation des anaérobies à 48h) sur la flore bactérienne ou la maturation de la plaque [44]. La colonisation bactérienne, en particulier la formation de plaque supra-gingivale, est plus rapide sur des implants à surfaces rugueuses. C'est pourquoi les implants à col lisse ont été proposés. Un

implant présentant une surface rugueuse offre une aire plus importante à la colonisation bactérienne et peut la potentialiser. Ces surfaces rugueuses sont plus difficiles à nettoyer, favorisant ainsi le développement bactérien [45], [46], [34].

L'étude de Berglundh [47] compare la progression de la péri-implantite en fonction de deux types de surfaces implantaires : une surface sablée et mordancée à l'acide et une autre, polie. Les auteurs suggèrent que la progression de la péri-implantite est plus rapide et plus fréquente en regard des implants présentant des surfaces sablées et mordancées. A contrario, ce type d'implant facilite l'ostéointégration et la stabilité implantaire durant la cicatrisation primaire [45].

2.4.4.4 Conclusion

La surface implantaire est un facteur de risque de péri-implantite, notamment sa rugosité offrant plus ou moins de possibilité d'adhérence et de colonisation à la plaque bactérienne.

2.5 Électrogalvanisme oral

Phénomène peu connu et largement sous-estimé par le corps médical, les courants galvaniques sont des microcourants électriques produits par l'inter-réaction des différents métaux coexistants en bouche sous l'effet de la salive qui est un milieu propice aux échanges électrochimiques [106].

2.5.1 Pluri-métallisme

La multiplication de métaux de natures différentes en bouche accroît l'intensité du galvanisme, plus encore si la salive est acide, de même que certaines pratiques comme le recyclage des bagues d'orthodontie. Il existe aujourd'hui plus de mille alliages différents employés pour la réalisation des prothèses dentaires. Avec la démocratisation des implants en titane, ce sont des quantités de métal toujours plus importantes (implants, superstructure de la prothèse fixée sur l'implant) qui sont placées chaque année dans la bouche des patients. En France, on estime que quinze tonnes de mercure sont posées chaque années dans la bouche des français, ceci est également vrai pour le nickel (composant majoritaire des alliages bon marché), le chrome, le cobalt et le titane.

2.5.2 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique naît de l'hétérogénéité entre les différents métaux et alliages dentaires qui créent une pile composée de deux électrodes :

- la cathode : matériau le plus noble,
- l'anode : partie corrodable, immergée dans un électrolyte (la salive ou le milieu plasmatique). Elle se traduit par une perte de substance mesurable et une diffusion d'ions métalliques dans les fluides ou tissus environnants. Les matériaux non métalliques sont peu sensibles à la corrosion, mais peuvent cependant se dégrader sous l'effet d'actions chimiques, physiques, mécaniques et enzymatiques.

Cet électrogalvanisme se mesure en millivolts et micro-Ampères et contribue ainsi à la circulation et à la diffusion d'ions métalliques en bouche puis dans tout le corps. On considère que l'électrogalvanisme est «acceptable», lorsque nous mesurons moins de 100 millivolts et moins de 10 micro-Ampères. En général, les mesures effectuées sur des centaines de patients ayant des métaux en bouche, sont de 150 à 650 millivolts et de 20 à plus de 200 micro-Ampères. Les prothèses en acier inoxydable (couronnes, bridges squelettes) sont composées de chrome, cobalt, molybdène, nickel et parfois de béryllium, et on ajoute à cela des composants non divulgués par les laboratoires (secrets de fabrication) (Figure 6).

Exemple :

- Zn, $Zn2^{+}$ + 2e- (+ 763 mV par rapport à l'électrode normale d'hydrogène ou E.N.H.)
  Si du zinc est mis en présence de cuivre dans une solution d'électrolyte, il va être mis en solution par le cuivre :
  Cu, $Cu2^{+}$ + 2e- (- 337 mV / E.N.H.)
  Car un métal ayant un potentiel de réaction négatif va déplacer un autre métal dont le potentiel est relativement plus positif.

- La protection de pièces métalliques en acier (Fe) par galvanisation (Zn) est une application technologique de ce phénomène.
  Le zinc protège le fer en passant en solution.
  Fe, $Fe2^{+}$ + 2e- (+ 440 mV / E.N.H.)
  Zn, $Zn2^{+}$ + 2e- (+ 763 mV / E.N.H.)

  DmV = 323 mV

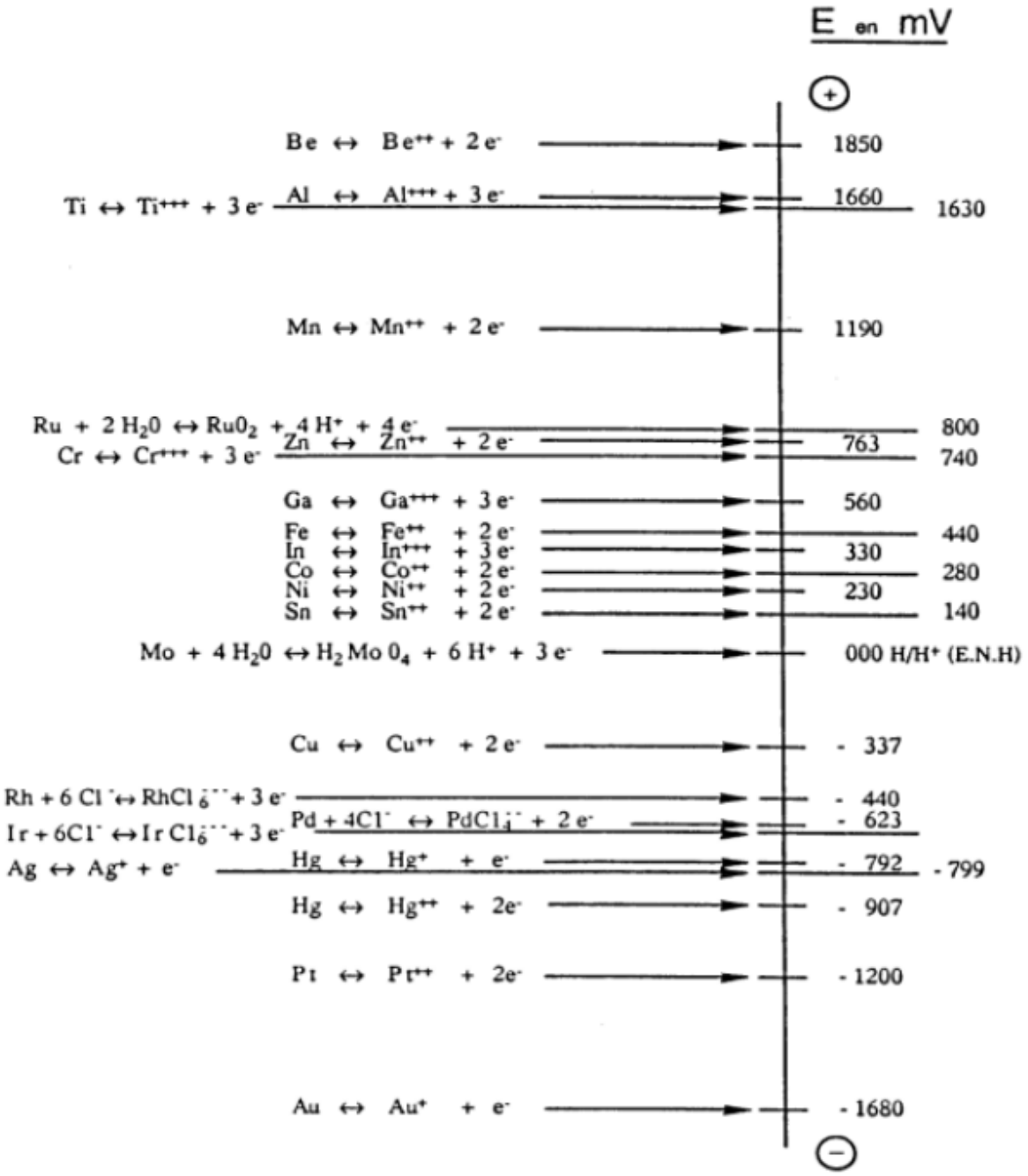


Figure 6 Tableau des potentiels redox des métaux utilisés en Odontologie (le zéro est donné par l'électrode normale à hydrogène -E.N.H.)

2.5.3 Effets galvaniques dans la cavité buccale

Les effets galvaniques dans la cavité buccale (Figure 7), peuvent avoir deux types de conséquences nuisibles [107]:

- La différence de potentiels engendrée par la ou les «piles» peut par elle-même perturber le système neuro-végétatif du patient. Actuellement, on admet que le potentiel de fonctionnement des membranes cellulaires (neurones) est d'environ 45 mV (Prix Nobel 1991, B.Sakmann et E. Neher). Or, durant le sommeil, le contact entre les mâchoires n'est pas fixe et la plupart des gens normaux accusent un très léger bruxisme, ce qui transforme alors le courant continu de base en impulsions, lesquelles peuvent constituer des informations électriques perturbatrices. Quand on observe les branches du nerf maxillaire et la distribution de leurs dendrites à chaque racine dentaire, on peut comprendre qu'une névralgie du trijumeau puisse avoir son siège à la suite d'un effet galvanique (micro-décharges électriques) se propageant depuis l'obturation vers le nerf. La coagulation du ganglion de Gasser (pratiquée dans les cliniques de la douleur) peut parfois être pratiquée. Il conviendrait avant toute intervention délabrante, d'examiner les dents ainsi que le pluri-métallisme buccal éventuel pour mettre en exergue le foyer des impulsions électriques. Des troubles neurovégétatifs peuvent également se manifester, comme des vertiges, des troubles du sommeil, des acouphènes, des troubles de l'accommodation visuelle etc.

- Lorsque deux métaux différents constituent une pile, l'élément métallique le plus réactif (selon la convention choisie, le plus électropositif) passe progressivement en solution sous la forme d'ions. La salive, avec sa composition particulière, est un milieu idéal pour constituer l'électrolyte de cette pile entre les masses d'obturations ou de prothèses en présence dans la cavité buccale. Il se développe alors tout simplement un processus de corrosion électro-galvanique. La corrosion électrique n'est pas un phénomène propre à la Chirurgie Dentaire, elle constitue une préoccupation majeure pour tous les électrochimistes et pour tous les ingénieurs métallurgistes [108]. Elle fait l'objet à elle seule d'une discipline relevant d'une spécialisation universitaire.
  Il est bien connu des plombiers, par exemple, que lorsque sur une conduite d'eau, on monte un raccord en laiton sur un tube en acier ou sur un radiateur, l'acier va se corroder très rapidement.
  En Odontologie, ce cas de figure, dû à la présence d'un amalgame à côté ou sous une couronne contenant de l'or, peut induire une intoxication, une subintoxication ou une sensibilité allergique, suite à la libération de mercure, de cuivre, d'étain, de zinc, de gallium, d'indium... Or, nous savons depuis quelques dizaines d'années que nos processus cellulaires sont régis par des enzymes spécifiques et les chercheurs ont pu recenser parmi ces enzymes plus de 600 métallo-enzymes nécessaires au métabolisme profond de nos cellules. Ces métallo-enzymes possèdent dans leur structure un métal particulier. Elles peuvent être sélectivement bloquées par des métaux dont

l’encombrement atomique et la réactivité sont voisins de celui du métal spécifique à l’enzyme (par exemple, la céruloplasmine, enzyme à base de cuivre permettant la fixation du fer). En somme, ces métaux perturbateurs prenant la place du métal désigné sur la molécule enzymatique, jouent en quelque sorte le rôle d’un leurre et la bloquent. Cet aspect de l’intoxication métallique est peu apparent au début de son processus et peut se traduire par une foule de symptômes disparates et non spécifiques. On sait également que de faibles concentrations en nickel, en cobalt ou en chrome empêchent la réparation des cordons d’ADN endommagés. Ceci peut, dans certains cas, induire un effet mutagène, voire carcinogène [109-110-111].

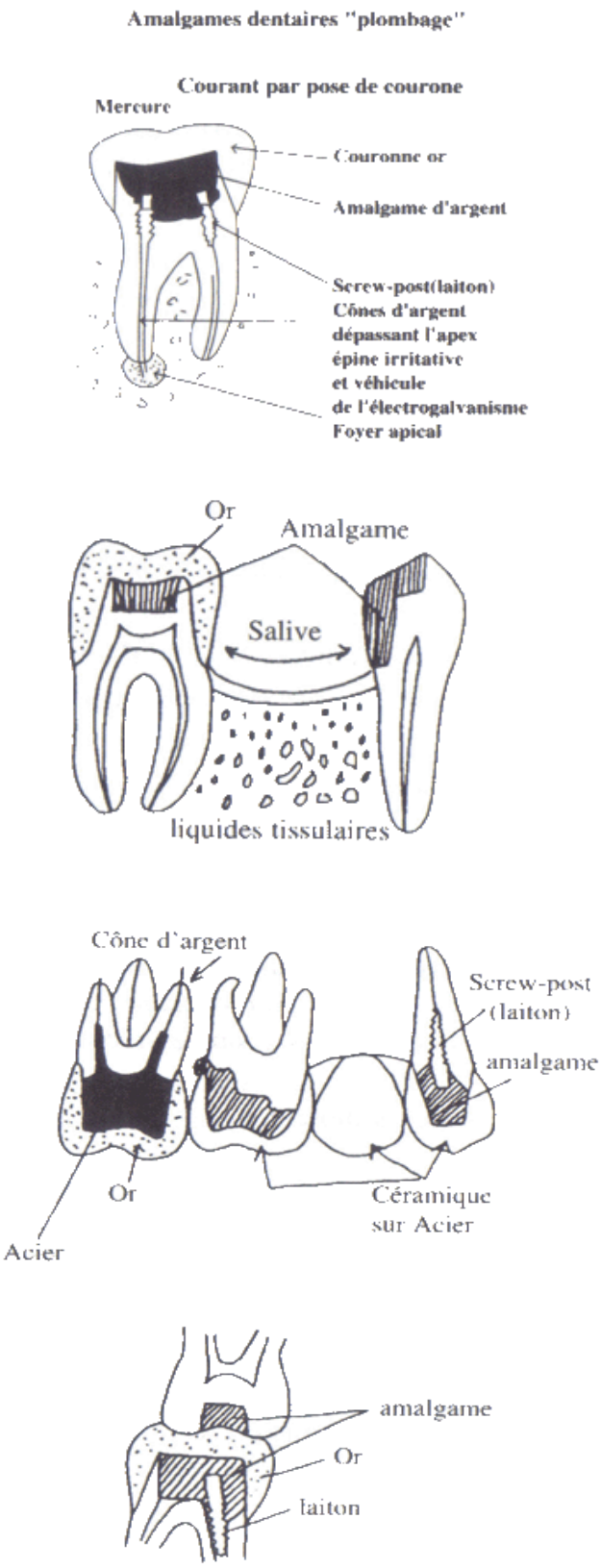


Figure 7 Exemple de phénomènes galvaniques en bouche

2.5.4 Titane réactif

On aurait tort de croire que le titane est parfaitement neutre et stable. Comme tout métal, il s'oxyde en bouche en présence d'autres métaux, laissant échapper des ions (particules métalliques) qui diffusent dans les tissus voisins et dans le corps. En outre, le titane dit allié contient de l'aluminium (également libéré par ionisation) neurotoxine mise en cause dans l'étiologie de la maladie d'Alzheimer et rentrant en compétition avec le calcium dans la formation de l'hydroxyapatite.

2.5.5 Maladies neuro-dégénératives

L'électrogalvanisme buccal est un facteur favorisant les maladies dégénératives du système nerveux. En effet, ces courants électriques, dont l'intensité peut atteindre plusieurs centaines de millivolts, perturbent le fonctionnement des cellules nerveuses. Basé sur des échanges de nature électrique, ils favorisent ainsi le développement de maladies neuro-dégénératives, comme la maladie d'Alzheimer ou encore la sclérose en plaque attribuée par le docteur Maschi à une électrocution lente des cellules.

2.5.6 Électrogalvanisme et ses implications en implantologie

Lors de la phase d'ostéointégration d'un implant endo-osseux, il arrive dans la grande majorité des cas qu'une perte osseuse se créer allant jusqu'à la 1ère voire la 2ème spire de l'implant (Figures 8, 9 et 10) (environ 1,5 à 2mm de lyse osseuse verticale et horizontale [3]), se traduisant ainsi par une cratérisation. Celle-ci va alors exposer la surface de l'implant au fluide gingival et ainsi entrainer le phénomène d'électrogalvanisme oral. D'où l'intérêt d'isoler cette surface qui peut être exposée. Il convient de garder à l'esprit la cinétique des traitements que l'on prodigue. Il est impossible de conjuguer toutes les restaurations et traitements d'un même patient pour créer l'équilibre parfait. Sont historique médicale est constitué d'une série d'actes et de décisions qui vont se superposer et induire un effet électrogalvanique pathogène. C'est pourquoi ce sont les éléments médicaux dernièrement arrivés qui doivent s'adapter à la bouche du patient et non le patient qui doit subir les différentes interactions incontrôlées de nos matériaux.

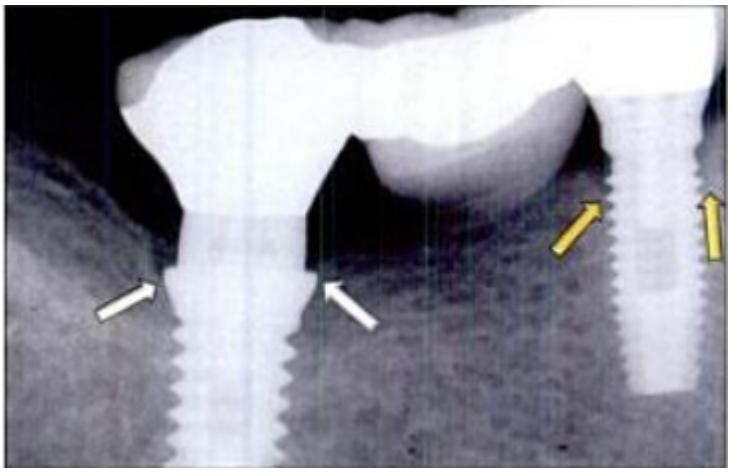


Figure 8 Radiographie rétroalvéolaire de contrôle à 4 ans d'une prothèse fixée. L'implant mésial présente une lyse osseuse allant jusqu'à la première spire (flèches jaunes). L'implant distal de gros diamètre, ne présente pas de lyse osseuse. Les piliers sont de diamètre identique sur les deux implants.

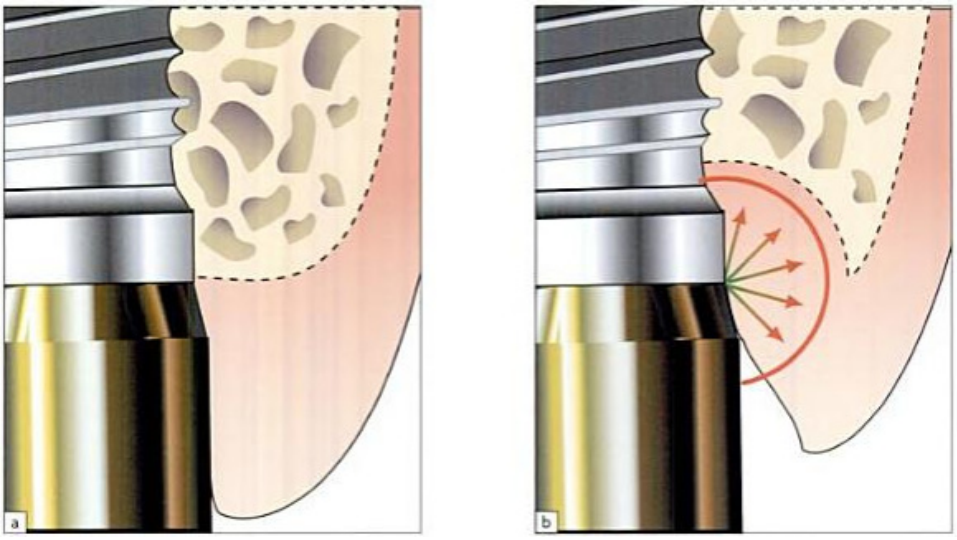


Figure 9 Schéma du phénomène de cratérisation à la connexion pilier-implant classique. (Cas de l'implant de mésial sur la Figure 5).

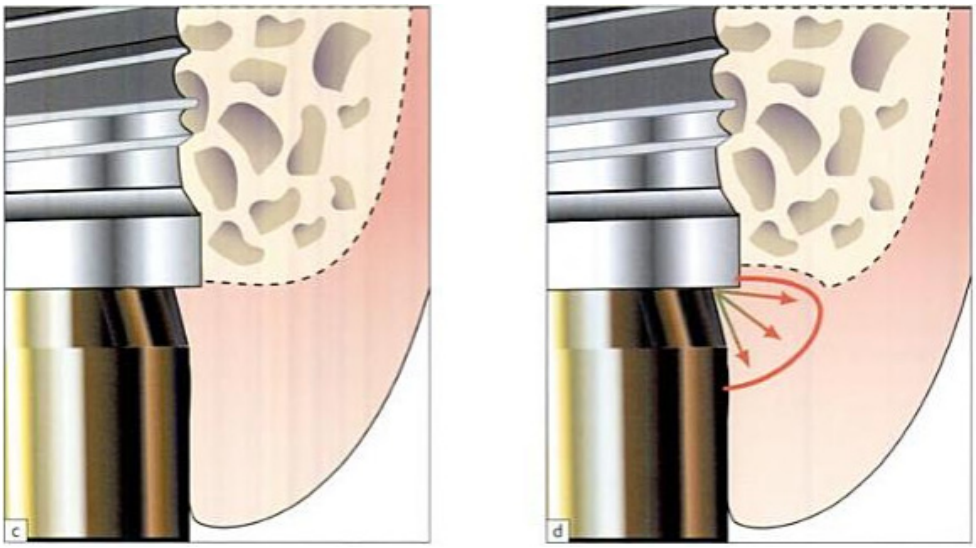


Figure 10 Schéma du phénomène de cratérisation avec l'appication du platform-switching, on constate une diminution de la cratérisation mais celle-ci reste présente. (Cas de l'implant distal sur la Figure 5).

3. Problématique

Aujourd'hui, le titane et ses alliages possèdent des propriétés qui en font des matériaux implantaires idéaux. En effet, l'alliage de type 4 (Ti – 6% Al – 4%V) offre une excellente combinaison de résistance mécanique et de ténacité (comportement d'un matériau face à la rupture en présence d'une entaille) contrairement à la zircone qui elle, a une ténacité inférieure ainsi qu'une meilleure résistance à la flexion par rapport au titane. Il a été néanmoins démontré que les alliages titanes relâchent de l'aluminium retrouvé dans les tissus environnants suite aux phénomènes d'électrogalvanisme oral. Une telle « fuite » d'aluminium peut faire concurrence au calcium dans le métabolisme osseux péri-implantaire. La formation osseuse est alors diminuée est ralentie. L'os formé est quant à lui affaibli comparé à l'os insérant un implant en titane pur.

Pour supprimer la libération des oxydes métalliques, il existe des implants dentaires composés uniquement de zircone (celui-ci remplaçant entièrement le titane). Ces implants tout zircone sont peu répandus du fait de la difficulté de mise en forme, de la fragilité des pièces céramiques monolithiques, des coûts de productions très élevés, ainsi que d'un état de surface trop lisse, ce qui ne favorise pas l'ostéointégration et peut même entraîner le rejet de l'implant.

Ces différents paramètres ont donc constitué un frein au développement des implants tout zircone au profit des implants en titane recouverts par des dépôts céramiques. Les propriétés mécaniques et structurales sont alors apportées par la matrice métallique alors que les propriétés de surface (couleur, résistance à la corrosion, anti-usure, isolation thermique ou électrique, bactéricide, biocompatibilité, ostéointégration...) sont modifiées par le revêtement.

Il est proposé dans ce projet de concevoir une nouvelle surface implantaire favorisant l'ostéointégration plus rapidement, en alliant implant en titane et zircone avec le cahier des charges suivant :

- Adhérence, dureté, résistance à l'usure, résistance à la traction du revêtement de l'implant compatible avec une utilisation en implantologie.
- Biocompatibilité.
- Augmentation de la résistivité électrique.
- Surface bactériostatique voire bactéricide.
- Surface ostéo-conductrice (augmentation de l'ostéointégration).
- Amélioration de l'esthétique.
- Pas de perte des propriétés mécaniques du titane.
- Procédé de recouvrement facile à mettre en place.
- Faible coût de production.

L’objectif final de notre projet est donc la mise au point d’un nouvel implant à base de titane, recouvert de zircone yttriée sur l’ensemble du corps de l’implant, afin d’allier les propriétés mécaniques du premier matériau à la forte biocompatibilité du second.

Ce processus permettrait de résoudre à la fois la question de l’état de surface, des coûts de production ainsi que de la biocompatibilité. Ces trois caractéristiques conjuguées dans un même dispositif implantaire sont à l’heure actuelle inexistante sur le marché. Le cout de production serait 4 à 5 fois moins élevés que ce qui est actuellement proposé pour les implants tout zircone. La bio-compatibilité elle, serait améliorée par l’ostéointégration centripète due à la zircone. C’est tant pour son action positive sur les tissus que par la qualité de l’ostéointégration que ce produit serait réputé 100% biocompatible :

- Une résistance et une dureté accrue grâce à la présence de la base titane qui améliore la dureté et la résistance de la zircone, 3 fois supérieure à celle des implants tout en zircone.
- La zircone rend cet implant inerte, il ne conduit ni chaleur, ni électricité.
- La blancheur de la surface est un atout esthétique en cas de rétractation gingivale.

Nos recherches bibliographiques nous ont conduits à sélectionner trois méthodes particulières, la projection thermique ou plasma, l’électrophorèse et l’électrodéposition de zircone, que l’on développera plus particulièrement.

4. Différentes méthodes de création d’un dépôt

4.1 Projection au plasma

La projection thermique n’est pas une technique d’électrodéposition mais elle permet également de recouvrir un substrat. On la développe ici par soucis d’exhaustivité.

Elle regroupe l’ensemble des procédés par lesquels un matériau d’apport est fondu ou porté à l’état plastique grâce à une source de chaleur, puis projeté sur une surface à revêtir (substrat) sur laquelle il se solidifie.

La projection au plasma est une technique particulière de projection thermique adaptée au projetat de poudres de céramique. La source de chaleur est un arc thermique formé entre deux électrodes, qui va électriser des gaz ionisés (Ar, H et He principalement). Les gaz et l’arc thermique forment ensemble le plasma (Figure 11). La poudre à projeter est introduite dans ce système en aval du pied d'arc. Elle est chauffée et accélérée par le plasma, projetée et immédiatement refroidie. La torche à plasma est fixée sur un robot à trois axes, autorisant des

mouvements dans les trois plans de l'espace, et permettant ainsi de revêtir toute la surface des échantillons-cibles.

Cette méthode permet d'amener les grains de matériau à des températures très élevées (jusqu'à 15000°C) et de les projeter à une vitesse allant de 100 à 300 m.s^{-1} sur l'objet devant être revêtu. Les gouttelettes en fusion venant s'impacter sur l'échantillon se solidifient et confèrent au revêtement obtenu une structure lamellaire (ou splats).

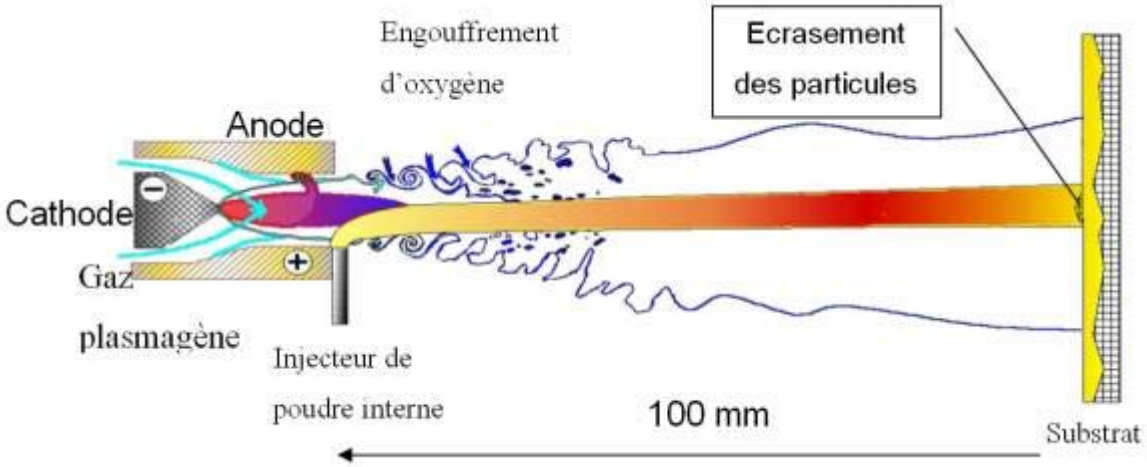


Figure 11 Schéma du principe de la projection plasma

4.1.1 Le jet de plasma

Dans une torche à arc soufflé, le plasma est créé à l'intérieur de la tuyère anode [49] et soufflé vers l'extérieur de la torche. La détente du jet dans l'air crée de fortes turbulences en périphérie (Figure 11), qui ramènent à l'intérieur du jet des bulles d'air froid très dense par rapport au gaz plasma (processus d'engouffrement [50]). La composition du mélange air-plasma en un point donné dépend notamment de la nature des gaz plasmagènes, de l'intensité du courant d'arc et du diamètre de la tuyère. Le mélange de l'air avec le plasma s'accompagne d'une diminution de la vitesse et de la température du jet, due surtout à la dissociation des molécules d'oxygène à 3500 °K et un peu à celles de l'azote à 7500 °K*.

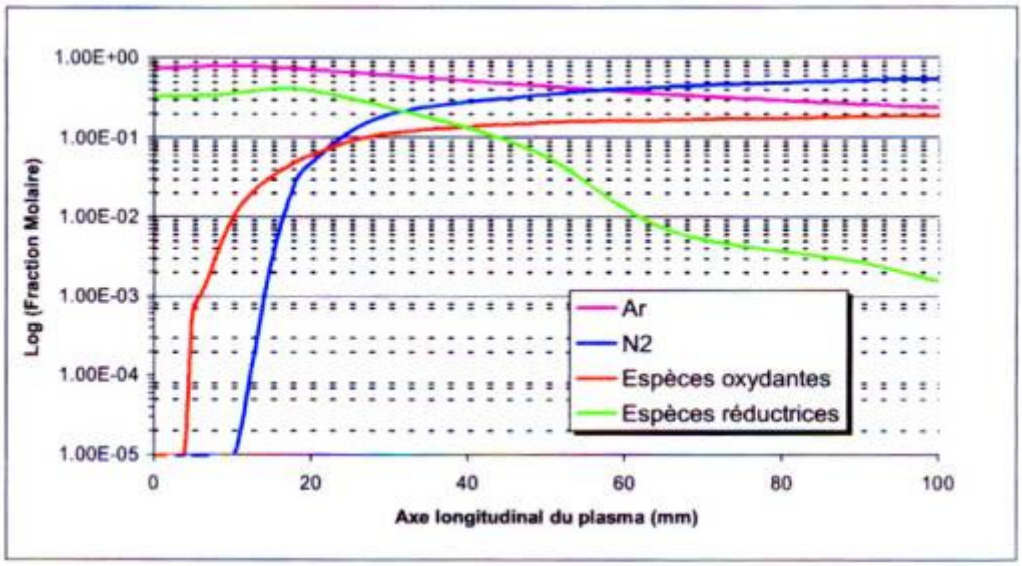


Figure 12 Evolution des espèces oxydantes (O2, O, O+, H2O, OH,..) et réductrices (H2, H, H+, NH, N+, ..) le long de l'axe du jet plasma [51]

La Figure 12 représente l'évolution de la composition du jet de plasma en fonction de la distance de la sortie de la tuyère. Elle présente 2 zones bien distinctes : une première de 0 à 40 mm dans laquelle les espèces réductrices sont majoritaires et une deuxième 40 à 100 mm où ce sont les espèces oxydantes qui sont majoritaires. A 100 mm, de la sortie de la tuyère, où est généralement placé le substrat, la concentration des espèces oxydantes est 100 fois plus importante que celle des espèces réductrices. La température élevée au niveau du substrat de 2000 à 3500 °K et la présence d'espèces oxydantes vont accélérer l'oxydation durant les passes successives, ce qui pourra conduire à des effets favorables ou défavorables selon les propriétés d'usage recherchées.

(*) *°K = °C + 273,15*

4.1.2 Injection de particules

L'apport de matière permettant la construction du dépôt, se fait généralement par l'introduction de particules dont le diamètre peut varier de quelques microns jusqu'à une centaine de micromètres. Compte tenu du coût élevé pour obtenir une granulométrie étroite, les poudres possèdent une dispersion importante. La convention adoptée pour la notation de la granulométrie considère que 95 % des particules ont un diamètre compris dans cette gamme. Les particules en sortie d'injecteur (diamètre interne de 1,5 à 2 mm) ont une trajectoire d'autant plus dispersée qu'elles sont petites. Ceci provient du fait qu'elles entrent en collision avec les parois de l'injecteur et entre elles, d'autant plus facilement qu'elles sont petites. De plus, de par leur faible inertie mécanique, elles suivent les turbulences : le nombre de Reynolds* dans l'injecteur peut atteindre 10000 (écoulement très turbulent). Par exemple, des

particules d'alumine de granulométrie [-22 + 5 µm] ont un angle qui peut atteindre 30° en sortie de l'injecteur par rapport à son axe, alors qu'une granulométrie [-22 + 10 µm] a un angle voisin de 10° [53]. L'injecteur interne permet de limiter un peu le nombre de particules fines qui ne pénètrent pas dans le jet [54]. La difficulté majeure pour obtenir des particules correctement fondues réside dans leur pénétration dans la zone centrale du jet de plasma. Pour ce faire, les particules doivent posséder une quantité de mouvement équivalente à celle du plasma, si elle est trop faible, la pénétration est insuffisante. Dans le cas contraire, les particules traversent trop rapidement le plasma : elles suivent des trajectoires dans des zones froides périphériques du plasma conduisant à une fusion incomplète. Il convient alors d'ajuster la quantité de mouvement des particules en fonction de la taille moyenne de la distribution.

(*) Nombre de Reynolds : il caractérise un écoulement, en particulier la nature de son régime (laminaire <2000; transitoire >2000 et <3000; turbulent >3000).

L'entraînement des particules dans le plasma dépend fortement de la viscosité de ce dernier qui est élevée. La Figure 13 représente l'évolution de la viscosité d'un mélange Ar/H_2 avec la température. Comme on peut le constater pour un mélange contenant 25 % vol. d'H_2, la viscosité à 10000 K est pratiquement 10 fois celle d'un gaz froid. C'est donc finalement cette viscosité et l'écart de vitesse entre le plasma et la particule qui vont déterminer la vitesse d'impact de cette dernière. Il convient de rappeler que la vitesse du plasma varie comme l'inverse du carré du diamètre de la tuyère, le débit massique du gaz plasmagène à la puissance 0,2 et la racine carrée du courant d'arc [55].

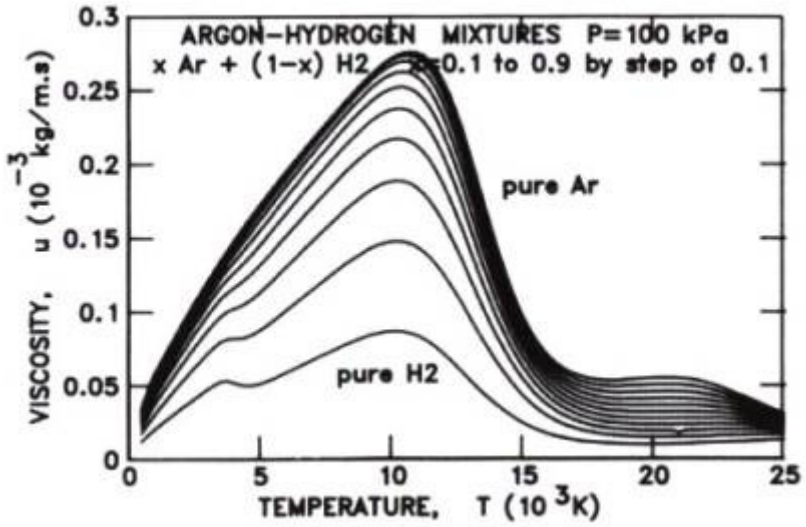


Figure 13 Viscosité du mélange argon-hydrogène (par pas de 10% vol.) à la pression atmosphérique en fonction de la température [56]

4.1.3 Morphologie des particules écrasées

Les particules, après avoir été fondues et accélérées dans le jet de plasma, s'écrasent sur le substrat sous forme lamellaire. Cet étalement est lié au transfert de l'énergie cinétique en énergie d'écoulement visqueux et en énergie de tension de surface [57], [58]. Outre l'état de fusion et la vitesse des particules à l'impact ainsi que leur oxydation en vol pour les non-oxydes, les paramètres clefs de l'étalement sont la nature et la rugosité du substrat, sa température de préchauffage et son état d'oxydation [59]. Le passage des particules fondues en vol aux lamelles ou splats solidifiés sur le substrat peut être divisé en trois étapes pas nécessairement indépendantes : l'impact initial, l'étalement de la particule et sa solidification par refroidissement. La plus grande difficulté réside justement dans l'enchaînement de cette séquence. Dans le cas idéal, les splats prennent une forme de disque lorsqu'ils sont projetés sur un substrat poli. Kudinov *et al.* [60], ont fait en 1989 un bilan des différentes morphologies pouvant exister.

L'origine de ces grandes diversités morphologiques se trouve au niveau des propriétés du substrat : température, rugosité, mouillabilité, propriétés thermiques, présence d'adsorbats et condensats... L'existence d'une température de transition (correspondant au préchauffage du substrat, à sa nature et au matériau projeté) a été démontrée par plusieurs équipes [61], [62], [63]. Elle délimite une température pour laquelle les splats passent d'une forme éclatée à une forme de disque. Ces études (Ra* < 0.05 µm) ont été indirectement confirmées sur des substrats rugueux. En effet, lorsque ces derniers sont préchauffés au dessus de la température de transition, l'adhésion des dépôts est multipliée par un facteur 2 à 5 par rapport à ce qui est obtenu avec un substrat non préchauffé.

(*) Ra. : Coefficient donnant la valeur moyenne de la rugosité, qui représente le détail géométrique d'une surface reflétant les écarts entre la hauteur la plus élevée et la plus faible. Cette grandeur mesurée par un micromètre s'exprime généralement en microns. Une rugosité élevée permet d'assurer une meilleure base d'accrochage pour les dépôts ultérieurs.

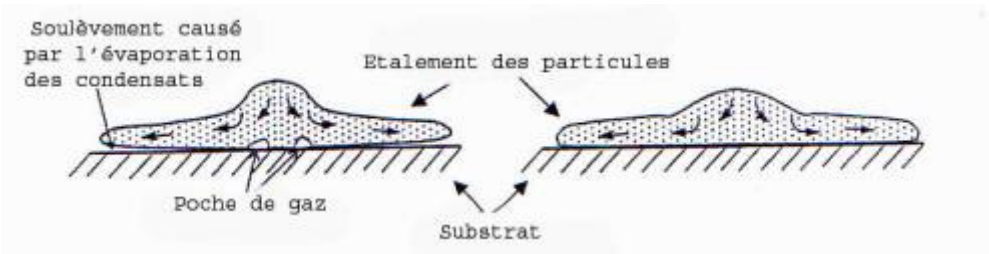


Figure 14 Schéma représentant la différence d'étalement avec la présence ou non d'adsorbats et de condensats [66]

L'influence de cette température de préchauffage (T_s) intervient à différents niveaux [64], [65]. Une des explications la plus probable de l'existence d'une température de transition (T_t) réside dans la présence en surface d'adsorbats et de condensats [66], qui se désorberaient au

moment du préchauffage. L'expérience de Fukumoto *et al.* [67], consistant à réaliser un splat sur un échantillon maintenu sous vide après préchauffage à 600 K, montre qu'une morphologie de disque peut être obtenue même à température ambiante. Le condensat le plus courant est H_2O. Lors de l'impact des particules fondues, il se volatilise et perturbe l'étalement de la particule comme le montre la Figure 14.

La deuxième explication est relative à la mouillabilité : la nature et l'épaisseur des oxydes formés en surface influent sur la mouillabilité statique de la particule fondue sur le substrat. Cette influence est supposée semblable dans le cas de la mouillabilité dynamique. Par conséquent, la phase de préchauffage initiale favorise la formation d'oxyde sur le substrat et améliore la mouillabilité [68], jusqu'à une certaine limite. En effet la mouillabilité, suivant les oxydes formés, leur épaisseur et leur rugosité peut augmenter ou diminuer. Par exemple, sur un acier inoxydable préchauffé à 500 °C pendant 300 s, l'adhérence d'un dépôt de zircone dépasse 65 MPa alors que le même préchauffage pendant 600 s voit l'adhésion chuter à 40 MPa. Pour de l'alumine sur du fer, si l'oxyde formé est Fe_2O_3 l'adhésion est très faible, si c'est FeO elle devient excellente.

L'examen de l'interface splat-substrat lisse (Ra < 0.05 µm) montre que lorsque $T_s > T_t$ le contact représente plus de 50 à 60 % de la surface du splat alors que si $T_s < T_t$ l'interface est fortement poreuse et elle représente moins de 30 % de la surface du splat. Par conséquent la vitesse de refroidissement du splat est dans le premier cas ($T_s > T_t$) 5 à 10 fois plus élevée que dans le deuxième. En terme de thermique, on peut dire que dans le premier cas la résistance thermique de contact est inférieure à 10^{-7} m².K.W^{-1} alors que dans le second elle est supérieure à 10^{-6} m².K.W^{-1}.

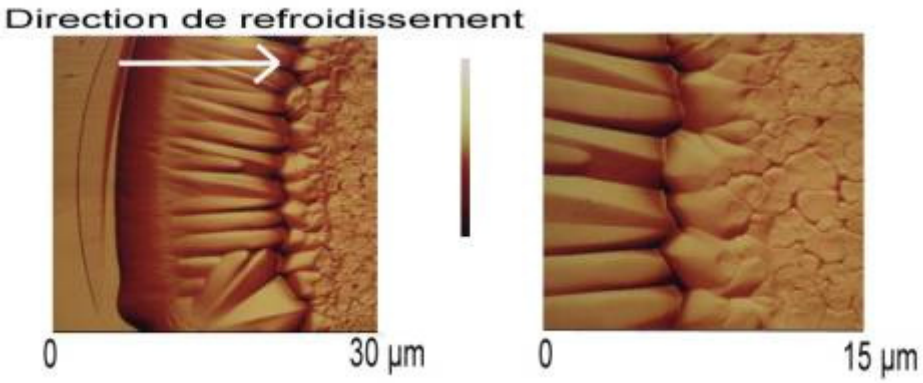


Figure 15 Orientation des grains dans un splat d'alumine déposé sur verre observé par AFM (microscope à force atomique)

L'évolution de la microstructure des splats et de la taille moyenne des grains donne des informations sur la vitesse et la direction de refroidissement. Bianchi *et al.* [69] ont montré que lorsque $T_s > T_t$, la taille des grains de zircone ou d'alumine était plus importante en raison d'une vitesse de refroidissement plus faible. Il est possible de déterminer la direction de refroidissement qui est liée au contact entre particule et substrat (Figure 15). On observe que sur le bord du splat, la direction de refroidissement n'est pas perpendiculaire au substrat mais plutôt parallèle à ce dernier : ce qui révèle un mauvais contact à ce niveau. A la fin de l'étalement, les forces de tension superficielles l'emportent sur la déformation visqueuse ce qui amène le bord du splat à se soulever, augmentant localement la résistance thermique de contact.

Depuis une trentaine d'années, les modèles phénoménologiques et numériques se succèdent et se complètent [70] afin de comprendre tous les phénomènes mis en jeu dans la formation des splats. Les premiers modèles ont prouvé l'existence d'une relation entre le degré d'étalement ξ (ξ=D/d ou D est le diamètre du splat et d le diamètre de la goutte) et le nombre de Reynolds de la particule.

$$\xi = C\mathrm{Re}^{\alpha}$$ Équation 1

avec 0,8< C< 1,2941 et α=0,2 ou 0,125 ou 0,167 et

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho_p \times v_p \times d}{\mu_p}$$ Équation 2

Où ρ_P, ν_P, μ_P sont respectivement la masse spécifique (en kg/m^3), la vitesse (en m/s) et la viscosité (en Pa.s) de la particule.

Les différentes valeurs obtenues par chaque auteur sont résumées par Leger *et al.*

Pour essayer de valider ou d'infirmer ces suppositions, il est nécessaire d'avoir une observation directe de l'étalement des splats. Cette difficulté a conduit ces dernières années Fukumoto *et al*. [71] et Mostaghimi *et al*. [72], [73], à développer des appareils (Figure 16 et Figure 17) dédiés à l'observation de l'étalement des gouttes millimétriques de métal fondu avec le même nombre de Reynolds que les particules projetées, sur un substrat (chauffé ou non). Les vitesses à l'impact sont très inférieures aux conditions de projection plasma (environ 2 à 4 m/s) et les dimensions des gouttes ont des diamètres de l'ordre du millimètre. L'intérêt de ces expériences réside aussi dans la validation des modèles numériques utilisés.

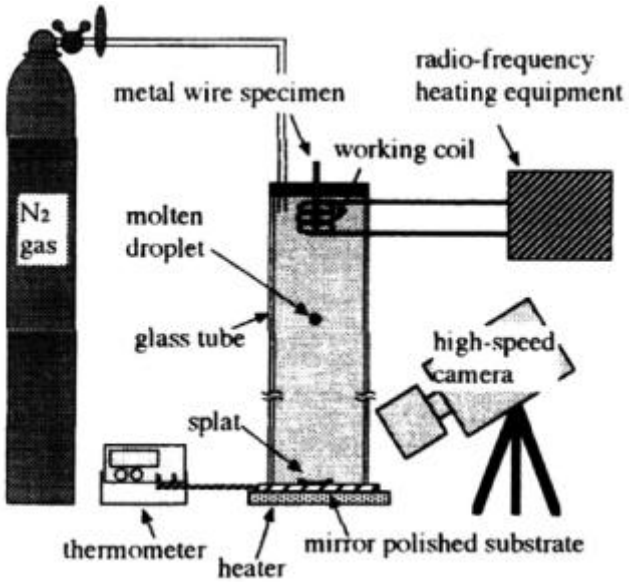


Figure 16 Appareil d'observation des gouttes de Fukumoto et al. [71]

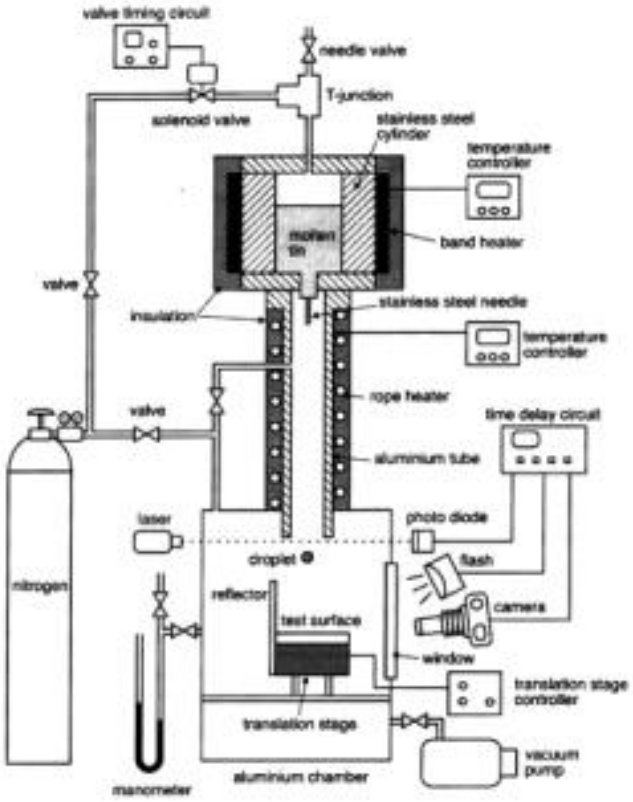


Figure 17 Schéma de principe de fabrication de goutte par Mostaghimi et al. [72]

Les résultats obtenus sur la Figure 18 par simulation numérique sont parfois en adéquation avec les expériences réalisées mais des contradictions subsistent. Par exemple, le modèle prédit que la forme de disque correspond à une résistance thermique de contact élevée alors que les mesures montrent exactement le contraire. La validation du modèle permet par la suite d'extrapoler ces résultats pour des tailles de particules et des vitesses plus proches des conditions propres au plasma [74].

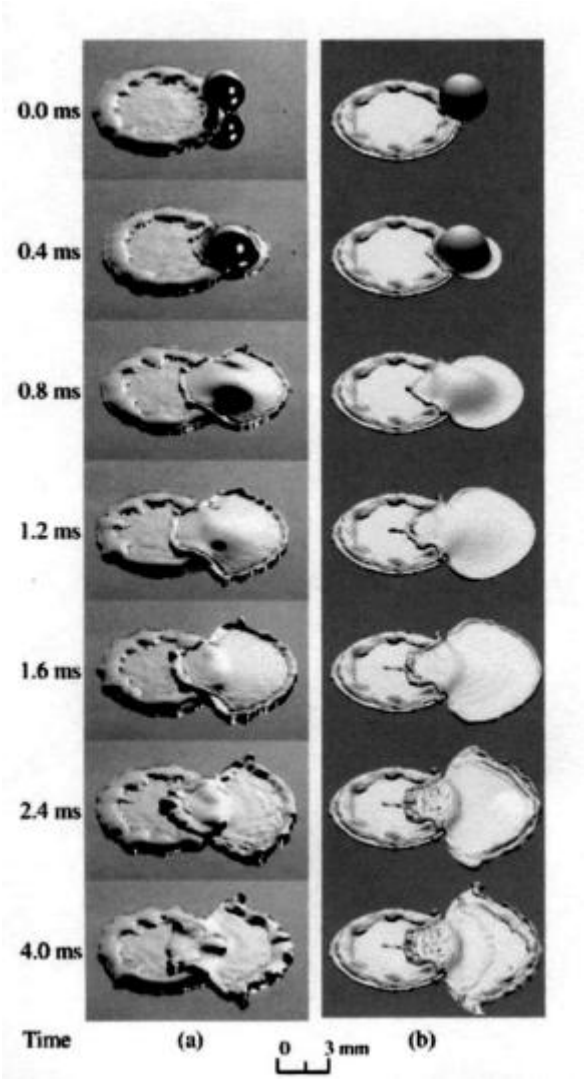


Figure 18 Comparaison des résultats expérimentaux (a) et numériques (b) obtenus par Mostaghimi et al [75]

Pour obtenir un modèle parfait, il faut tenir compte de l'étalement, du début de la solidification, des phénomènes de nucléation et de l'évolution du contact. La compréhension de la morphologie des splats est un point clé dans la réalisation de dépôts projetés et elle tient compte d'un grand nombre de paramètres difficiles à découpler.

4.1.4 Morphologie des dépôts

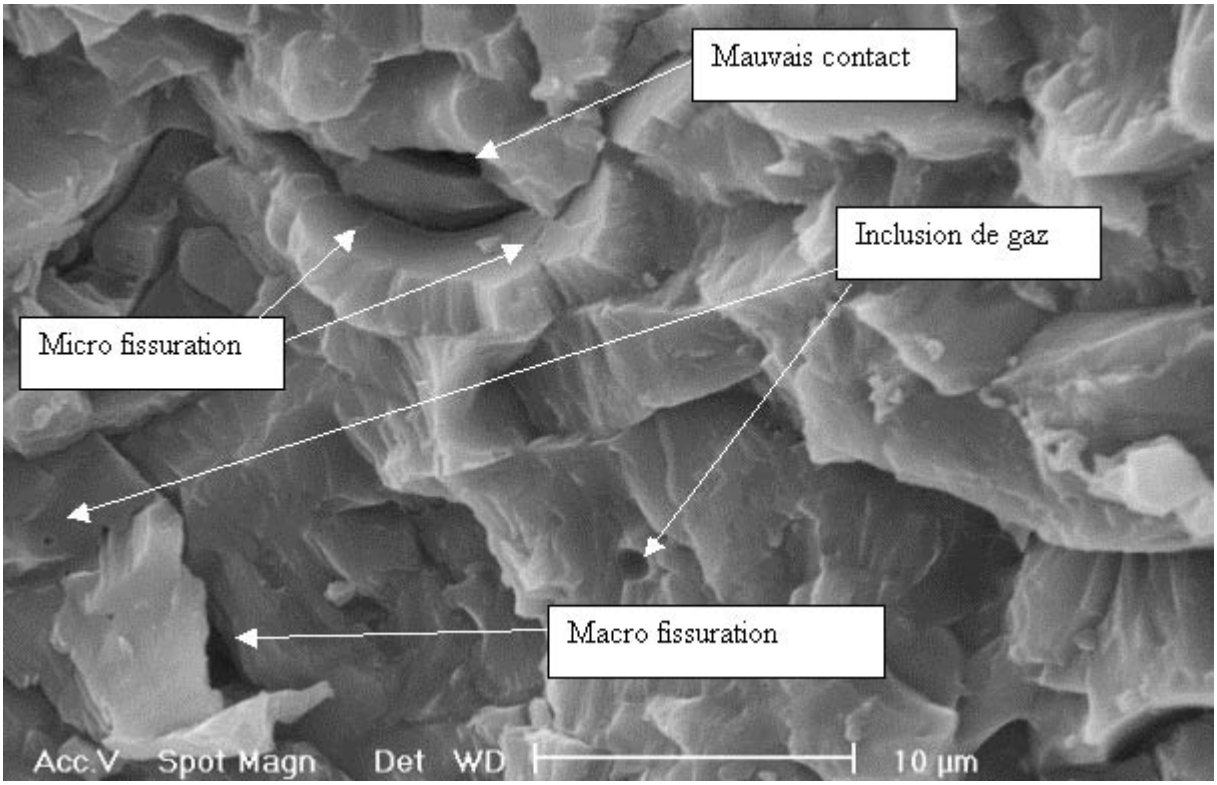


Figure 19 Observation de la fracture d'un dépôt d'alumine par microscope électronique à balayage.

La microstructure des dépôts va dépendre fortement de la morphologie des splats. Comme on peut le voir sur la fracture d'un dépôt d'alumine (Figure 19), ce dernier résulte de l'empilement successif de ces splats (épaisseur comprise entre 1 et 2 micromètres) qui engendre un dépôt de type lamellaire. Caractérisé principalement par des micros et des macros fissures et des micros défauts formés par le contact imparfait entre les lamelles, il peut aussi contenir des défauts dus :

- soit à une mauvaise adhésion avec le substrat,
- soit à un effet de stratification dû aux passages successifs de la torche ou aux contraintes résiduelles,
- soit enfin à la présence de particules infondues [75].

Compte tenu du mode de génération des dépôts, la cohésion de ces derniers est liée directement au contact entre les lamelles : la quantité importante de défauts dans la couche génère une porosité non négligeable.

4.1.5 Comparaison des épaisseurs en fonction de chaque procédé

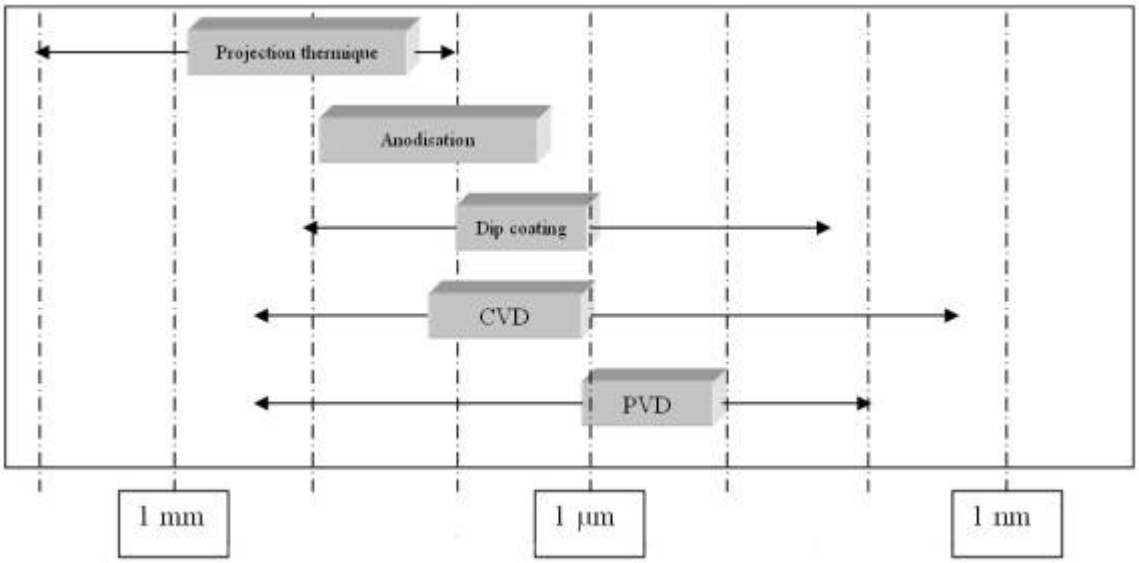


Figure 20 Variation des épaisseurs de dépôts en fonction des techniques (Mise en valeur des épaisseurs d'utilisation les plus courantes)

L'un des moyens les plus simples et les plus couramment utilisés pour distinguer les dépôts est l'examen de leur épaisseur. Si l'épaisseur n'est pas une propriété en soi, elle correspond en revanche à un type d'application bien précis. Sur la Figure 20, on peut voir les épaisseurs réalisables par chacune des techniques de revêtement. Le rectangle en 3 dimensions représente les épaisseurs de dépôt les plus couramment rencontrées dans la littérature et les flèches représentent les épaisseurs limites pour des applications spécifiques. A titre d'exemple, pour la CVD (Chemical Vapour Deposition), il est possible d'obtenir des couches allant de quelques nanomètres par ALCVD (application microélectronique) à 300 µm par PECVD ou MOCVD (réalisation de barrières thermiques TBC) mais ces applications restent minoritaires pour la CVD. On peut remarquer que la plupart des techniques développées actuellement tendent à accroître ces gammes d'épaisseurs pour permettre de nouvelles applications. Le but étant de garder la même structure mais dans des gammes d'épaisseur beaucoup plus larges.

4.1.6 Porosité

4.1.6.1 Nature de la porosité

Dans le cas des céramiques oxydes, le défaut majeur des revêtements obtenus par projection plasma est la présence de porosité [76], elle peut être de 3 types :

- Fermée : ce qui correspond à des pores dans les splats ou entre les splats mais sans connections ni avec le substrat, ni avec la surface.
- Ouverte : le pore, dans ce cas, part de la surface jusqu'à l'intérieur du dépôt sans atteindre la surface du substrat.
- Interconnectée (ou débouchante) : elle découle de la porosité ouverte mais dans ce cas, elle se propage à travers tout le dépôt mettant le substrat en contact avec l'extérieur.

Cependant dans le revêtement céramique, la « porosité » est également due aux macrofissures relaxant les contraintes lors de la formation du dépôt. Suivant les conditions de tir, ces dernières peuvent être parallèles ou perpendiculaires au substrat avec, bien entendu, tous les cas intermédiaires. Lors d'une mesure de porosité, ces macrofissures sont généralement décomptées comme de la porosité (avec une erreur non négligeable car leur forme ne correspond pas au modèle utilisé, par exemple en porosimétrie au mercure).

La présence de la porosité peut être critique pour certains types d'application mais favorable pour d'autres. Dans le cas de revêtements destinés à la protection contre la corrosion, la porosité interconnectée va être totalement rédhibitoire [77], [78]: elle induit une mise en contact du substrat avec l'environnement extérieur. En revanche, la porosité est nécessaire dans le cas d'utilisation comme barrière thermique (TBC) [79], [80], [81]. Le paramètre le plus important dans ce cas est la conductivité thermique : le comportement physique découle de l'équation de chaleur [82] :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \qquad \text{Équation 3}$$

Où $a = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ *= Diffusivité thermique (en m²/s) et* λ *conductivité thermique (en W/K/m) et Cp = capacité calorifique (en J/K/kg).*

La présence de pores dans les dépôts va faire décroître très rapidement la conductivité thermique en créant de nombreuses résistances thermiques de contact entre chaque splat.

4.1.6.2 Méthode de détermination

L'importance de l'influence de la porosité sur les propriétés des dépôts APS nécessite une bonne connaissance du taux de porosité et de sa nature. Il existe plusieurs méthodes de caractérisation en fonction du type de porosité :

- Observation des couches et analyse d'images [83]: l'observation du revêtement en coupe avec un traitement d'image approprié couplé à une analyse statistique est capable de révéler nettement les pores afin d'obtenir un taux de porosité. Différents types de microscope peuvent être utilisés (Optique, MEB, AFM ...)
- Porosimétrie à mercure [84]: le principe consiste à introduire l'échantillon dans une enceinte qui est vidée puis remplie avec du mercure. On applique une pression croissante en relevant le volume de mercure qui pénètre dans les pores. Le résultat est analysé avec l'équation de Washburn [85] qui permet de convertir la pression appliquée en une taille de pores :

$$d = \frac{-4\gamma\cos\theta}{p} \qquad \text{Équation 4}$$

Où d : diamètre équivalent des pores (en m), γ : la tension de surface du mercure (en $N.m^{-1}$), θ : l'angle de contact en degré et p : la pression appliquée (en Pa).

Cette technique permet d'obtenir des informations uniquement sur la porosité ouverte.

- Méthode électrochimique [86], [87], [88]: Réalisée dans une cellule à trois électrodes, la méthode s'appuie sur la mesure de la densité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail. Elle permet d'évaluer la surface du substrat en contact avec l'électrolyte.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) [89] : Cette technique, basée sur la réalisation d'un circuit électrique équivalent constitué d'un ensemble de composants électroniques élémentaires, permet de modéliser les caractéristiques physico-électriques de l'interface électrode-solution. Les informations obtenues sont de divers ordres : réaction de corrosion, transfert de masse, transfert de charge...

4.1.6.3 Limitation de la porosité

Afin de remédier à ce problème de porosité dans les couches APS, différentes techniques ont été utilisées : soit en modifiant le procédé de projection plasma, soit en réalisant un post traitement du dépôt. Pour la première solution, la réalisation des dépôts sous basse pression (Low Pressure Plasma Spray LPPS [90]) permet de diminuer la porosité. Ceci est obtenu par accroissement de la vitesse d'impact et, pour les métaux, par post-traitement en maintenant le dépôt et le substrat à une température élevée (par exemple 900° pour un super alliage sur un super alliage). La deuxième solution consiste à boucher la porosité débouchante, soit en recouvrant le dépôt par une résine pour des applications basse température (200 °C maximum) [91], [92], soit en procédant à une refusion de la surface [93], [94], par laser. Dans certaines applications l'utilisation du HIP (Hot Isostatic Pressing) a été envisagée [95]: Cheang *et al.* [96], [97], ont montré que l'utilisation de la technique de HIP sur des dépôts d'hydroxyapatite permet de diminuer le taux de porosité et plus particulièrement les micros pores et d'augmenter la micro dureté du dépôt.

4.1.7 Contraintes dans les dépôts

Les propriétés mécaniques des films, en particulier les contraintes résiduelles, jouent un rôle critique pour leur fonctionnalité et leur durée de vie. Compte tenu de leur structure lamellaire, les contraintes générées dans les dépôts sont de 2 types (si on ne tient pas compte de la phase de relaxation durant le préchauffage et de l'influence du cyclage thermique) :

- Les contraintes de trempe (σ_q), toujours en tension, sont dues au refroidissement extrêmement rapide [98], (de 100 à 600 K/µs) des splats dans un état plastique jusqu'à la température moyenne de la surface de la cible. Leur valeur est directement reliée à la morphologie de la particule étalée et à la qualité du contact avec le substrat [99]. La contrainte de trempe s'exprime sous la forme :

$$\sigma_q = \alpha_d \times \Delta T \times E_d \qquad \text{Équation 5}$$

Où α_d et E_d représentent le coefficient de dilatation thermique et le module d'Young du dépôt.

Selon cette équation, on constate que la contrainte est indépendante du substrat mais qu'elle augmente avec la température. Cet effet est lié au fait qu'une température plus élevée du substrat conduit à un meilleur contact des premières lamelles (adhésion) et entre les splats (cohésion). Au-delà d'une valeur trop élevée, Kuroda *et al.* a montré (Figure 21 [100]) que les contraintes de trempe peuvent se relâcher de 2 manières différentes : soit par déformation plastique dans le cas de matériaux ductiles, glissement ou fluage [101], soit en se

microfissurant dans le cas de matériaux fragiles (la très faible zone plastique empêche dans ce dernier cas d'obtenir une déformation suffisante à la relaxation des contraintes). Lors de l'empilement des lamelles, la contrainte de trempe de chaque lamelle s'ajoute.

- Les contraintes thermiques (σ_{th}) proviennent, lors du refroidissement de l'ensemble substrat-dépôt depuis la température de projection jusqu'à la température ambiante, de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le matériau projeté et le substrat. Elles sont déterminées par la loi de Hooke :

$$\sigma_{th} = E_d^* \times (\alpha_s - \alpha_d)(T_{amb} - T_d) \qquad \text{Équation 6}$$

Où Ẹd est le module d'Young biaxial du dépôt (Pa), α_s et α_d (K-1) sont les coefficients de dilatation du substrat et du dépôt, Tamb et Td sont respectivement la température ambiante et la température du dépôt.

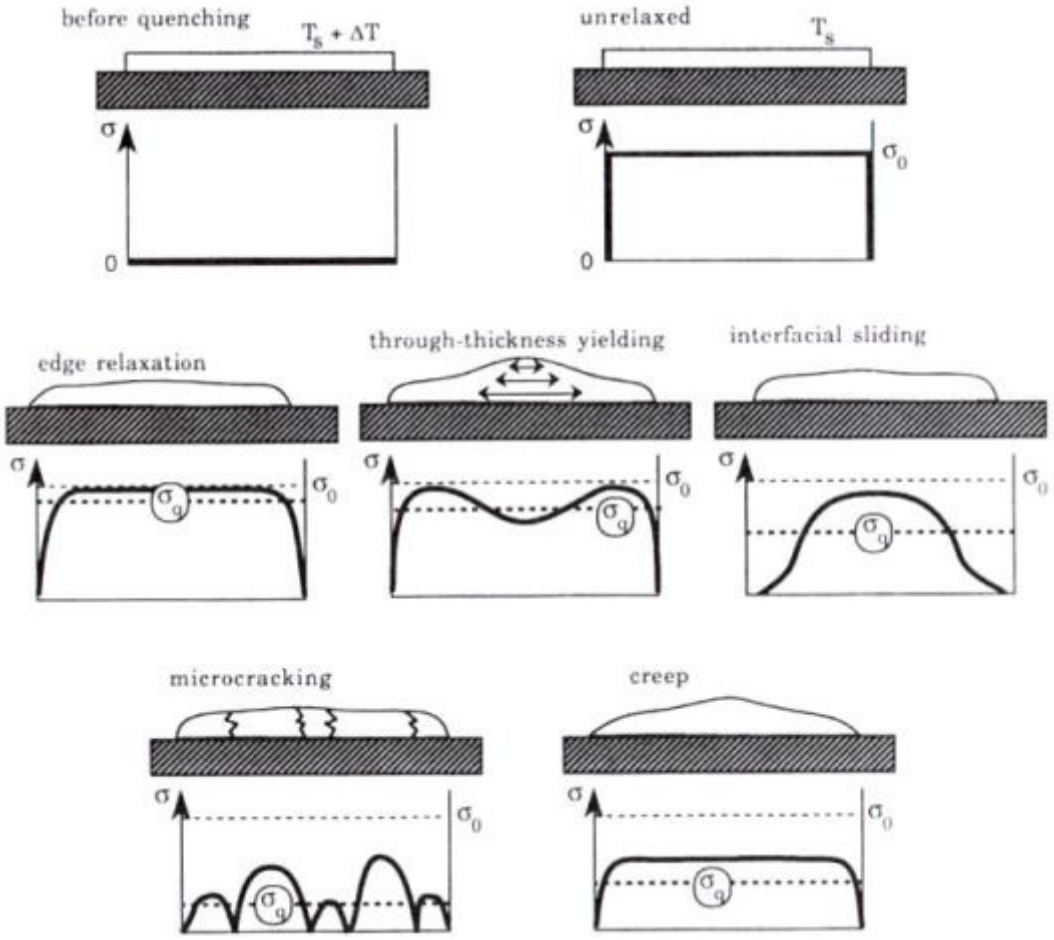


Figure 21 Illustration de la distribution des contraintes dans un splat avant et après relaxation [100]

Ces contraintes, suivant le signe de α_s - α_d, seront en tension ou en compression et viennent s'ajouter aux contraintes de trempe ainsi qu'à celles générées au voisinage de la surface du substrat par sablage.

4.1.8 Adhésion au revêtement

L'adhésion du dépôt sur un substrat est sans doute le paramètre le plus important mais sa définition reste très complexe. Les mécanismes d'adhésion sont de différentes natures : diffusion, accrochage mécanique, force électrostatique, liaison chimique [102]... Dans le cas de la projection plasma de céramiques deux types de liaisons sont pris en compte :

- La liaison mécanique due à la rugosité du substrat. Dans ce cas, seul importe l'état de surface du substrat indépendamment de sa nature. La Figure 22 montre l'augmentation linéaire de l'adhésion avec la rugosité (Ra). Mais Mellali *et al.* ont montré que cette évolution linéaire n'est valable que pour les températures de préchauffage inférieures à 100 °C et que l'adhésion est maximale pour des températures comprises entre 300 et 500 °C [103] (dans le cas de l'alumine sur un acier la température de transition est de 200 - 250 °C).

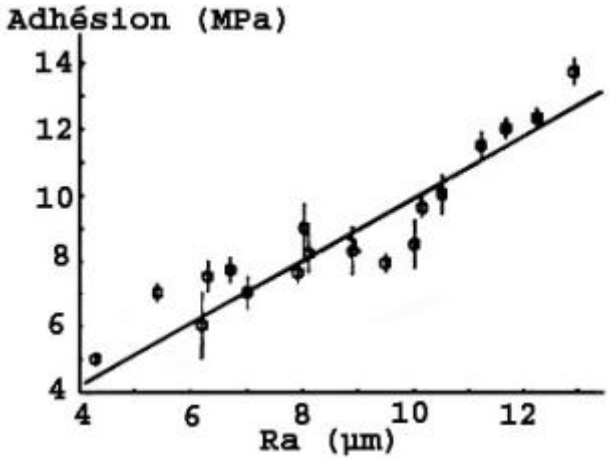


Figure 22 Effet de la rugosité sur l'adhésion de l'alumine sur acier [104]

- La liaison chimique avec la formation d'un composé intermédiaire entre le dépôt et le substrat. L'adhésion de l'alumine sur un acier bas-carbone (de type XC38) est favorisée par la présence de wustite par rapport à la magnétite et à l'hématite [105]. Elle permet d'augmenter de façon significative sa valeur avec la formation probable à l'interface d'un composé de type $FeAl_2O_4$ dû à une fusion locale de la couche de FeO.

4.1.9 Comparaison des propriétés de la projection plasma au cahier des charges de notre étude

4.1.9.1 Avantages

- Résistivité électrique augmentée de l'implant après dépôt, de part l'épaisseur de zircone déposée (environ 15 à 30 µm).
- Utilisation uniquement de poudre de zircone pour créer le revêtement, économique et facile d'accès.
- Adhérence relativement bonne du dépôt à l'échantillon avec des liaisons micromécaniques (proportionnelles à la rugosité de l'échantillon) ainsi que des liaisons métalliques en fonction de la température lors de l'impacte du plasma sur l'échantillon.
- Plusieurs études déjà réalisée, bibliographie importante.
- Il existe plusieurs techniques de projection thermique avec des propriétés différentes : CVD (chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition)…

4.1.9.2 Inconvénients

- Mauvaise maitrise des paramètres influençant l'épaisseur du dépôt.
- Défauts importants sur la micro structure du revêtement sans post-traitement (micro et macro fissuration, inclusion de bulles de gaz, défauts de contacts)
- Les défauts de revêtements vont potentialiser la fixation des germes pathogènes sur le péri-implant
- Ces défauts de revêtements vont diminuer la résistivité électrique et donc augmenter les phénomènes d'électrogalvanisme oral.
- Les défauts de contacts vont induire une diminution de l'adhérence du dépôt.
- Impossibilité par cette technique de créer un dépôt d'une épaisseur inférieure à 15 µm, il y aura donc un comblement éventuel des micros structures de la surface implantaire obtenue par près-traitement (sablage, mordançage). Orientation vers la PVD ?...
- Matériel couteux, installations complexes, adaptation à la production industriel compliquée (production de plusieurs implants en un temps)
- Recouvrement difficile des surfaces avec une architecture complexe.

4.2 Electrophorèse

La technique de dépôt par électrophorèse ou encore « electrophoretic deposition » (EPD), s'appuie sur un phénomène rapporté au début du 19ième siècle par le scientifique russe Ruess. Celui-ci remarqua la migration de particules d'argile en suspension suite à l'application d'un champ électrique [112]. Il fallu cependant attendre 1933 pour qu'une application concrète de l'électrophorèse soit réalisée : un brevet est alors déposé pour le recouvrement de cathode de platine par du tungstène et de la thorine (ThO2) [113]. Quant à la première étude systématique du phénomène de dépôt électrophorétique, elle date de 1940 et fut rapportée par Hamaker et Verwey [114].

Le principe de la technique de dépôt par électrophorèse se base sur la migration de particules chargées en suspension. Le déplacement des particules est généré par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes. Un dépôt se forme alors sur une électrode comme l'illustre le schéma de la Figure 23.

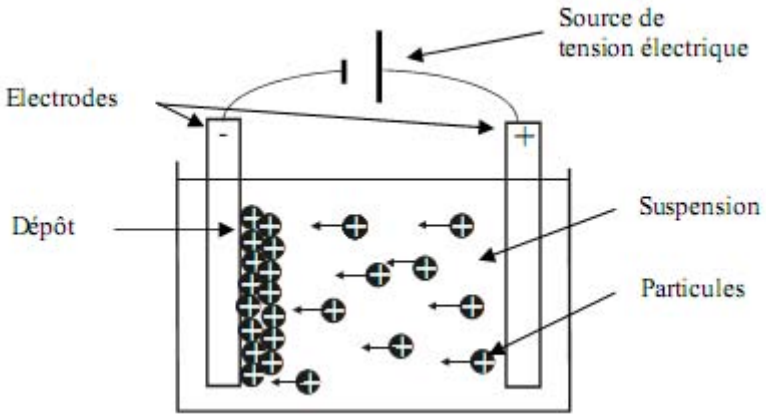


Figure 23 Représentation schématique de la technique de dépôt par électrophorèse.

Cette méthode est très appréciée dans le milieu académique pour sa capacité à réaliser des microstructures uniques avec de multiples composés. Comme en témoignent les nombreux travaux publiés aux cours de ces dix dernières années, l'exploitation expérimentale de ce procédé ne cesse de se développer. Cependant, cette technique reste encore peu connue de la plupart des scientifiques et nécessite une explication préalable du processus électrophorétique. Au niveau technique, la grande flexibilité de la méthode électrophorétique (« Electrophoretic Deposition », en abrégé EPD) permet de produire une multitude d'objets dans de nombreux matériaux (céramiques, métaux, polymères). Des dépôts de matériaux céramiques aux propriétés diverses ont ainsi été élaborés : piézoélectriques, ferroélectriques, matériaux magnétiques et semi-conducteurs. Les applications biomédicales du procédé sont aussi de plus en plus développées. En effet, le recouvrement de prothèses métalliques aux formes compliquées est aisé et la biocompatibilité peut être assurée avec le matériau adéquat.

D’un point de vue industriel, la productivité élevée, le faible coût et l’automatisation aisée sont des avantages.

Il est indispensable d’introduire deux notions essentielles dans la science des colloïdes (solution avec des particules en suspension). D’une part, la nature de l’interface solide-liquide et le mécanisme d’apparition des charges superficielles, et d’autre part, l’ensemble des phénomènes qui assurent la stabilité des particules solides dans un milieu liquide. En effet, il est important de comprendre et de maîtriser les facteurs influençant l’apparition de charges car la formation d’un dépôt dense et homogène n’est possible qu’à partir d’une suspension stable.

Il existe différentes étapes fondamentales du procédé électrophorétique : dispersion de la poudre, migration des particules et formation du dépôt. Le mécanisme de dépôt se base essentiellement sur les développements théoriques relatifs à la stabilité des suspensions.

4.2.1 Description des suspensions pour la technique électrophorétique

La technique électrophorétique exploite le phénomène de migration de particules chargées dans une suspension soumise à l’effet d’un champ électrique. L’apparente simplicité du procédé cache pourtant de nombreux développements scientifiques. En effet, les suspensions utilisées pour l’EPD ainsi que les mécanismes de dépôt se basent sur la science des colloïdes. Ce domaine fournit aux chercheurs de nombreuses voies à explorer et à maîtriser sous de nombreux aspects. Afin d’expliquer le comportement d’une suspension ou solution, une multitude d’expériences a été réalisée et plusieurs théories ont été formulées. Le pionnier dans ce domaine fut M. Faraday qui, en 1857, réalisa une étude systématique sur l’or colloïdal et dégagea les premières conclusions cohérentes [115].

De manière générale, les systèmes colloïdaux sont définis comme un mélange d’une phase dispersée uniformément et finement divisée (de 1 nm à 1 µm ou plus) dans un milieu dispersant. Aujourd’hui, les implications de ce domaine sont énormes pour de nombreuses applications industrielles : émulsions (produits pharmaceutiques et cosmétiques, produits laitiers,…), traitement des eaux, gels, produits de nettoyage, plastiques, céramiques, cristaux liquides… Mais ils jouent également un rôle majeur dans la compréhension des processus biologiques : le sang (dispersion de corpuscules dans du sérum), l’os (dispersion de phosphate de calcium dans du collagène), la structure des protéines…

4.2.2 Mécanisme de création de charges sur un oxyde et nature de l'interface solide-liquide en milieu aqueux

4.2.2.1 Création de charges

La dispersion de particules solides dans un liquide crée l'apparition d'une interface solide-liquide. Dans le cas des oxydes, les atomes en surface ont une coordination insuffisante. Une chimisorption (mise en commun d'électrons entre les atomes superficiels du solide et les molécules du fluide, qui sont ainsi activées) des molécules d'eau permet de stabiliser la surface des particules d'oxydes comme indiqué sur le schéma de la (Figure 24). L'eau chimisorbée va ensuite se dissocier pour former des groupes hydroxyles en surface de l'oxyde.

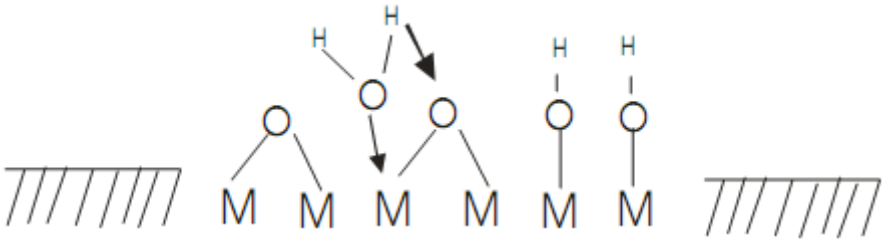


Figure 24 Schéma de la chimisorption de l'eau et hydroxylation à la surface d'un oxyde métallique (M= métal, O= oxygène, H= hydrogène).

Comme les groupes hydroxyles ont un caractère amphotère, deux réactions d'ionisation en surface sont alors possibles dans l'eau :

$$M\text{-}OH + H_2O \leftrightarrow M\text{-}OH_2^+ + OH^- \qquad \text{avec } K_1 = [M\text{-}OH_2^+] / ([M\text{-}OH][H^+])$$

$$M\text{-}OH + H_2O \leftrightarrow M\text{-}O^- + H_3O^+ \qquad \text{avec } K_2 = ([M\text{-}O^-][H^+]) / [M\text{-}OH]$$

Ces réactions de protonation-déprotonation entre la surface du solide et la solution sont caractérisées par les constantes d'équilibre K1 et K2. Suivant le pH, la charge de surface des particules peut donc être positive ou négative. La valeur de pH à laquelle les charges négatives et positives se compensent exactement s'appelle le point isoélectrique, noté PIE. Si le pH a une valeur inférieure au PIE, les particules seront chargées positivement et inversement :

Charges positives lorsque $pH < pH_{PIE}$
Charges négatives lorsque $pH > pH_{PIE}$

La valeur et le signe de la charge d'une particule solide dépendent également des phénomènes d'adsorption d'ions ou de molécules à sa surface. En effet, les groupes hydroxylés peuvent aussi constituer des sites de coordination pour des cations en solution ou être substitués par des anions. L'adsorption d'ions ou molécules est donc un phénomène essentiel dans la connaissance du mécanisme de formation des charges superficielles sur des particules solides.

4.2.2.2 Modélisation de l'interface solide-liquide

Les phénomènes d'ionisation à la surface des particules d'oxydes solides peuvent entraîner une modification de la distribution des ions dans le liquide. Le modèle généralement accepté pour décrire l'interface solide-liquide est le modèle de la triple couche dont les trois éléments essentiels sont repris sur la Figure 25 :

- Les groupements M-OH2+ et M-O- sont localisés dans un plan moyen noté O, assimilé à la surface de la particule qui porte ainsi une charge moyenne, notée σO, associé à un potentiel électrostatique ψO.

- La couche compacte de Stern représente la zone où les ions sont spécifiquement adsorbés et où le solvant est fortement structuré. Il lui est assigné un plan moyen, de charge $\sigma\beta$, identifié par le plan interne de Helmholtz (IHP). Ce plan est séparé de la surface de la particule par une distance de l'ordre du rayon ionique des ions adsorbés. La limite de cette zone structurée est le plan externe de Helmholtz (OHP), de charge moyenne σd. Le plan interne (IHP) et le plan externe (OHP) de Helmholtz déterminent également un potentiel $\psi\beta$ et ψd respectivement. De la surface de la particule au plan externe de Helmholtz (OHP), la variation du potentiel est linéaire par morceau. Au-delà, dans la couche diffuse, le potentiel décroît exponentiellement (Figure 25).

- La couche diffuse de Gouy-Chapman est la zone de transition entre les couches ordonnées du solvant et l'eau « désordonnée ». Les molécules d'eau sont sous l'influence de forces compétitives : celles des autres molécules voisines dans la solution et celles dues à l'orientation imposée par la surface de la particule et l'agitation thermique [116]. Cette couche mobile est constituée d'une densité variable d'ions de charge opposée à celle de la particule assurant l'électroneutralité de l'ensemble ($\sigma O + \sigma\beta + \sigma d = 0$).

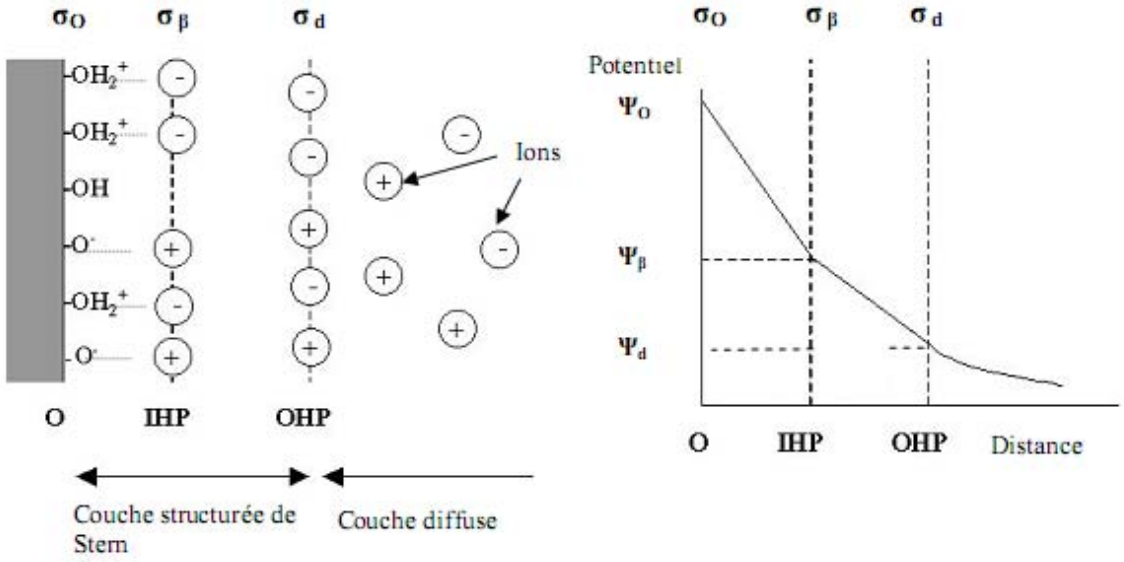


Figure 25 Schéma représentant l'interface solide-liquide et la variation du potentiel selon le modèle de la triple couche (IHP et OHP = plan interne et externe de Helmholtz respectivement, σ = charge moyenne du plan considéré, ψ = potentiel électrique du plan considéré) [117].

La zone électriquement perturbée, c'est-à-dire la couche compacte et diffuse, constitue la double couche électrique. L'épaisseur de la double couche électrique est décrite par la longueur de Debye-Hückel (κ-1). Son expression est donnée par l'équation (1.1).

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon \cdot k \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot N_a \cdot I} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (1.1)$$

κ^{-1} : longueur de Debye-Hückel
ε : permittivité du solvant
k : constante de Boltzman
T : température absolue
e : charge de l'électron
N_a : nombre d'Avogadro
I : force ionique ($1/2\ \Sigma\ Z_i^2.C_i$)
où Z_i = charge de l'espèce i (valence)
C_i = concentration de l'espèce i

La longueur de Debye-Hückel s'étend sur une dizaine de nanomètres mais, au vu de l'équation 1.1, elle dépend de la concentration et de la charge des ions en suspension c'est-à-dire de la force ionique du milieu. Ainsi, plus la concentration en électrolytes est grande, plus la double couche est comprimée, conduisant à une faible stabilité de la suspension. Le même phénomène se produit lorsque la charge des ions augmente.

Pour déterminer la valeur et le signe de la charge d'une particule solide, il est nécessaire de se référer au potentiel ψd situé à la limite de la couche compacte et diffuse. Ce potentiel peut être déterminé en mesurant la mobilité électrophorétique par le phénomène

d'électrophorèse. La valeur mesurée, en mV, est alors appelée le potentiel ζ. Plus la valeur de ce potentiel est élevée, plus la répulsion entre les particules est grande. Il est généralement considéré qu'une suspension est stable à partir de 30 mV (en valeur absolue). Le Tableau 26 présente une échelle qualitative de stabilité d'une suspension sans additifs en fonction du potentiel ζ [118].

Etat de la suspension	Potentiel ζ (mV)
Forte agglomération et précipitation	1-4
Agglomération modérée	5-10
Seuil d'agglomération	11-20
Seuil de dispersion	21-30
Stabilité modérée	31-40
Bonne stabilité	41-60
Très bonne stabilité	61-80

Figure 26 Caractérisation approximative de stabilité d'une suspension en fonction du potentiel ζ.

4.2.3 Stabilité des particules en suspension

Une suspension est composée de particules chargées dans un liquide. Des phénomènes d'agglomération, de coagulation ou de floculation peuvent apparaître après un certain temps. Afin de réaliser des suspensions stables, il est essentiel d'identifier les différents facteurs intervenant dans ce système physicochimique. Deux types de forces sont en général considérés dans la description d'un système colloïdal : les forces de répulsion électrostatique et les forces d'attraction de Van der Waals. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) permet de décrire le système à partir de ces deux interactions [119, 120].

4.2.3.1 Forces électrostatiques

Lorsque deux particules de charges identiques s'approchent, les parties diffuses des doubles couches électriques vont se repousser. L'énergie potentielle de répulsion V_R peut être exprimée par l'équation approchée (1.2).

$$V_R = 2 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot a \cdot \psi_d^{\,2} \cdot ln\left[1 + e^{(-\kappa \cdot D)}\right] \qquad (1.2)$$

V_R : énergie potentielle de répulsion
ε : permittivité du milieu
a : rayon des particules
ψ_d : potentiel entre la couche fixe et la couche diffuse
κ : inverse de la longueur de Debye-Hückel
D : distance entre particules

Les paramètres influençant l'énergie potentielle de répulsion sont le potentiel au plan externe de Helmolth (OHP) assimilable au potentiel ζ, la permittivité ε du solvant (ou constante diélectrique) et la longueur de Debye-Hückel κ^{-1}(donc la charge et la concentration de l'électrolyte).

4.2.3.2 Forces de Van der Waals

Une attraction entre les particules est ressentie suite aux forces de Van der Waals. Ces forces résultent d'interactions atomiques et moléculaires de nature dipolaire. Les forces de Van der Waals regroupent l'interaction de Keesom (orientation de dipôles permanents sous l'effet d'un champ électrique provoqué par un dipôle permanent), l'interaction de Debye (orientation des dipôles induits au sein d'atomes ou de molécules polarisables par un dipôle permanent) et l'interaction de London (orientation de dipôles dans le voisinage d'un dipôle instantané provoqué par une fluctuation dans la distribution de charges électriques). La résultante de ces forces est une attraction entre les deux particules. L'énergie potentielle d'attraction V_A s'exprime par la relation (1.3).

$$V_A = -\frac{A}{6} \cdot \left[\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + ln\left(\frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right) \right] \qquad (1.3)$$

V_A : énergie potentielle d'attraction
A : constante de Hamaker
a : rayon des particules
R : distance centre à centre des particules $R = D+2a$ où D est la distance interparticules

La constante de Hamaker A* dépend des particules et de la nature du solvant. Pour de faibles distances entre particules, (R-2a)/a << 1, l'équation (1.3) se réduit à l'équation (1.4) :

$$V_A = \frac{-A \cdot a}{12 \cdot (R - 2a)} \qquad (1.4)$$

Les forces attractives dépendent donc de la nature du matériau et du milieu de dispersion (par la constante de Hamaker A), de la taille des particules et de la distance entre particules.

**La constante de Hamaker A est définie par :* $A = \pi^2 \cdot C \cdot \rho_1 \cdot \rho_2$ *où C est le coefficient de l'interaction de paires d'atomes et ρ1 et ρ2 sont les nombres d'atomes par unité de volume [Jolivet-1994].*

4.2.3.3 Energie potentielle totale d'interaction

L'énergie potentielle totale d'interaction V_T est la somme de deux termes antagonistes : l'énergie potentielle d'attraction V_A et l'énergie potentielle de répulsion V_R (1.5).

$$V_T = V_A + V_R \qquad (1.5)$$

V_T : énergie potentielle totale d'interaction
V_A : énergie potentielle d'attraction
V_R : énergie potentielle de répulsion

L'énergie potentielle totale d'interaction présente de manière générale un maximum et deux minima comme sur la Figure 27.

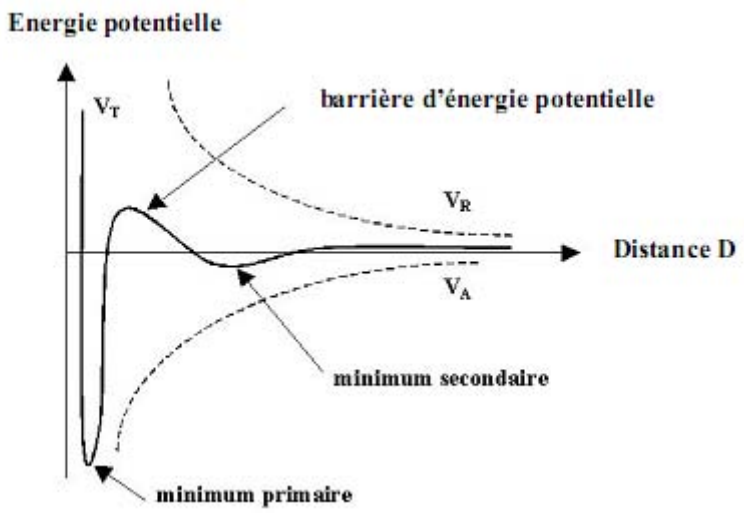


Figure 27 Diagramme de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules en fonction de la distance [121].

La courbe d'énergie potentielle totale VT (trait plein) résulte de la sommation des énergies potentielles de répulsion VR et d'attraction VA (traits pointillés). Lorsque deux particules éloignées se rapprochent, il s'exerce d'abord une interaction attractive, responsable de l'apparition d'un premier minimum dans la courbe d'énergie potentielle totale (minimum

secondaire); celui-ci correspond à une faible coagulation réversible, nommée floculation. Si le système possède suffisamment d'énergie pour franchir la barrière énergétique, les particules peuvent alors atteindre la distance d'équilibre correspondant au minimum primaire. Une attraction forte entre les particules se développe et une coagulation irréversible se produit. Les forces répulsives provoquent une augmentation rapide de l'énergie potentielle totale lorsque la distance interparticulaire devient très petite. Des amas de particules, nommés agrégats, peuvent ainsi se former.

La hauteur de la barrière d'énergie potentielle totale est importante pour obtenir une suspension stable. Pour une taille donnée de particules, elle dépend principalement des facteurs suivants [116] :

- La concentration et la charge des ions de l'électrolyte via la longueur de Debye-Hückel : une compression de la double couche se produit avec l'augmentation de la concentration et la charge de l'électrolyte.
- La nature du solvant : une diminution de la permittivité du milieu augmente la constante de Hamaker et donc diminue la valeur du maximum. L'utilisation d'un solvant organique diminue donc la barrière de potentiel par rapport à l'eau.
- Le potentiel électrique ψd et donc la charge de surface : le pH, la concentration et la charge des ions adsorbés influencent la valeur de la charge des particules.

Dans certains cas, il est nécessaire de compléter la théorie DLVO. En effet, ce modèle se base sur une stabilisation dite électrostatique. Mais il est parfois nécessaire de tenir compte de l'adsorption de polymères non-ioniques. Ces derniers peuvent créer un effet d'empêchement stérique lors de l'approche des particules qui peut se manifester dans la zone d'attraction de Van der Waals. Un nouveau terme d'énergie potentielle de répulsion VS doit donc être introduit dans l'expression de l'énergie potentielle totale d'interaction. Il ne subsiste plus alors que le minimum secondaire. Ce type de stabilisation est appelé stérique (polymères non-chargés adsorbés) ou électrostérique (polymères chargés adsorbés) [116].

4.2.4 Théorie fondamentale de la technique de dépôt électrophorétique

4.2.4.1 Formation du dépôt

Bien que la technique de dépôt électrophorétique soit connue depuis environ deux siècles, la compréhension globale des mécanismes intervenant dans le processus de formation d'un dépôt n'est pas encore claire. Nous pouvons distinguer deux étapes successives dans la technique EPD : la migration des particules chargées et la formation du dépôt. Cependant, une étape préliminaire est indispensable : la mise en suspension des particules solides, accompagnée de la formation des charges en surface des particules. Cette étape de dispersion de la poudre est essentielle afin d'obtenir un dépôt dense et homogène. En effet, les procédés classiques (slip-casting, tape-casting…)* de mise en forme à partir de suspensions ont bien

établi la nécessité de partir d'un milieu stable et homogène. La densité du dépôt ne peut être maximale que si les particules sont individualisées et non sous forme d'agrégats.

**Slip-casting : succion d'une suspension contenue dans un moule de forme désirée.*
Tape-casting : formation d'un film de céramique suite à l'évaporation du solvant d'une suspension.

4.2.4.2 Mise en suspension et formation de particules chargées

Les techniques de mise en forme à partir de suspensions colloïdales peuvent servir de point de départ pour la réalisation d'une suspension appropriée à la technique électrophorétique. Certains facteurs expérimentaux peuvent être modifiés afin d'augmenter la stabilité des suspensions. Dans le cas de suspensions aqueuses, il s'agit du pH, de la présence d'additifs, de la température, de la concentration en électrolytes (sels)… Dans le cas de suspensions non-aqueuses, le nombre de paramètres est plus restreint. Néanmoins la réalisation de suspensions stables est souvent obtenue à l'aide de stabilisant (surtout stérique).

La différence majeure avec les techniques classiques de mise en forme est la concentration de la suspension. Il est courant de travailler en EPD avec une concentration de l'ordre de 1 $\%_{massique}$ (% en masse : 1 g de poudre pour 99 g de solvant). Par contre, des pourcentages bien plus élevés, 40-60 $\%_{massique}$, sont utilisés pour le slip-casting.

En général, on considère que la taille des particules utilisables expérimentalement pour l'EPD est comprise entre 1 et 30 µm. La taille maximale est surtout limitée par la sédimentation due à la gravité [122]. Il est également difficile de spécifier une taille minimale de particules car cela dépend principalement de la stabilité de la suspension. Notons que le développement des nanotechnologies est un moteur pour la préparation de suspensions stables de particules nanométriques qui peuvent ainsi former des dépôts très fins [123].

En modifiant certains facteurs (pH, ajout de surfactants…), il est possible de changer le signe de la charge qui apparaît naturellement à la surface de la particule en contact avec le solvant. Un dépôt de particules solides sur la cathode, électrophorèse cathodique, ou sur l'anode, électrophorèse anodique est donc envisageable.

La grande majorité des dépôts électrophorétiques est réalisée dans des solvants organiques. Les principaux milieux organiques utilisés sont à base de cétones et d'alcools, seuls ou combinés afin de modifier la permittivité diélectrique du milieu. Des additifs sont souvent ajoutés pour obtenir une suspension plus stable (dispersants classiques tels que le polyéthylène imine (PEI), l'acide polyacrylique (PAA),…) ou un dépôt plus cohérent (liants

tels que la nitrocellulose [124], le polyvinyl butyral [125], une résine alkyl [126]…). Il faut cependant veiller à ce que ces additifs soient bien solubles dans le solvant organique utilisé.

L'utilisation de l'eau, bien que plus économique et moins toxique, est en général évitée. Le problème majeur vient de l'électrolyse de l'eau qui se produit vers 5 V selon les deux réactions suivantes:

$$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2\ OH^- \quad \text{cathode}$$

$$4\ OH^- \rightarrow 2\ H_2O + O_2 \uparrow + 4\ e^- \quad \text{anode}$$

La production de gaz aux électrodes rend le dépôt poreux ce qui engendre souvent une perte d'adhérence et des inhomogénéités au niveau microstructural. De plus, des réactions galvaniques (formation de cations Me^{n+}) lors de l'utilisation d'électrodes métalliques peuvent se produire, contaminant ainsi le dépôt et créant des défauts [127, 128]. Cependant, certaines solutions expérimentales sont applicables : utilisation d'électrodes en graphite ou passivation de l'électrode [129], contrôle de la densité de courant [130], modification de la composition chimique de la suspension [131]. Ces solutions pratiques sont développées afin de pouvoir exploiter les avantages de l'eau par rapport aux solvants organiques en milieu industriel.

Nous attirons l'attention sur une confusion répandue. L' « Electrophoretic Deposition » est différente de l' « Electrolytic Deposition », avec EPD et ELD comme acronymes respectifs. L'EPD part d'une suspension de particules solides dans un liquide. C'est la technique développée dans cette partie. L'ELD que nous développerons ensuite, part d'une solution, c'est-à-dire de sels dissous dans un milieu liquide. Dans ce cas, le dépôt est produit par réduction/oxydation des ions ou complexes sur les électrodes, suite à la formation d'une espèce insoluble. Cette méthode permet de former des films minces nanostructurés de céramiques. Le Tableau 4 résume les principales différences entre ces deux techniques d'électrodéposition [132].

	EPD	**ELD**
Milieu	Suspension	Solution
Espèces	Particules (garnulaires)	Ions ou complexes
Liquide préféré	Solvants organiques	Mélange eau-organique
Conductivité électrique requise	Faible	Elevée
Vitesse de dépôt	$1\text{-}10^3$ µm/min	$10^{-3}\text{-}1$ µm/min
Epaisseur de dépôt	$1\text{-}10^3$ µm	$10^{-3}\text{-}10$ µm
Homogénéité du dépôt	Limité à la taille des particules	Sur quelques nanomètres

Tableau 4 Comparaison de l' « Electrophoretic Deposition » (EPD) et l' « Electrolytic Deposition » (ELD).

4.2.4.3 Migration des particules chargées

Une particule chargée positivement dans la suspension peut être schématisée par la Figure 28.

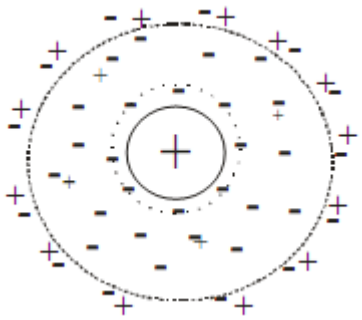


Figure 28 Représentation schématique d'une particule chargée dans un milieu liquide.

Considérons cette particule chargée positivement en surface avec les ions négatifs du milieu contrebalançant la charge positive. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la particule chargée positivement avec les ions fortement adsorbés se déplace vers l'électrode chargée négativement. Les ions négatifs dans la couche diffuse sont par contre attirés vers l'électrode opposée (+). Néanmoins, ils subissent toujours l'attraction induite par la charge positive toute proche. La lyosphère ou double couche est alors déformée comme l'illustre la Figure 29.

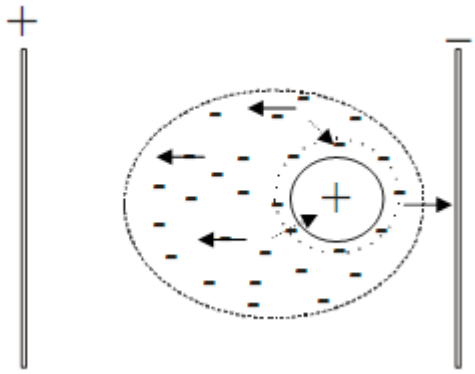


Figure 29 Représentation schématique du déplacement dans un champ électrique d'une particule chargée.

Quatre forces agissent sur la particule lors de son déplacement [133, 122] :

- la force électrique qui accélère la particule vers l'électrode de signe opposé à la charge de surface de la particule,
- la force de viscosité du liquide qui ralentit la particule selon la loi de Stokes,

- la force électrique qui agit sur les contre-ions, freinant la particule,
- la distorsion de la double couche qui ralentit la particule suite au déplacement du centre de gravité des charges négatives et positives.

La vitesse de déplacement de la particule dépend donc des contributions de chacune de ces forces.

4.2.4.4 Mécanismes de dépôt

La compréhension du phénomène de formation et de cohésion du dépôt est toujours peu claire dans l'explication globale de la technique électrophorétique. En 1940, deux pionniers dans l'expérimentation de l'EPD, Hamaker et Verwey, expliquèrent la formation d'un dépôt de manière analogue à la sédimentation : la pression exercée par les particules arrivantes surpasse l'énergie de répulsion et permet une attraction entre les particules [114]. Une autre explication a été avancée par Koelmans qui consiste en une augmentation de la force ionique près de l'électrode après un certain temps de fonctionnement [134]. Une diminution de l'épaisseur de la double couche s'ensuit et il se produit alors une coagulation des particules. Grillon suggéra une neutralisation des particules lors du contact avec l'électrode [135]. Cependant, Sarkar et Nicholson montrèrent la possibilité de créer un dépôt sur une membrane placée entre les deux électrodes, excluant un phénomène purement faradique (comme pour l'ELD) [136]. D'autres auteurs imaginèrent des réactions secondaires créant des hydroxydes adsorbés permettant une polymérisation des particules [137, 138]. Il a été également suggéré qu'une variation du pH près des électrodes engendrerait une modification en surface des particules et serait ainsi à l'origine de la formation du dépôt [139].

Une explication méritant une attention particulière est celle développée par Sarkar et Nicholson [136]. L'hypothèse avancée est construite sur les éléments suivants (schématisés sur la Figure 30) :

- L'application du champ électrique déforme la double couche et crée un déplacement des espèces chargées dans la suspension (Figure 30a).
- Les contre-ions (X-) de la double couche se déplacent avec la particule, augmentant ainsi leur concentration dans le dépôt par rapport à la suspension.
- Une recombinaison avec les co-ions (Y+) pour former un sel (X-Y) est alors possible dans le dépôt (Figure 30b).
- L'épaisseur de la double couche diminue suite à cette diminution locale de la concentration en ions (Figure 30c).
- Du fait de la faible épaisseur de la double couche de la particule fixée au substrat et de la déformation de la double couche de la particule en mouvement attirée vers l'électrode, la répulsion électrostatique entre particules chargées est réduite (Figure 30d).

- Suite à cette diminution de l'énergie potentielle de répulsion, une coagulation entre les particules est possible (Figure 27e).

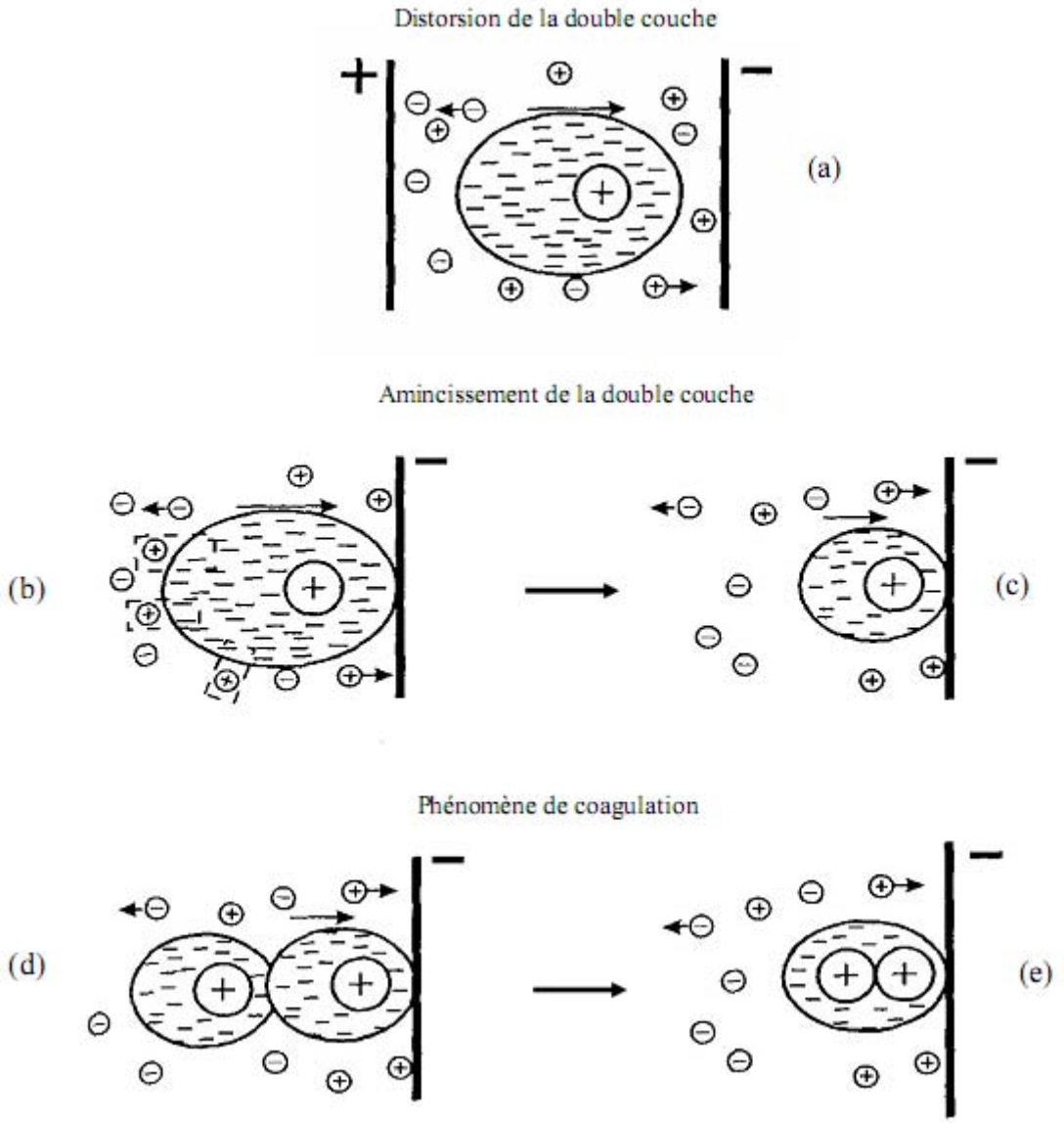


Figure 30 Représentation schématique du mécanisme de migration et coagulation sur une électrode (-) d'après Sarkar et Nicholson [136].

La plupart des hypothèses avancées dans la littérature répondent à certaines observations expérimentales mais ne satisfont pas complètement les autres. En fait, il existe tellement de composés pouvant être déposés qu'il est difficile de conclure à un phénomène physicochimique unique couvrant toutes les expériences réalisées. Une diminution de l'épaisseur de la double couche et donc de la répulsion inter-particulaire devrait cependant être à la base du mécanisme de dépôt. Néanmoins, les causes de cette diminution de l'épaisseur de la double couche peuvent être multiples : pH, concentration ionique, désorption de polyélectrolytes… Van Tassel reprend une liste de mécanismes de stabilisation de

particules en suspension et explique la formation des dépôts par des changements de conditions du milieu et donc de la stabilité de la suspension à proximité de l'électrode [140].

La majorité des manipulations par EPD sont produites de manière empirique et l'on se soucie peu des phénomènes mis en jeu lors du dépôt. Il est cependant nécessaire de continuer à explorer les mécanismes de dépôt afin de déterminer les paramètres expérimentaux influençant l'EPD.

4.2.5 Cinétique de dépôt

L'étude de la cinétique de dépôt par électrophorèse est à l'origine de nombreuses publications. Une première loi a été formulée par Hamaker [114]. Cette description reste la base des expériences par EPD. Cependant, une nouvelle expression a été formulée dernièrement par Sarkar et Nicholson qui rend compte des déviations rencontrées dans la première loi de cinétique [136]. Des raffinements basés sur d'autres considérations (forme des électrodes, variation de la résistivité électrique de la suspension, variation du champ électrique…) sont toujours en cours de développement [141, 142].

4.2.5.1 Relation de Hamaker

Le premier à décrire une loi répondant aux observations expérimentales est Hamaker en 1940 [114]. Il observa que la masse déposée varie linéairement avec la quantité de charge au-travers du circuit électrique. En conclusion de ses expériences, Hamaker proposa que la masse déposée par EPD est proportionnelle à la concentration de la suspension, au temps de dépôt, à la surface de dépôt et au champ électrique dans la suspension. L'expression de cette relation est l'équation (1.6), communément admise.

$$m = C \cdot \mu_e \cdot A \cdot E \cdot t \qquad (1.6)$$

m : masse déposée (g)
C : concentration en solide de la suspension (g/cm³)
μ_e : mobilité électrophorétique (cm²/(V.s))
A : surface de dépôt (cm²)
E : champ électrique (V/cm)
t : temps de dépôt (s)

Deux composantes expérimentales sont liées dans cette équation. La première est relative aux propriétés de la suspension (concentration C et mobilité électrophorétique μ_e). La seconde repose sur des paramètres électriques expérimentaux (le champ électrique E dans la suspension, la surface des électrodes A et le temps de dépôt t). La mobilité électrophorétique et le champ électrique méritent des précisions :

- La mobilité électrophorétique est définie par l'équation (1.7) :

$$\mu_e = \frac{\sigma}{n_i \cdot Z_i \cdot e} \qquad (1.7)$$

μ_e : mobilité électrophorétique
σ : conductivité électrique de la suspension
n_i : nombre de particules par unité de volume
$Z_i.e$: charge par particule (valeur absolue)

Il est possible de connaître ce paramètre par l'intermédiaire de la mesure du potentiel ζ, via l'équation (1.8) de Henry.

$$\mu_e = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(\kappa a)}{3 \cdot \eta} \qquad (1.8)$$

μ_e : mobilité électrophorétique
ε : permittivité du milieu
ζ : potentiel zêta
f(κa) : fonction de Henry
η : viscosité

La fonction de Henry f dépend du rapport du rayon de la particule (a) et de l'épaisseur de la double couche (κ -1). Lorsque l'épaisseur de la double couche est grande par rapport au rayon de la particule, celle-ci peut être considérée comme une charge ponctuelle et la fonction de Henry prend la valeur 1 (approximation de Hückel). Dans le cas contraire, la charge n'est plus considérée comme ponctuelle et la fonction de Henry prend la valeur de 1.5 (approximation de Smoluchowski). La mobilité électrophorétique, c'est-à-dire la vitesse de déplacement des particules dans la suspension, dépend aussi de la permittivité et de la viscosité du solvant. Le choix du solvant a donc une influence sur la masse déposée. Nous remarquons que plus le potentiel ζ est élevé, plus la charge en surface est importante, plus la vitesse de déplacement des particules sera grande.

- Le champ électrique est un paramètre important. L'intensité du champ électrique E est reliée au courant électrique I, à la conductivité électrique σ et à la surface des électrodes A selon l'équation (1.9).

$$E = \frac{I}{(\sigma \cdot A)} \qquad (1.9)$$

E : champ électrique (V/cm)
I : courant électrique (A)
σ : conductivité électrique de la suspension (S/cm)
A : surface de dépôt (cm²)

L'équation 1.6 peut donc se réécrire selon l'expression (1.10).

$$m = C \cdot \mu_e \cdot A \cdot \frac{I}{(\sigma \cdot A)} \cdot t \qquad (1.10)$$

Deux possibilités s'offrent à l'expérimentateur : une tension appliquée constante ou un courant électrique constant pendant le dépôt. La très grande majorité des travaux rapportés dans la littérature sont cependant réalisés à tension constante.

Le champ électrique est créé par un générateur de tension. La valeur indiquée sur l'appareil est divisée par la distance d entre les électrodes pour obtenir la valeur du champ électrique E (équation 1.11).

$$E = \frac{V}{d} \qquad (1.11)$$

E : champ électrique (V/cm)
V : tension appliquée (V)
d : distance inter-électrodes (cm)

La valeur du champ électrique calculée n'est pas nécessairement égale à la valeur du champ électrique réelle dans la suspension. En effet, la différence de potentiel entre les électrodes peut se répartir selon différentes composantes.

4.2.5.2 Relation de Sarkar et Nicholson

L'équation de Hamaker est communément admise dans le domaine d'application de l'EPD. Grâce à cette équation linéaire, il est aisé d'estimer l'épaisseur du dépôt produit. Cette relation est valide lorsque tous les paramètres expérimentaux restent constants : concentration en particules solides, mobilité électrophorétique, surface d'électrode, champ électrique. Ces conditions sont applicables pour des temps courts et beaucoup d'auteurs n'ont pas remarqué une perte de linéarité entre la masse déposée et le temps de dépôt.

En 1996, Sarkar et Nicholson discutèrent du domaine de validité de l'équation (1.6) et formulèrent une équation plus générale de la cinétique par EPD [136]. Un comportement différent est alors mis en évidence selon que le champ électrique et/ou la concentration sont variables au cours de la formation du dépôt.

Sachant que la concentration en particules peut varier en fonction du temps de dépôt, l'équation de Hamaker peut se réécrire sous la forme suivante (équation. 1.12) :

$$\frac{dm}{dt} = \mu_e \cdot A \cdot E \cdot C(t) \qquad (1.12)$$

Si l'on considère que la variation de concentration de solide dans la suspension n'est due qu'au phénomène de l'EPD (pas de sédimentation), nous pouvons avancer les égalités suivantes :

- Au temps t=0, la concentration initiale C_0 est le rapport de la masse initiale m0 sur le volume V de la suspension.

$$C_0 = \frac{m_0}{V} \qquad (1.13)$$

- Au temps t, la concentration C_t est égale au rapport de la masse restant en suspension (m_0-m_t) sur le volume V de la suspension.

$$C_t = \frac{(m_0 - m_t)}{V} \qquad (1.14)$$

Définissons k, un paramètre cinétique, comme étant égal à l'équation (1.15).

$$k = \frac{\mu_e \cdot A \cdot E \cdot C_0}{m_0} = \frac{\mu_e \cdot A \cdot E}{V} \qquad (1.15)$$

Après combinaison des équations (1.13), (1.14) et (1.15) avec l'équation (1.12), nous obtenons la relation (1.16) valable lorsque la densité de courant à travers la solution reste constante :

$$m(t) = m_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \qquad (1.16)$$

m : masse déposée
m_0 : masse initiale
t : temps

Cette équation (1.16) est plus générale que l'équation de Hamaker qui n'est valable que pour de faibles temps de dépôt. Dans le cas d'un courant électrique constant, cette relation indique que la masse déposée augmente jusqu'à atteindre un maximum correspondant à la masse initiale de particules dans la suspension. Il en résulte une diminution progressive de la concentration en particules dans la suspension. En revanche, si la concentration de la suspension reste constante, l'augmentation de la masse déposée croît de manière linéaire et l'équation (1.17) est applicable.

$$m(t) = m_0 \cdot k \cdot t \qquad (1.17)$$

La majorité des expériences de dépôt électrophorétique sont réalisées sous tension électrique constante. Or le développement précédent supposait un courant électrique constant et donc un champ électrique constant. Cependant, dans certains cas, la formation d'un dépôt augmente la résistance électrique du système électrophorétique et ainsi le champ électrique varie avec le temps. Une nouvelle équation différentielle peut s'écrire comme l'équation (1.18) :

$$\frac{dm}{dt} = A \cdot \mu_e \cdot E(t) \cdot C(t) \qquad (1.18)$$

Sarkar et Nicholson [136] obtiennent l'équation (1.19) pour une tension constante et une concentration variable :

$$R' \cdot m(t) + (R' \cdot m_0 + L) \cdot ln(\frac{m_0 - m(t)}{m_0}) + k' \cdot V \cdot t = 0 \qquad (1.19)$$

où $R' = \frac{R_r - 1}{\sigma \cdot S}$

$k' = \frac{S \cdot \mu_e}{V}$

L : distance entre les électrodes
V : tension appliquée
R_r : rapport de la résistivité du dépôt et de la suspension

Le paramètre R' exprime la différence de masse déposée entre les dépôts à courant et tension constants (si R_r =1 il n'existe aucune différence entre les dépôts à courant et tension constants). Cette équation est alors une équation cinétique générale pouvant être utilisée aussi bien à courant constant qu'à tension constante. Si nous considérons que la concentration reste constante durant le dépôt sous tension constante, l'équation (1.20) permet de rendre compte de la cinétique.

$$R' \cdot m^2 + L \cdot m(t) - k' \cdot m_0 \cdot V \cdot t = 0 \qquad (1.20)$$

En conclusion des équations (1.16), (1.17), (1.19) et (1.20), deux causes se dégagent pour expliquer la déviation par rapport à la linéarité de la relation cinétique de dépôt : la diminution de la concentration en particules solides dans la suspension à courant constant ou tension constante, ainsi que la diminution du champ électrique lors d'un dépôt sous tension constante. Le graphe de la Figure 31 reprend les quatre cas cinétiques envisageables :

A) Courant électrique constant et concentration constante.

Lorsque le courant électrique ainsi que la concentration en particules solides sont constants, une relation linéaire entre la masse déposée et le temps est observée indéfiniment, comme le montre la courbe A de la Figure 31 (équation 1.7).

B) Courant électrique constant et concentration variable.

Dans le cas d'un courant électrique constant et d'une concentration en particules solides variable, on observe un écart par rapport à la linéarité lorsqu'il n'y a plus assez de particules en suspension, comme représenté par la courbe B sur la Figure 31 (équation 1.6).

C) Tension électrique constante et concentration constante.

Si une tension électrique constante est appliquée, le champ électrique dans la suspension diminue au fur et à mesure de la formation du dépôt ce qui produit une diminution de la vitesse de dépôt des particules. Il s'ensuit un comportement illustré par la courbe C de la Figure 31 (équation 1.20).

D) Tension électrique constante et concentration variable.

Comme dans le cas précédent, une tension électrique constante lors du dépôt implique une diminution du champ électrique dans la suspension. De plus, si la concentration en particules solides diminue suite à la formation du dépôt, on observe un comportement comme celui indiqué par la courbe D de la Figure 31 (équation 1.19).

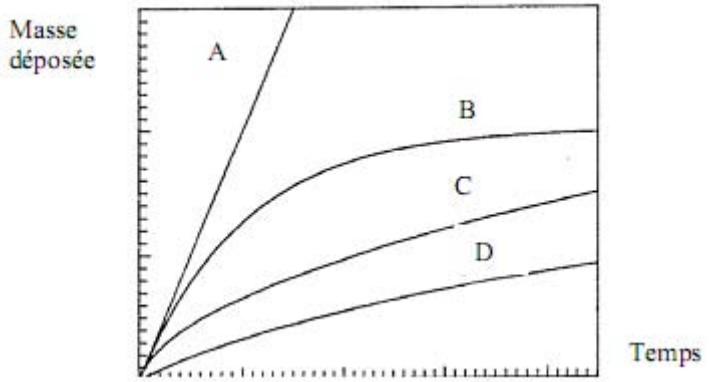


Figure 31 Représentation schématique de la masse déposée en fonction de 4 conditions de dépôt (A = courant électrique constant et concentration constante, B = courant électrique constant et concentration variable, C = tension électrique constante et concentration constante, D = tension électrique constante et concentration variable).

4.2.6 Exemple de dépôt obtenu par EPD

L'exemple développé ici est le dépôt d'une céramique d'oxydes mixtes de baryum de cuivre et d'yttrium de formule $YBa_2Cu_3O_7$ (ou YBCO) sur une lame de nickel [121].

4.2.6.1 Dépôts bruts sans post traitement

Bien qu'un décrochage du dépôt après polissage dans l'acétone soit observé sur la Figure 32, les dépôts réalisés dans l'isobutylméthylcétone sont moins adhérents que ceux réalisés dans l'acétone. Au niveau de la microstructure, le dépôt dans l'acétone donne des pores plus importants (Figure 32) mais moins nombreux que dans l'isobutylméthylcétone (Figure 33). Dans ce dernier, une multitude de trous sont présents mais leur taille est plus faible que dans le cas de l'acétone. Il est à remarquer que l'épaisseur est toujours plus grande dans l'isobutylméthylcétone : 96 µm au lieu de 80 µm dans l'acétone.

Nous avons observé que la microstructure des dépôts réalisés dans l'acétone/iode ne varie pas avec le temps de dépôt. La densité des dépôts ne peut donc être améliorée par l'augmentation de la durée du dépôt électrophorétique.

Nous avons ensuite examiné l'influence de la tension électrique appliquée sur la compacité des dépôts produits. A partir de 300 V, l'homogénéité des dépôts produits se dégrade. En dessous de 50 V, la migration des particules devient très lente. Les Figures 34 et 35 présentent les microstructures de dépôts réalisés à 50 et 200 V.

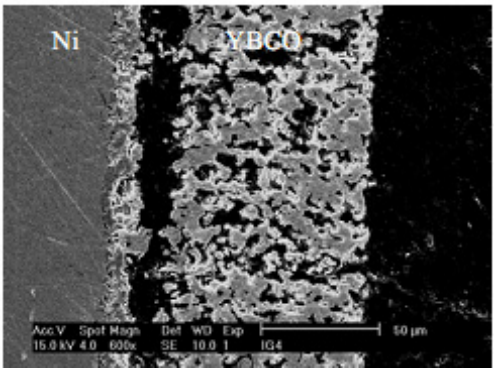


Figure 32 Micrographie électronique d'un dépôt réalisé dans l'acétone/iode durant 3 minutes (200V).

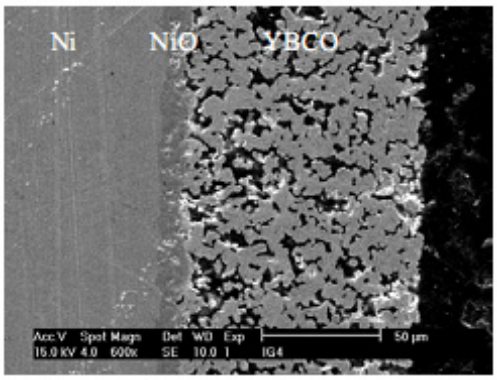


Figure 33 Micrographie électronique d'un dépôt réalisé dans l'isobutylméthylcétone/I_2 durant 3 minutes (200 V).

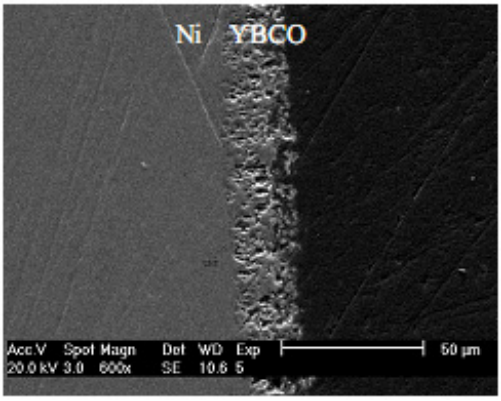


Figure 34 Micrographie électronique d'un dépôt réalisé à 50 V durant 1 min.

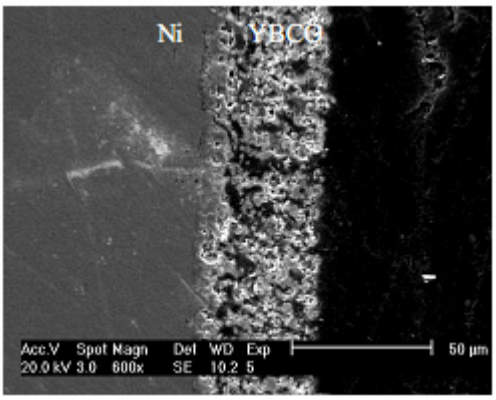


Figure 35 Micrographie électronique d'un dépôt réalisé à 200 V durant 1 min.

Nous ne pouvons mettre en évidence aucune augmentation de la compacité du dépôt avec l'augmentation de la tension entre les deux électrodes. Néanmoins, une tension trop faible (<100 V) ou trop élevée (>300 V) n'est pas favorable à la cinétique de dépôt ni à l'homogénéité des dépôts.

En conclusion, l'acétone avec iode, comme solvant pour les suspensions, semble être la meilleure solution pour deux raisons :

- Contrairement aux alcools, l'homogénéité en surface du dépôt et la reproductibilité sont meilleures.
- A l'inverse de l'isobutylméthylcétone, l'adhérence des dépôts sur le substrat est toujours assurée.

4.2.6.2 Amélioration de la densité des dépôts

La méthode utilisée ici est une étape après le dépôt dite de frittage ou recuit. Elle consiste à chauffer l'échantillon après le dépôt à haute température. Le but du traitement thermique étant de densifier au maximum le film céramique.

Nous remarquons que le recuit à 920 et 940°C ne modifie pas la compacité des dépôts (Figures 36 et 37). A partir de 960°C, il semble que la microstructure du film commence à se modifier (Figure 38). A 980°C, le dépôt montre des zones très compactes mais avec formation de macropores (Figure 39). A 1000°C, le dépôt est compact et relativement uniforme (Figure 40) mais on constate la présence de quelques microfissures.

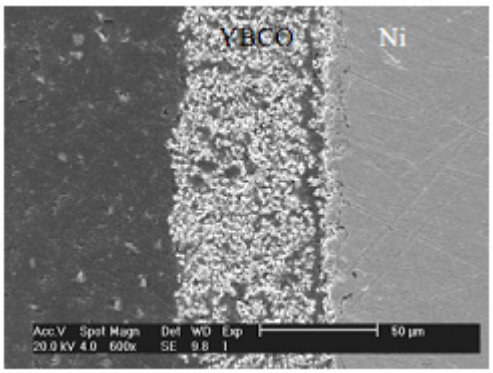


Figure 36 Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 920°C durant 12 heures.

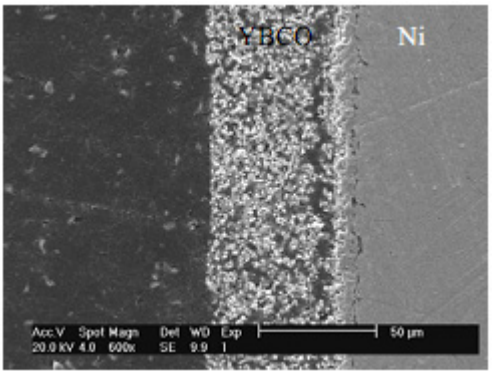


Figure 37 Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 940°C durant 12 heures.

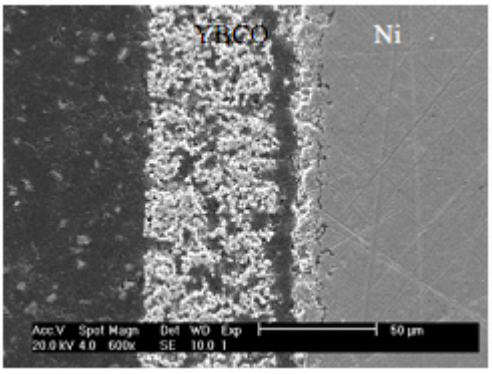


Figure 38 Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 960°C durant 12 heures.

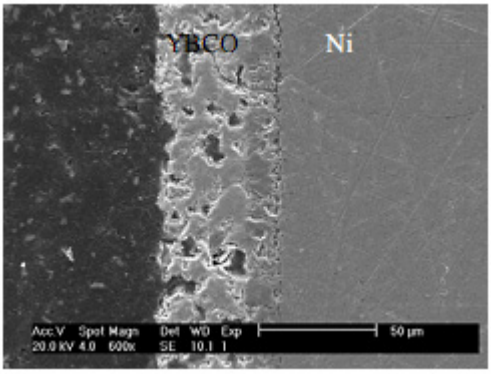


Figure 39 Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 980°C durant 12 heures.

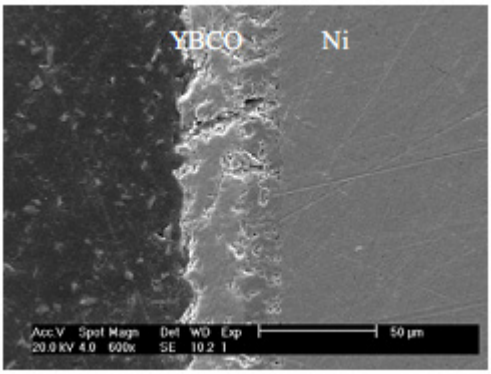


Figure 40 Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 1000°C durant 12 heures.

4.2.6.3 Exemple d'état de surface après frittage

On peut remarquer la porosité de surface et la relative friabilité du dépôt (Figure 41).

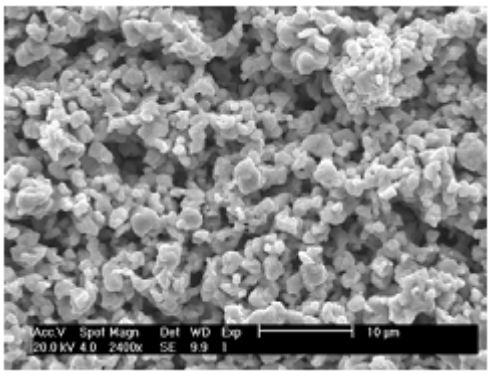


Figure 41 Micrographie électronique de la surface d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit sous air à 930°C durant 12 heures.

4.2.7 Comparaison des propriétés de l'EPD au cahier des charges de notre étude

4.2.7.1 Avantages

- Prédiction et contrôle de l'épaisseur du dépôt relativement bonne mais complexe.
- Facilité de mise en place du procédé expérimental.
- Transposition aisée à un niveau industriel.
- Faible coût de production.
- Bibliographie importante et recule expérimental conséquent.
- Possibilité d'améliorer la densité du dépôt par des post-traitements (frittage).

4.2.7.2 Inconvénients

- Dépôts bruts de faible adhérence et de porosité importante.
- Obligation d'un post-traitement thermique pour condenser le dépôt et le rendre plus adhérent.
- Le frittage augmente le coût de production car il allonge sensiblement le temps de production.
- Persistance de défauts sur la microstructure malgré le frittage.
- La structure du dépôt dépendant de la taille des particules ainsi que de l'état de surface initial de l'échantillon.
- Complexité dans la maitrise de l'épaisseur du dépôt, formules aproximatives.

4.3 Dépôt électrolytique

L'« Electrolytic deposition » (ELD), encore appelée galvanoplastie ou plaquage par électrolyse, est un procédé électrochimique qui consiste à déposer une fine couche de métal sur un support métallique en général. Cette technique de dépôt électrochimique fut décrite pour la première fois aux alentour des années 1800. Un chimiste, Luigi Brugnatelli fut le premier à appliquer le processus d'ELD pour déposer de l'or.

L'objet à traiter est placé dans une solution, appelée bain électrolytique, contenant le sel du métal à électrodéposer. Il est relié à la borne négative d'une source externe d'électricité. Un autre conducteur, souvent composé du métal à électrodéposer, est relié à la borne positive de la source électrique. Le procédé nécessite un courant direct stable de basse tension. Lorsque le courant passe dans la solution, les atomes du métal se déposent à l'extérieur de la solution sur la cathode (réduction), ou électrode négative. Les atomes métalliques du bain sont remplacés par les atomes de l'anode (oxydation), ou électrode positive, lorsqu'elle est constituée du même métal, comme pour le cuivre et l'argent (Figure 42). Dans l'autre cas, les atomes métalliques sont remplacés par ajouts périodiques du sel dans le bain : c'est le cas de l'or et du chrome. Dans tous les cas, un équilibre est maintenu entre le métal sortant de la solution et le métal y pénétrant, jusqu'à ce que l'objet soit galvanisé [17].

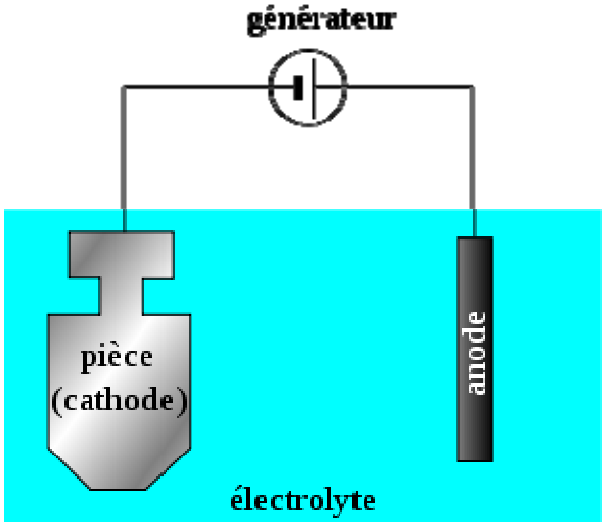


Figure 42 Schéma d'un dispositif d'ELD

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/28/Depot_electrolytique.svg/299px-Depot_electrolytique.svg.png

D'un point de vu technique, dans l'ELD, des ions métalliques ou complexes sont hydrolysés par des bases électrogénérées provenant d'oxyde (hydroxyde ou peroxyde) qui se déposent ensuite sur la cathode correspondant au substrat. Les hydroxydes et peroxydes

déposés peuvent ensuite être convertis dans l'oxyde correspondant par un traitement thermique.

L'électrodéposition de zircone sur une surface de titane n'est possible que si un métal est déposé conjointement. Ceci s'explique par le caractère inerte de la zircone. On obtient donc une couche de métal, incorporant des particules de zircone. On parle alors de dépôt composite, micro ou nano chargé en fonction de la taille des particules de zircone [18].

La première difficulté réside donc dans le dépôt d'un métal sur du titane qui comprend deux paramètres : le choix du métal ainsi que de son bain électrolytique.

4.3.1 Choix de l'Argent et sa biocompatibilité

Notre choix s'est porté sur l'argent, pour ses caractéristiques antimicrobiennes [143, 144] et sa biocompatibilité avérée [19].

4.3.1.1 Propriété antibactérienne

Il a été démontré que l'argent inhibe la formation de plaque bactérienne. Des films d'hydroxyapathites imprégnés d'argent sur un substrat d'alumine ont montrés d'excellentes caractéristiques antibactériennes contre les bactéries Gram+ et Gram- [146]. La bioactivité est une caractéristique apportée ici et recherchée dans le cahier des charges.

Des études mettant en relation des pseudomonas aeruginosas (bactérie Gram-) avec une surface de titane recouverte par un dépôt d'argent, montrent une fonction bactériostatique des ions Ag^+ [145]. La pertinance du choix des pseudomonas aeruginosas s'explique par le fait que 80% des infections associées aux implants métalliques ont pour origine des bactéries Gram- [147].

La couche d'argent sur les échantillons en titane réduit les colonies de bactéries de plus de 99,99% par rapport aux échantillons témoins en jouant sur la croissance des colonies bactériennes (un seul échantillon recouvert d'argent présente une persistance de 30 colonies bactérienne après 24h) (Figure 43).

Test Sample	Zero Time Count (cfu/mL)	24-h Count		
		Dilution 1×10^{-1}	Dilution 1×10^{-3}	Dilution 1×10^{-5}
Ag-C1	8.9×10^5	3	0	0
Ag-C2	8.9×10^5	0	0	0
Ag-C3	8.9×10^5	0	0	0
Ag-C4	8.9×10^5	0	0	0
Ag-C5	8.9×10^5	0	0	0
Ag-C6	8.9×10^5	0	0	0
C-1	8.9×10^5	TMTC	TMTC	1064
C-2	8.9×10^5	TMTC	TMTC	976
C-3	8.9×10^5	TMTC	TMTC	1248
C-4	8.9×10^5	TMTC	TMTC	1016
C-5	8.9×10^5	TMTC	TMTC	1288
C-6	8.9×10^5	TMTC	TMTC	1216
Medium	8.9×10^5	TMTC	TMTC	1236
Medium	8.9×10^5	TMTC	TMTC	1128

Figure 43 Résultats de la capacité Antibactérienne des échantillons recouverts d'Ag contre l'accroissement des colonies bactérienne après 24h. TMTC (too many to count). Échantillons témoins C-1 à C-6, échantillons recouvert d'Ag Ag-C1 à AgC6.

4.3.1.2 Action sur les cellules saines

L'interaction entre une structure en titane recouverte d'argent et des ostéoblastes humains a été étudiée [145]. Le nombre de cellules vivantes après 11 jours de contact avec la surface des implants en titane recouverts d'argent, reste plus élevé que sur les échantillons témoins de titane sans dépôt d'argent.

Il faut cependant garder à l'esprit qu'à de très fortes concentrations en ion Ag^+ des propriétés cytotoxiques peuvent apparaitre [20].

4.3.2 Le choix du bain électrolytique :

Les bains électrolytiques pour l'argent ont été et continuent à être majoritairement à base de solution contenant du cyanure. En effet le recul technique sur ces solutions est très important, et les résultats obtenus sont très satisfaisants. Cependant, les contraintes de notre étude nous obligent à opter pour des produits biocompatibles tout au long du procédé de fabrication, en vue d'une application médicale in fine. De plus, le cyanure est très polluant et, dans le contexte écobiologique actuel, il convient d'en tenir compte. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur des bains électrolytiques à base de Thiosulfate. Nous sommes donc parti de bains trouvés dans la littérature [19], adaptés en fonction des résultats expérimentaux (développés plus loin dans le chapitre contenant la préparation de la solution pour le bain électrolytique).

Trois facteurs majeurs doivent être pris en compte :

- La possibilité de déposer avec un rendement proche des 100%, pour éliminer toute erreur de mesure et pour faciliter l'interprétation des résultats.
- La possibilité de faire varier la concentration en Ag^+ dans la solution de façon mesurable et maitrisable.
- Et enfin la non intégration de produits incompatibles avec une utilisation biomédicale.

4.3.3 Mécanismes de fonctionnement de L'ELD

L'anode composée d'argent pur, va s'oxyder sous l'influence d'un courant électrique libérant un ion Ag^+ et un e^- (Figure 44) :

$$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$$

La cathode composée de titane va attirer et réduire les ions Ag+ en solution en consommant un électron, pour former à sa surface le dépôt d'argent, toujours sous l'influence d'un courant électrique (Figure 44) :

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

La zircone, elle, sera intégrée sous forme de poudre dans la solution et sera mise en suspension par agitation, elle sera alors co-déposée avec l'argent par entrainement mécanique, ce qui formera une couche composite argent-zircone (Figures 44, 45) :

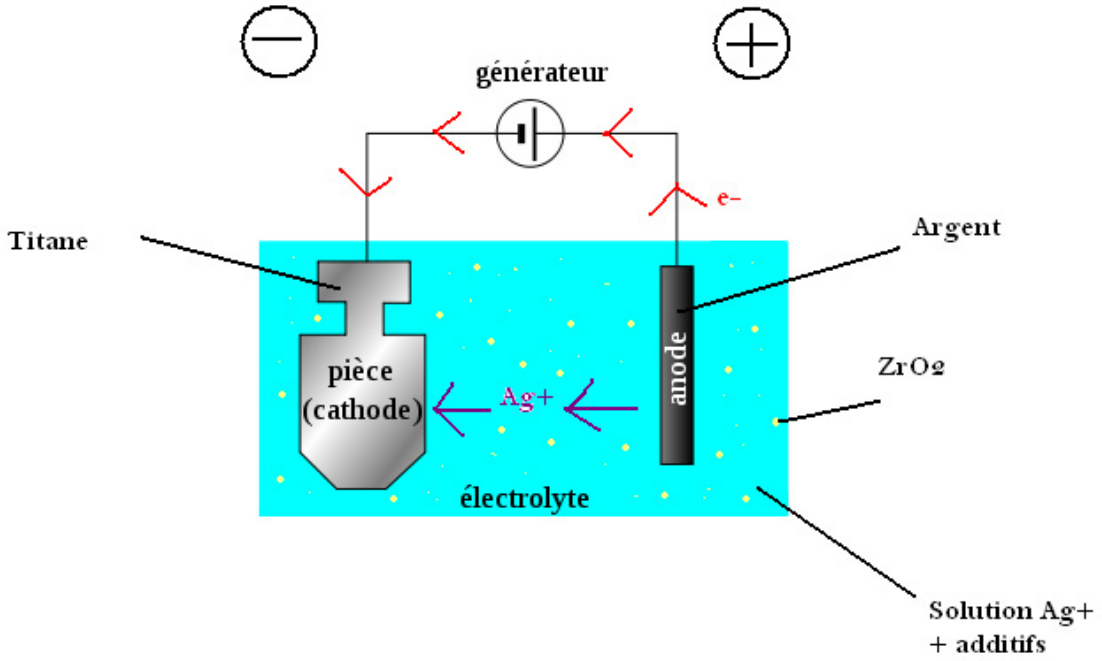


Figure 44 Schéma de fonctionnement de l'ELD pour notre étude.

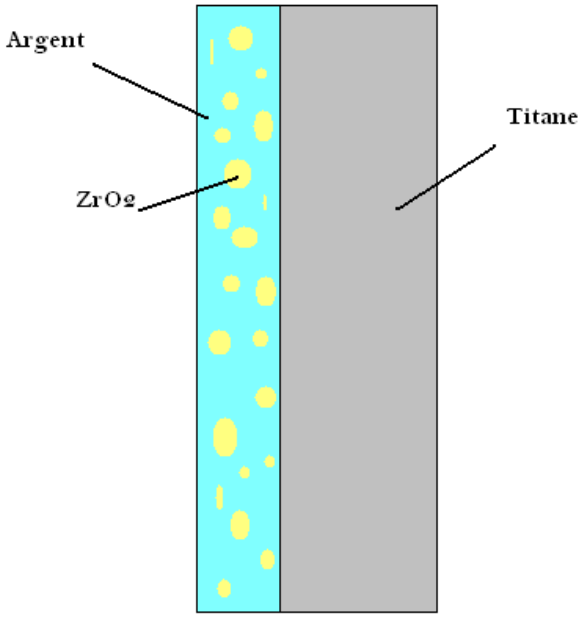


Figure 45 Schéma d'un dépôt composite ZrO_2-Ag sur du titane

4.3.4 Lois physicochimiques régissant l'ELD

L'ELD dépend de lois physicochimiques précises, ce qui permet de maitriser parfaitement les différents paramètres influençant la masse déposée ainsi que l'épaisseur du dépôt. Cela permet une grande prédictibilité des résultats.

4.3.4.1 Quantité d'électricité traversant un circuit

$$\mathrm{Q} = I * t$$

Equation 1

I : Intensité ou courant en Ampère (A)
t : Temps en seconde (s)
Q : Quantité d'électricité en Coulomb (**C**)
Coulomb : C'est la quantité d'électricité traversant une section d'un conducteur parcouru par un courant d'intensité de 1 ampère pendant 1 seconde (1 **C** = 1 s * A)

4.3.4.2 Nombre d'électrons traversant le circuit

$$nbe\text{-} = \frac{\mathrm{Q}}{\mathcal{F}}$$

Equation 2

$nbe\text{-}$: En mole.

$\mathcal{F}$: Nombre de Faraday 96500 C.mol^{-1} (charge d'1 mole d'électron, c'est la résultante de deux constante donc c'est une constante).

$\mathcal{F} = qe * \mathcal{N}$

$qe = 1{,}602.10^{-19}$ C : charge élémentaire d'un électron (charge négative pour un électron et positive pour un proton).

$\mathcal{N} = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1} : Nombre d'Avogadro (constante, nombre d'entités dans une mole, c'est le nombre d'atomes de carbone dans 12 grammes de l'isotope 12 du carbone).

En combinant l'équation 1 avec l'équation 2 on obtient l'équation 3 :

$$nbe\text{-} = \frac{\mathrm{I} * \mathrm{t}}{\mathcal{F}}$$

Equation 3

4.3.4.3 Quantité d'électrons nécessaires pour réduire un ion Ag^+

Comme les ions d'argent n'ont qu'une seule charge positive donnant Ag^+, pour réduire celui-ci il ne faut qu'un seul électron par ion. Donc :

$$nbAg = nbe^-$$

Equation 4

Si l'on combine l'équation 4 avec l'équation 3, on obtient l'équation 5 qui représente la quantité d'ions Ag+ (en mole) réduit en fonction de la quantité d'électricité traversant le circuit :

$$nbAg = \frac{\mathrm{I} * \mathrm{t}}{\mathcal{F}}$$

Equation 5

$nbAg$: En mole

4.3.4.4 Masse d'Argent déposé

$$mAg_{\text{déposée}} = nbAg * MAg$$

Equation 6

$mAg_{\text{déposée}}$: En gramme (g).
MAg = 107,9 g/mol (constante), Masse molaire de l'argent en (g/mol).

Si l'on combine les équations 6 et 5, on obtient l'équation 7 :

$$mAg_{\text{déposée}} = \frac{\mathrm{I} * \mathrm{t}}{\mathcal{F}} * \ MAg$$

Equation 7

Avec $\mathcal{F}$ et MAg constantes, pour faire varier la quantité d'argent déposé on va jouer sur l'intensité et le temps.

4.3.4.5 Volume d'Argent déposé

$$VAg = \frac{mAg_{\text{déposée}}}{\rho Ag}$$

Equation 8

VAg : Volume d'argent déposé en cm^3
ρAg = 10,47 g/cm^3 : Masse volumique (densité) en g/cm^3

4.3.4.6 Epaisseur du dépôt d'argent sur l'échantillon

L'épaisseur se traduit par un volume sur une surface (équation 9) :

$$e = \frac{VAg}{S}$$

Equation 9

e : Epaisseur en centimètre (cm)
S : Surface en centimètre carré (cm^2)

Si l'on intègre les équations 7, 8 et 9, on obtient l'équation 10 :

$$e = \frac{\mathrm{I} * \mathrm{t} * MAg}{\mathcal{F} * \rho Ag * S}$$

Equation 10

L'équation 10 contient 3 constantes :

$$Constante = \frac{MAg}{\mathcal{F} * \rho Ag}$$

Equation 11

Si l'on intègre les équations 10 et 11, on obtient alors la relation simplifiée 12 :

$$e = \frac{\text{Constante} * \text{t} * \text{I}}{\text{S}}$$

Equation 12

Ainsi, pour faire varier l'épaisseur du dépôt on va pouvoir jouer sur deux paramètres (le temps et l'intensité) à condition que la surface exposée à l'ELD reste constante (équation 12).

4.3.4.7 Développement d'un tableau de calcul :

Pour faciliter le déroulement expérimental et, compte tenu des multiples variations de temps, d'intensité et de surfaces testées dans notre étude, il a été nécessaire de mettre au point un outil mathématique [Tableau 4]. C'est pourquoi nous avons développé un tableau intégrant tout les paramètres dont :

- Masse réelle d'Ag déposée [$mA_{gréelle}$] en (g) [si dépôt Ag seul]
- Volume théorique d'Ag déposé [VAg_{th}] en (cm^3)
- Epaisseur théorique d'Ag déposée [eAg_{th}] en (cm)
- Masse théorique pondérée d'Ag déposée [mAg_{pd}] en (g)
- Volume théorique pondérée d'Ag déposé [VAg_{pd}] en (cm^3)
- Epaisseur théorique pondérée d'Ag déposée [eAg_{pd}] en (cm)
- Masse réelle d'Ag déposée [$mAg_{réelle}$] en (g) [si dépôt Ag seul]
- Volume réel d'Ag déposé [VAgréel] en (cm^3) [si dépôt Ag seul]
- Epaisseur réelle d'Ag déposée [eAgréelle] en (cm) [si dépôt Ag seul]
- Masse réelle de Zircone déposée [m_2] - ([m_4] x R) en (g)
- Volume réel de Zircone déposé [$VZrO_{2réel}$] en (cm^3)
- Epaisseur réelle d'Ag déposée [$eZrO_{2réelle}$] en (cm)
- Rapport $mZrO_{2réelle}$ /$mAg_{réelle}$ en (%)
- Pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt par rapport à la masse réelle du dépôt en (%)
- Rapport $VZrO_{2réel}$ /VAg_{pd} en (%)
- Pourcentage du volume qu'occupe ZrO_2 dans le dépôt par rapport au volume total (VAg_{pd}+$VZrO_{2réel}$) en (%)

- Epaisseur totale calculée du dépôt [e_{totale}] en (µm)
- Masse mesurée avant électrodéposition [m_1] en (g)
- Masse mesurée après électrodéposition [m_2] en (g)
- Masse réel du dépôt [m_3] = [m_2] - [m_1] en (g)
- Masse théorique pondérée après électrodéposition [m_4] en (g)
- Différence entre masse théorique pondérée et mesurée [m_4-m_2] = [m_5] en (g)
- Rendement de l'électrodéposition [si dépôt Ag seul] en % R = ([m_3]) / [m_0]) x 100

Cela permet un contrôle exhaustif de toutes les variations sur le dépôt dont les constantes sont :

- Charge élémentaire [qe]
- Nombre d'Avogadro (NA)
- Faraday F = qe x N en (C.mol-1)
- Masse molaire de l'Argent [MAg] en (g/mol)
- Masse Volumique de Ag [pAg] en ($g.cm^{-3}$) à 20°C
- Masse Volumique de la ZrO_2 [pZrO_2] en ($g.cm^{-3}$) à 20°C

Et les variables sont (fond rouge sur le tableau) :

- Nombre d'ampères I en (A)
- Temps t en (s)
- Surface de l'échantillon exposée à l'ELD en (cm^2)
- Masse de l'échantillon mesurée avant électrodéposition [m_1] en (g)
- Masse de l'échantillon mesurée après électrodéposition [m_2] en (g)

De plus, un simulateur d'épaisseur de dépôt a été intégré : il suffit pour cela de rentrer l'épaisseur désirée en centimètre (1 micron = $1{,}0.10^{-4}$ cm) ainsi que l'intensité de travaille et le tableau fait ressortir la durée nécessaire à la réalisation du dépôt (Equation 1). Cette valeur reste approchée, quand on intègre les particules de zircone, car on ne peut pas prédire leur englobement dans le dépôt. En revanche, quand le dépôt est fait d'argent seul, sachant que l'on pondère la valeur par le rendement de la solution native, on obtient des résultats expérimentaux très proches de la prédiction mathématique (Tableau 5).

Un exemple de l'utilisation du Tableau 5 avec un dépôt Ag-ZrO_2, l'intensité est de 0.02A, le temps de dépôt de 1200s, la surface de l'échantillon de 8,665cm^2, la masse mesurée de l'échantillon avant électrodéposition de 11,913g et la masse mesurée de l'échantillon après électrodéposition de 11,9414g.

$$t = \frac{S * e * \rho Ag * \mathcal{F}}{\mathrm{I} * MAg}$$

Équation 1

Une version simplifiée du Tableau 5 a été élaborée pour pouvoir placer un ensemble de résultats (différentes intensités et durées) sur un même cadran (Tableau 6). On pourra indifféremment changer le rapport ZrO_2/Ag, le pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt par, le pourcentage du volume qu'occupe ZrO_2 dans le dépôt par rapport au volume total ou le rapport $VZrO_{2réel}$ /$VAg_{pd.}$ Tout dépend de ce que l'on veut mettre en exergue et interpréter.

Tableau 5 Tableau de Calcul prédictif avec I=0.02A, t=1200s, solution à 10% de ZrO_2.

Expérience 1	Argent Ag-ZrO_2

Constantes :	Charge élémentaire [qe]	$1,6.10^{-19}$C	Nombre d'Avogadro (N_A)	$6,02.10^{23}$	Faraday F = qe x N en ($C.mol^{-1}$)	96500

Données :	Nombre d'ampère I en (A)	0,02	Temps t en (s)	1200	Surface en (cm^2)	8,665

Constantes des composés chimiques	
Masse Argent [MAg] en (g/mol)	107,9
Masse Volumique de Ag [pAg] en ($g.cm^{-3}$) à 20°C	10,5
Masse Volumique de la ZrO_2 [pZrO_2] en ($g.cm^{-3}$) à 20°C	6,07

Coulomb [Q] en (C)	Q = I.T	24
Nombre de mol [n_{e-}] ou [nbAg] en (mol)	n_{e-} = nbAg = Q/F	0,00024870466321243 5
Masse théorique d'Ag déposée [mAg_{th}] = [m_0] en (g)	mAg_{th}= nbAg x MAg	0,0268352331606217
Volume théorique d'Ag déposé [VAg_{th}] en (cm^3)	VAg_{th} = mAg_{th}/ pAg	0,00255573649148778
Epaisseur théorique d'Ag déposée [eAg_{th}] en (cm)	eAg_{th} = Vag_{th}/S	0,000294949393131885
Masse théorique pondérée d'Ag déposée [mAg_{pd}] en (g)	mAg_{pd} = nbAg x Mag x R	0,026030176
Volume théorique pondéré d'Ag déposé [VAg_{pd}] en (cm^3)	VAg_{pd}= mAg_{pd}/ pAg	0,00247906439674315
Epaisseur théorique pondérée d'Ag déposée [eAg_{pd}] en (cm)	eAg_{pd} = VAg_{pd}/S	0,000286100911337928
Masse réelle d'Ag déposée [$mAg_{réelle}$] en (g) [si dépôt Ag seul]	$mAg_{réelle}$ = expérimental	0,0283999999999995
Volume réel d'Ag déposé [$VAg_{réel}$] en (cm^3) [si dépôt Ag seul]	$VAg_{réel}$ = mAg/ pAg	0,00270476190476186
Epaisseur réelle d'Ag déposée [$eAg_{réelle}$] en (cm) [si dépôt Ag seul]	$eAg_{réelle}$ = Vag/S	0,00031214794053801
Masse réelle de Zircone déposée [m_2] - ([m_4] x R) en (g)	$mZrO_{2réelle}$ = expérimental	0,002369824
Volume réel de Zircone déposé [$VZrO_{2réel}$] en (cm^3)	$VZrO_{2réel}$ = $mZrO_2$/ pZrO_2	0,000390415788171157
Epaisseur réelle d'Ag déposée [$eZrO_{2réelle}$] en (cm)	$eZrO_{2réelle}$ = Vag/S	0,000045056640296729
Rapport $mZrO_{2réelle}$/$mAg_{réelle}$ en (%)	Rapport mAg-ZrO_2 = $mZrO_{2réelle}$/mAg_{pd}	9,104140591
Pourcentage de ZrO2 dans le dépôt par rapport à la masse réelle du dépôt en (%)	$ZrO_{2dépôt}$ = $mZrO_{2réelle}$/[m_3]	8,34445012
Rapport $VZrO_{2réel}$/VAg_{pd} en (%)	Rapport VAg-ZrO2 = $VZrO_{2réelle}$/VAg_{pd}	15,74851338
Pourcentage du volume qu'occupe ZrO2 dans le dépôt par rapport au volume total (VAg_{pd}+$VZrO_{2réel}$) en (%)	$VZrO_{2dépôt}$ = $VZrO_{2réel}$ / (VAg_{pd}+$VZrO2_{réel}$)	13,60580185
Epaisseur totale du dépôt calculée [e_{totale}] en (µm)	e_{totale} = $eZrO_{2réelle}$ + eAg_{pd}	3,311575516

Masse de l'échantillon mesurée avant électrodéposition [m_1] en (g)	11,913
Masse de l'échantillon mesurée après électrodéposition [m_2] en (g)	11,9414
Masse réelle du dépôt [m_3] = [m_2] - [m_1] en (g)	0,0283999999999995
Masse théorique pondérée après électrodéposition [m_4] en (g)	11,9390301761658
Différence entre masse théorique pondérée et mesurée [m_4-m_2] = [m_5] en (g)	-0,00236982383419893
Rendement de l'électrodéposition [si dépôt Ag seul] en (%) R = [m_3] /[m0]x100	105,8310164

1 µm = $1,0.10^{-4}$ cm

Epaisseur Ag désirée en (cm)	0,0003
Temps necessaire pour Epaisseur Ag désirée en (s)	1220,5484
Rendemen (R) dépôt Ag seul en %	97

Tableau 6 Dépôt Ag-ZrO_2 avec une solution saturée à 10% de ZrO_2

		Dépôt Ag-ZrO_2							
I (A)	Temps (s)	Masse Ag théorique(g)	Rendement (%)	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	DeltaM (g)	Masse ZrO_2 (g)	Rapport ZrO_2/Ag*100	% ZrO_2 dans le dépôt
0,02	600	0,0134	97	9,4173	9,4313	0,014	0,000984912	7,567462554	7,03508512
0,02	1200	0,0268	97	11,913	11,9414	0,0284	0,002369824	9,104140591	8,34445012
0,02	1800	0,0403	97	10,1675	10,2082	0,0407	0,001654736	4,237993475	4,06568981
0,02	2400	0,0537	97	12,263	12,3149	0,0519	-0,000160352	-0,30801238	-0,308964
0,05	600	0,0335	97	13,3789	13,4129	0,034	0,00146228	4,494106481	4,30082292
0,05	1200	0,0671	97	12,6854	12,7535	0,0681	0,00302456	4,647774285	4,44135035
0,05	1800	0,1006	97	11,2584	11,3659	0,1075	0,009886839	10,12859262	9,19705989
0,05	2400	0,1342	97	13,0888	13,225	0,1362	0,006049119	4,647774285	4,44135035
0,1	600	0,0671	97	9,0079	9,0778	0,0699	0,00482456	7,413794751	6,90208811
0,1	1200	0,1342	97	12,5965	12,7349	0,1384	0,008249119	6,338120125	5,96034622
0,1	1800	0,2013	97	11,4048	11,6111	0,2063	0,011073679	5,672226309	5,36775509
0,1	2400	0,2684	97	12,5971	12,608	0,0109	-0,249401762	-95,8125524	-2288,0896
0,2	600	0,1342	97	8,711	8,7144	0,0034	-0,126750881	-97,3876473	-3727,9671
0,2	1200	0,2684	97	12,0804	12,1348	0,0544	-0,205901762	-79,1011787	-378,49589
0,2	1800	0,4025	97						
0,2	2400	0,5367	97						

4.3.5 Intégration des particules de Zircone dans le dépôt

Les expérimentations développées plus loin vont caractériser et quantifier l'intégration de la zircone dans le dépôt composite. En effet, il n'est pas possible de prédire l'intégration des particules de zircones dans le dépôt, très peu de publications relatent ce type d'essais et ceci étaye bien la pertinence des recherches menées sur ce thème. C'est pourquoi on verra dans la partie expérimentale de ce travail l'évolution de l'intégration du ZrO_2 en fonction du temps et de l'intensité.

5. Hypothèses de travail et objectifs de travail

Nous nous sommes basés sur les hypothèses suivantes :

- Le titane est un matériau présentant de très bonnes propriétés mécaniques. Le recul clinique de son utilisation en implantologie est suffisant pour permettre d'affirmer qu'il a fait ses preuves en matière d'ostéo-intégration et de pérennité ; il est donc un matériau de choix et de référence.
- La zircone, bien que le recul clinique soit moindre, est une céramique dont l'utilisation en Odontologie est en pleine expansion. Elle présente une excellente biocompatibilité et des atouts esthétiques indéniables.

- L’argent, en plein développement dans le milieu de la recherche médicale, de par ses propriétés antibactériennes, constitue le métal de choix pour notre étude.

Au vu de ces hypothèses, nous avons imaginé les avantages que pourraient présenter des implants dentaires possédant à la fois la résistance mécanique du titane, la biocompatibilité et l’esthétique de la zircone et les propriétés antibactériennes de l’argent.

Cette étude a donc pour objectif de déterminer la possibilité de créer une liaison entre le titane et la zircone à l’aide de l’argent pour créer un dépôt composite adhérent sur les surfaces implantaires.

6. Matériels et méthodes

6.1 Matériels

6.1.1 Echantillons métalliques

Titane massif.

Afin de mener les expériences, une tige cylindrique de titane pur à 99,7% (*Alfa*®, chez Jonhson Matthey GmbH) a été utilisée, de diamètre 6,4 mm (Figure 46).

Figure 46 Tige de titane commercial

6.1.2 Echantillons céramiques

Poudre de zircone commerciale, granulométrie de 1 à 5µm (Prolabo® de chez Rhône-Poulenc), (Figure 47).

Figure 47 Poudre de zircone

6.1.3 Fil d'argent

Un fil d'argent pur (Figure 48) de 20 cm environ, torsadé, servira de cathode (Figure 49).

Figure 48 Fil d'argent.

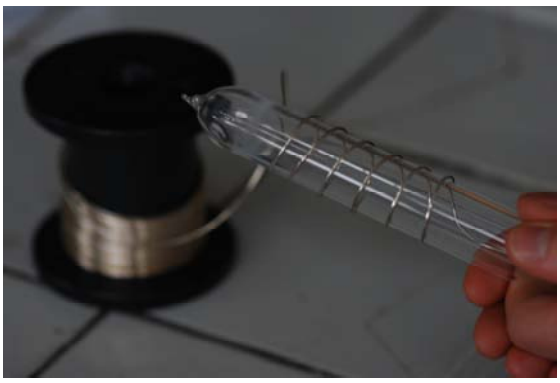


Figure 49 Fil d'argent torsadé autour d'une ampoule.

6.1.4 Générateur de courant continu

Le courant utilisé dans les manipulations est produit par un générateur (Galvanostat/Potentiostat de chez EG&G Instruments® model 263A) (Figure 50). Le courant est continu et contrôlé par l'intermédiaire d'une interface logiciel (EG&G Princeton Applied Research®, Model 352/252 Corrosion Analysis Software 2.23) sur ordinateur. Elle permet de définir la durée (en seconde) de l'expérience ainsi que de définir l'intensité (en ampère) générée.

Figure 49 Alimentation stabilisée

6.1.5 Agitateur magnétique

De marque IKA® model RCT basic (Figure 51). Il permet d'agiter la solution en utilisant la force magnétique par l'intermédiaire d'un barreau magnétique (Figure 52) dans la solution.

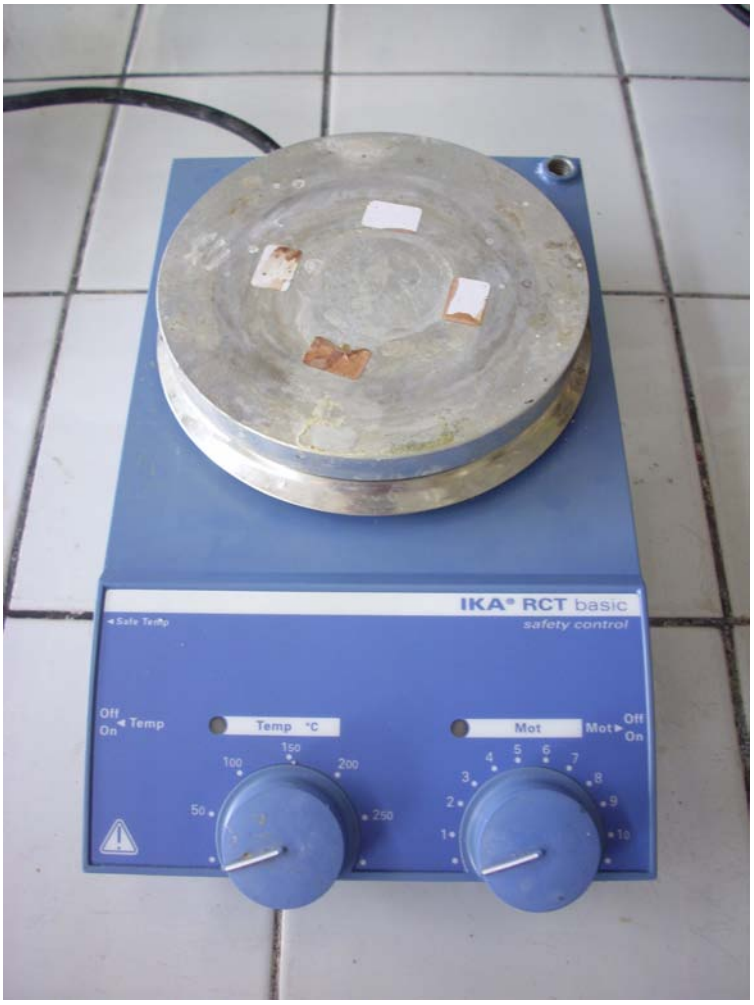


Figure 50 Agitateur magnétique

Figure 51 Barreau magnétique

6.1.6 Microscopes

6.1.6.1 Microscope optique (MO)

Avant d'observer les échantillons en microscopie électronique à balayage, un premier repérage est effectué en microscopie optique (de marque Zeiss®) (Figure 52), afin d'identifier les échantillons d'intérêt.

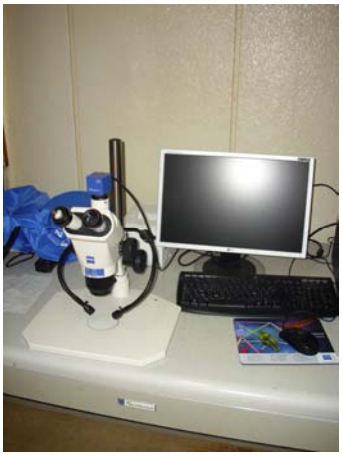


Figure 52 Microscope optique Zeiss®

6.1.6.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

La caractérisation de l'état de surface des implants a été réalisée en microscopie électronique à balayage (MEB Philips® XL30 équipé d'un détecteur EDS Kevex®) (Figure 53). Ce microscope a également permis l'étude en coupe des échantillons après revêtements.

Figure 53 MEB Philips XL30®

6.2 Méthodes

6.2.1 Préparation des échantillons de titane pur

La tige de titane a été découpée en échantillons d'environ 10 cm de long avec un Discotom® (Figure 54). Les angles et les surfaces des échantillons, ont été polies jusqu'au papier Sic 4000 à l'aide d'une perceuse à colonne, sur une hauteur d'environ 3 cm (Figure 55). Ils ont ensuite été dégraissés par une solution d'éthanol, puis rincés à l'eau distillée et séchés au papier. Enfin chaque échantillon a été étiqueté (numéroté) puis pesé avec une balance de précision de marque Denver Instrument® model M-120 (Figure 56).

Figure 54 Découpage des échantillons

Figure 55 Polissage des échantillons

Figure 56 Balance de précision

6.2.2 Préparation de la solution d'électrolyse

6.2.2.1 Matériel

- Statif
- Pince
- Noix
- Spatule
- Plaque chauffante agitante
- Barreau magnétique / turbulas
- Becher
- Fiole
- Eprouvette (gros volumes)
- Pipette graduée (petits volumes)
- Tube à essai
- Balance de précision (<120g)
- Trébuché (>120g)
- Hotte aspirante
- Papier filtre

6.2.2.2 Méthode

Quantité : pour 500ml de solution.

- 15g de sulfate d'argent (Ag_2So_4) de chez Alfa Aesar®
- 70ml d'ammoniac (25%) de chez Fluka®
- 300g d'iodure de potassium (KI) de chez Alfa Aesar®
- 30g de pyrophosphate de sodium de chez Acros®

Conditions : température ambiante, travail sous hotte à cause des vapeurs d'ammoniac.

1) Pré-broyer le sulfate d'argent (Ag2SO4) pour obtenir une poudre fine.
2) Dissoudre les 15g d'Ag2SO4 avec les 70ml d'ammoniac dans une fiole de 500ml pendant 15 min en agitant.
3) Dissoudre l'iodure de potassium dans un bécher séparé avec un minimum d'eau distillée (pour ne pas dépasser la limite de la fiole qui est de 500ml) (Figure 57).
4) Une fois la dissolution et l'agitation du sulfate d'argent avec l'ammoniac effectuées, il reste quelques granulats au fond de la fiole, la dissolution est à ce stade d'environ 90%.
5) Mélanger les 300g de KI prédissout dans la solution ammoniac/sulfate d'argent (Figure 58).
6) Pré-dissoudre le pyrophosphate de sodium dans un bécher séparément.
7) Introduire le pyrophosphate de sodium dans la fiole avec le reste de la solution.
8) Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée après une agitation de 36h sans chauffer, à température ambiante, dans le but de parfaire la dissolution (Figure 59).
9) Enfin, filtrer la solution avec un papier filtre standard (Figure 60) on obtient ainsi une solution translucide comparée à la solution non filtrée (Figure 57).

Figure 57 Dissolution du KI

Figure 58 Mélange du KI pré-dissout avec l'ammoniac et le sulfate d'argent.

Figure 59 Agitation de 36h à température ambiante (la solution reste trouble)

Figure 60 Filtration de la solution

Figure 61 Solution filtrée (on peut remarquer la transparence de la solution)

6.2.3 Caractérisation des propriétés physico-chimique du bain électrochimique

Une fois notre solution prête, nous avons cherché à déterminer ses caractéristiques électrochimiques. Pour ce faire nous avons tout d'abord calculé la concentration théorique (C) de la solution en ions Ag^+ avec l'Equation 1 et l'Equation 2, celle-ci est de 0.2 mol/L.

$$nbAg = \frac{mAg}{MAg}$$ **Equation 1**

$$C = \frac{nbAg}{V}$$ **Equation 2**

En suite nous avons cherché à déterminer le domaine d'électro-activité de la solution. Le but est d'éviter d'appliquer des intensités trop importantes qui provoqueraient l'hydrolyse de l'eau (H_2O donne H_2 + O_2). Nous avons donc utilisé un montage à trois électrodes (Figure 62). On impose un potentiel entre l'électrode de travail (ou de mesure) et l'électrode de référence (au calomel) et on mesure le courant entre l'électrode de travail et la contre électrode (ou électrode auxiliaire) en graphite. Par convention, lorsqu'on mesure un courant négatif il y a une réduction sur l'électrode de travail (et une oxydation sur la contre électrode) et pour un courant positive il y a une oxydation.

Une oxydation (perte d'électron) s'accompagne obligatoirement d'une réduction sur l'autre électrode et inversement.

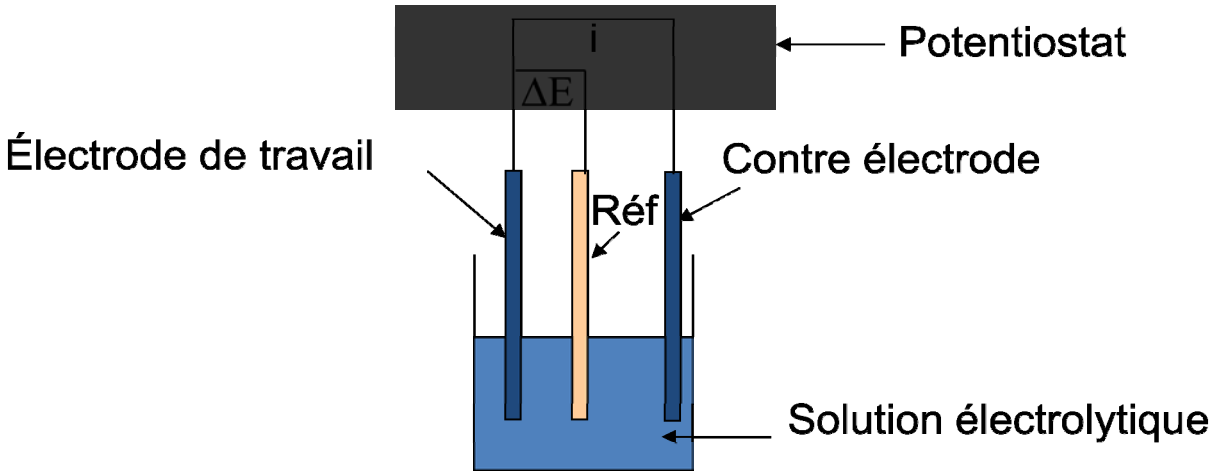


Figure 62 Montage à trois électrodes

Dans notre solution, l'électrode d'argent s'oxyde avant les ions iodure. Pendant le dépôt d'argent (réduction des ions Ag^+ sur l'implant) la seconde électrode en argent s'oxyde et non la solution de KI, notre solution conserve ainsi une concentration constante en ions Ag^+ (Figures 63, 64).

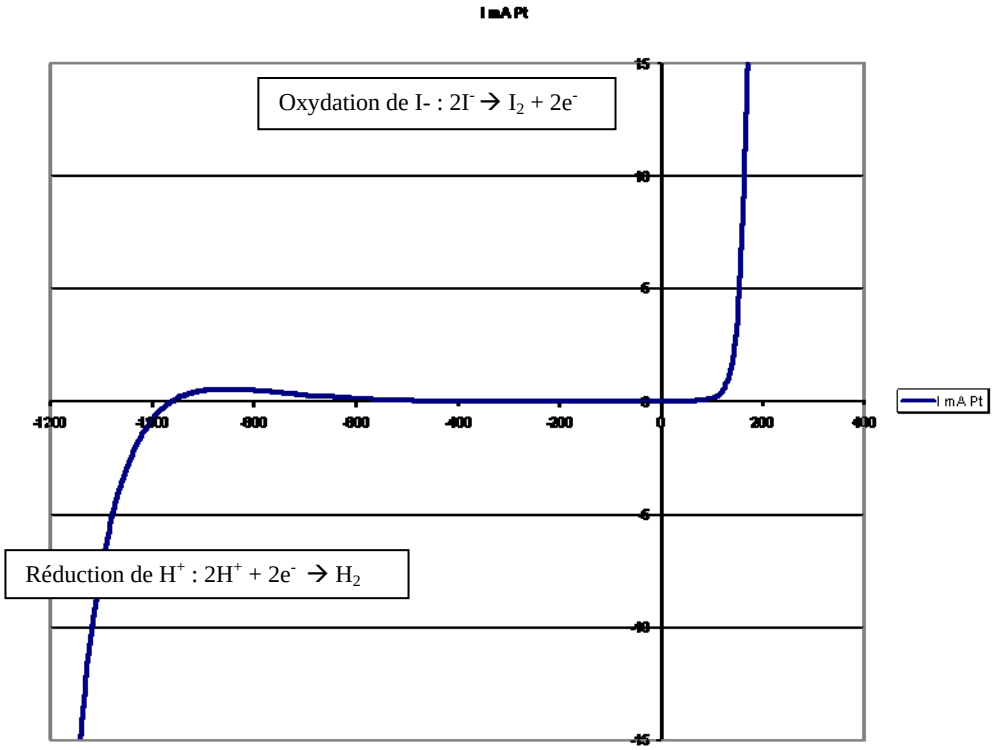


Figure 63 Solution mère sans Ag+ avec une électrode de travail en platine (électrode inerte)

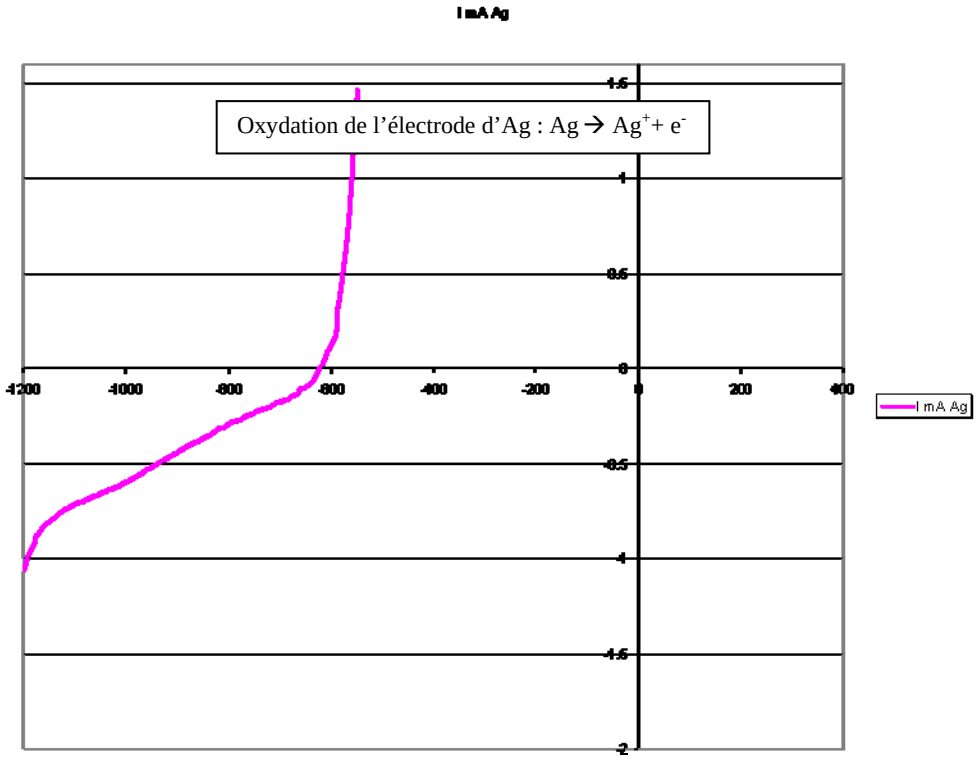


Figure 64 Solution mère sans Ag+ avec une électrode de travail en argent.

Nous avons ensuite vérifié la densité de courant maximale applicable ainsi que l'influence de l'agitation sur cette densité de courant maximale (Figure 65). Pour ce faire, nous avons dilué notre solution mère par 20 avec une solution comprenant tout les composés de la solution mère mais sans sulfate d'argent (on est sure ainsi de ne pas faire varier les autres éléments de la solution, on ne dilue que le sulfate d'argent).

Sans agitation notre solution supporte des densités de courant allant jusqu'à 70mA.cm^{-2}. Cette valeur passe à environ 240mA.cm^{-2} en agitant. Ces valeurs correspondent au seuil maximal d'intensité supporté par notre bain électrolytique pour réduire de l'argent sur notre barreau de titane. L'agitation a donc une forte influence sur la densité maximale de courant que l'on peut appliquer.

Il sera intéressant par la suite de vérifier si l'adjonction de poudre de zircone fait varier ces valeurs.

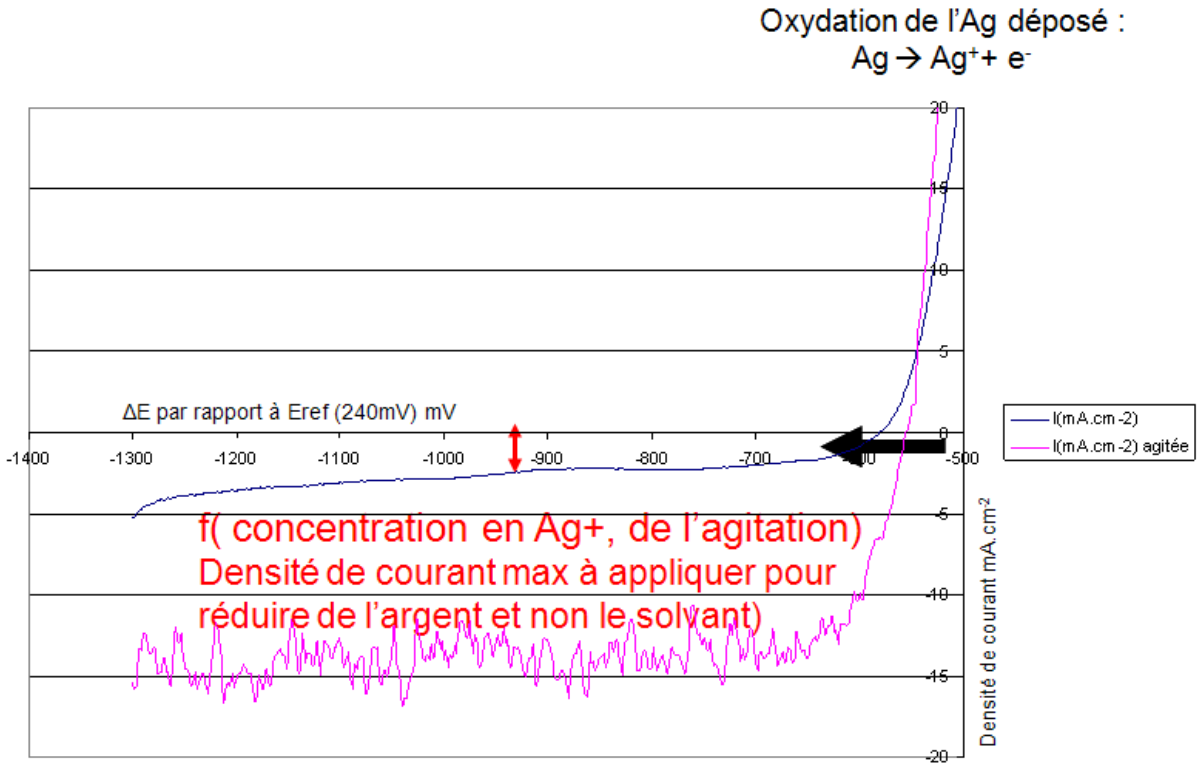


Figure 65 Solution au sulfate d'argent diluée 20 fois avec une électrode de travail en argent (l'électrode s'oxyde). Flèche noire, plage de réduction des ions Ag+ : dépôt d'argent.

6.2.4 Montage expérimental

6.2.4.1 Matériel

- Statif
- Pince
- Noix
- Alimentation stabilisé
- Ordinateur
- Plaque chauffante agitante
- Barreau magnétique / turbula
- Fil conducteur en cuivre / « filasse »
- Becher
- Balance de précision (<120g)

6.2.4.2 Méthode

Le montage expérimental est mis en œuvre de façon assez simple (Figures 66, 67).

La solution est versée dans un bécher de 100 mL, auquel est ajouté un turbulent magnétique pour l'agitation. Le bécher est positionné sur la platine de l'agitateur magnétique qui a été pré-marqué à l'aide de vignettes adhésives pour repositionner le bécher au même endroit au cours des expérimentations.

Le fil d'argent torsadé est immergé dans la solution en prenant soin de ne pas interférer avec le mouvement du turbulent.

L'échantillon de titane est soigneusement immergé dans la solution au milieu du fil d'argent de façon à ce qu'il n'y ait aucun contact direct entre l'échantillon de titane et le fil d'argent.

L'ensemble du dispositif est ensuite relié au générateur de courant continu de sorte que la borne positive soit branchée à l'échantillon de titane et la borne négative au fil d'argent.

Une fois la stabilité du montage assurée et l'agitation réglée de façon optimale (en évitant la formation d'un vortex), les manipulations peuvent débuter. L'agitation reste constante entre chaque manipulation.

Figure 66 Installation d'ELD avec une manipulation en cours.

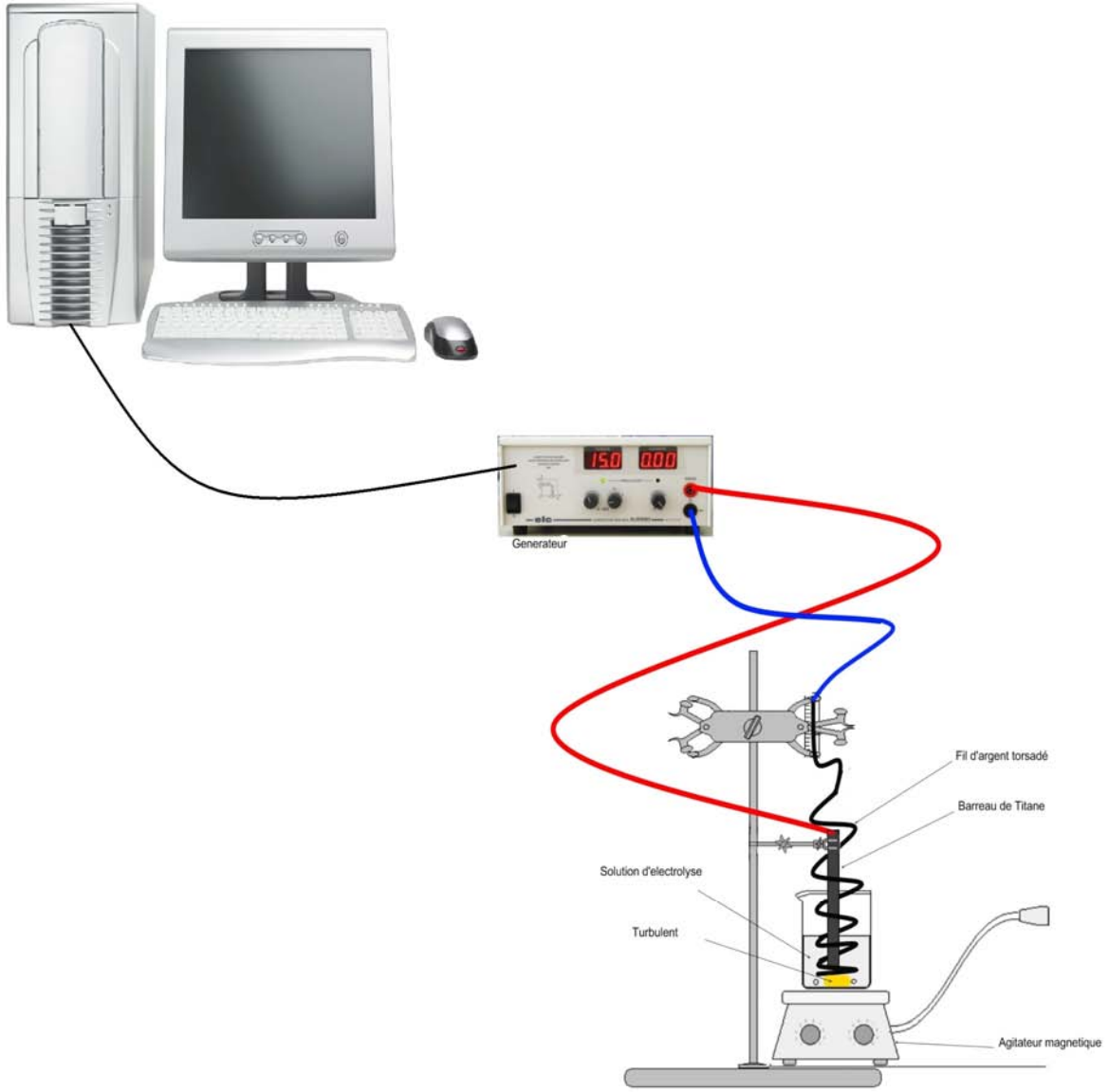


Figure 67 Schéma expérimental de l'ELD

6.2.5 Manipulation

L'intensité en ampère ainsi que la durée de l'expérience sont programmées par l'intermédiaire de l'interface informatique, l'agitation est constante. Apres chaque manipulation les échantillons sont rincés à l'eau distillée, puis à l'éthanol pour être séchés (sèche cheveux) et enfin pesés. Les valeurs sont reportées dans le tableau (Tableaux 6, 7, 8, 9).

6.3 Expérimentations

La démarche expérimentale consiste à s'assurer du bon fonctionnement du bain électrolytique avant son utilisation sur nos échantillons, dans le but d'avoir un protocole reproductible et des résultats fiables. On a donc réalisé des essais successifs, partant d'exemples bibliographiques maitrisés et connus, pour y intégrer progressivement nos exigences expérimentales.

6.3.1 Préliminaires

Le montage de base a été testé avec une solution de nickelage ainsi qu'un bain électrolytique de cuivre éprouvé. Puis il a été testé avec le bain électrolytique d'argent (sans ajout de ZrO_2) afin de comparer nos résultats avec les bases bibliographiques. Le but était d'arriver à une bonne déposition de l'argent sur la tige de titane à la fin des essais préliminaires.

6.3.1.1 Electrodéposition d'un métal non précieux (Nickel, Ni) sur un cylindre de titane

Le but était de tester le dépôt de nickel sur l'un de nos échantillons en titane avec une solution utilisée régulièrement pour le nickelage (Figure 68).

Les résultats montrent un dépôt bien adhérent à la surface de notre échantillon (Figure 69).

Figure 68 Installation pour le nickelage

Figure 69 Dépôt de nickel sur le barreau de titane

6.3.1.2 Electrodéposition d'un métal précieux (Cuivre, Cu) sur un cylindre de titane

Sur le même principe expérimental, on a voulu ici intégrer un métal proche de l'argent (le cuivre). Le dépôt de cuivre est bien adhérent à l'échantillon (Figure 70).

Figure 70 Dépôt de cuivre sur le titane.

6.3.1.3 Electrodéposition d'argent Ag sur une lame de cuivre

Dans le but de tester des processus éprouvés, nous avons procédé au dépôt d'une couche d'argent sur une lame de cuivre (Figure 71).

La couche formée était brulée et peu adhérente traduisant une intensité trop importante lors du dépôt (Figure 72). Nous avons donc réduit l'intensité jusqu'à obtenir un dépôt satisfaisant (Figure 73).

Figure 71 Dépôt d'Ag sur Cu

Figure 72 Dépôt brulé d'argent sur la lame de cuivre

Figure 73 Dépôt non brulé d'argent sur la lame de cuivre

6.3.1.4 Electrodéposition d'une couche d'argent avec un flash de cuivre sur un cylindre de titane

Sachant que notre bain électrolytique dépose sur du cuivre et que le cuivre dépose sur le titane, nous avons pratiqué un flash de cuivre sur l'échantillon de titane pour ensuite faire un dépôt d'argent sur l'ensemble.

Le résultat obtenu est un dépôt adhérent et uniforme (Figure 74).

Figure 74 Dépôt d'argent sur un barreau de titane avec flash de cuivre

6.3.1.5 Electrodéposition d'une couche d'argent seule sur un cylindre de titane

Nous avons ensuite testé notre bain électrolytique d'argent directement sur nos barreaux de titane polis sans ajout de zircone.

Le dépôt est adhérent et uniforme (Figure 75).

Nous avons enfin déterminé le rendement de notre bain électrolytique. Pour cela, nous avons procédé à 3 dépôts sur 3 échantillons différents, nous avons ensuite divisé la masse réelle par la masse théorique d'argent déposée, et, pour finir nous avons fait la moyenne de ces 3 résultats. Ce rendement est donc de 97%. Il sera utilisé par la suite dans nos solutions saturées de zircone.

Figure 75 Dépôt argent seul sur le titane

6.3.2 Incorporation de la zircone

Une fois la bonne déposition d'argent sur le titane pur obtenue, ainsi qu'une bonne adhérence confirmée, et un rendement satisfaisant (97% en moyenne), il a été décidé d'incorporer la poudre de zircone à la solution.

Cette incorporation s'est faite en 4 solutions de concentration croissante : 5%, 10%, 15% et 20% (concentration poids).

Pour 100mL de solution, il a été incorporé 5g de ZrO_2 pour la solution à 5%, 10g de ZrO_2 pour la solution à 10%, 15g de ZrO_2 pour la solution à 15% et enfin 20g de ZrO_2 pour la solution à 20%.

Pour chacune des préparations, une série de manipulation a été effectuée, en faisant varier l'intensité à 0,02A, 0,05A, 0,1A et 0,2A.

Pour chaque valeur d'intensité, 4 dépôts ont été effectués à 600s, 1200s, 1800s et 2400s.

L'ensemble des résultats obtenus ont été consignés dans un tableau de valeur dédié à chacune des solutions. (Tableau 7, 8, 9, 10). Ces tableaux nous renseignent sur la masse initiale de l'échantillon, la masse théorique d'argent déposée au cours du dépôt, la masse finale de l'échantillon après l'ELD, le delta M, la masse de zircone co-déposée et calculée en pondérant la masse théorique d'argent déposée par le rendement, le rapport Ag/ZrO_2 et enfin le pourcentage de ZrO_2 en poids dans le dépôt.

Pour cette étude nous avons fait l'hypothèse que le rendement de la solution restait constant malgré l'ajout da la poudre de ZrO_2. Cette extrapolation ne peut pas interférer négativement dans l'interprétation de nos résultats, ni dans nos conclusions. En effet, le fait de rajouter du ZrO_2 dans le bain électrolytique peut avoir comme conséquence de réduire le rendement mais jamais de l'augmenter. Le but de ces recherches étant de créer un dépôt composite d'argent et de zircone avec le maximum de zircone dans le dépôt, la diminution du rendement ne ferait que potentialiser le pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt final car la masse théorique d'argent déposée serait alors pondérée par un rendement plus faible. On obtiendrait forcément ainsi une masse d'argent déposée plus faible que la masse obtenue en fonction de notre hypothèse de travail. In fine cette hypothèse pourra en partie être vérifiée par des analyses en coupe au MEB, en calculant dans une tranche donnée du dépôt le volume réel occupé par le ZrO_2.

L'objectif est d'observer la masse de zircone incorporée en fonction de la concentration de celle-ci dans la solution, du temps et de l'intensité.

Cette observation se fait par le calcul théorique à partir des valeurs obtenues à la pesée ainsi que par le passage au microscope optique et au microscope électronique à balayage de certains échantillons.

7. Résultats

7.1 Valeurs expérimentales

L'ensemble des valeurs obtenues à partir des manipulations on été consignées dans les tableaux suivant en fonction de la solution d'électrolyse utilisée pour le montage (les valeurs aberrantes apparaissent en grisées). Deux types de courbes ont été réalisés pour chaque tableau de valeur.

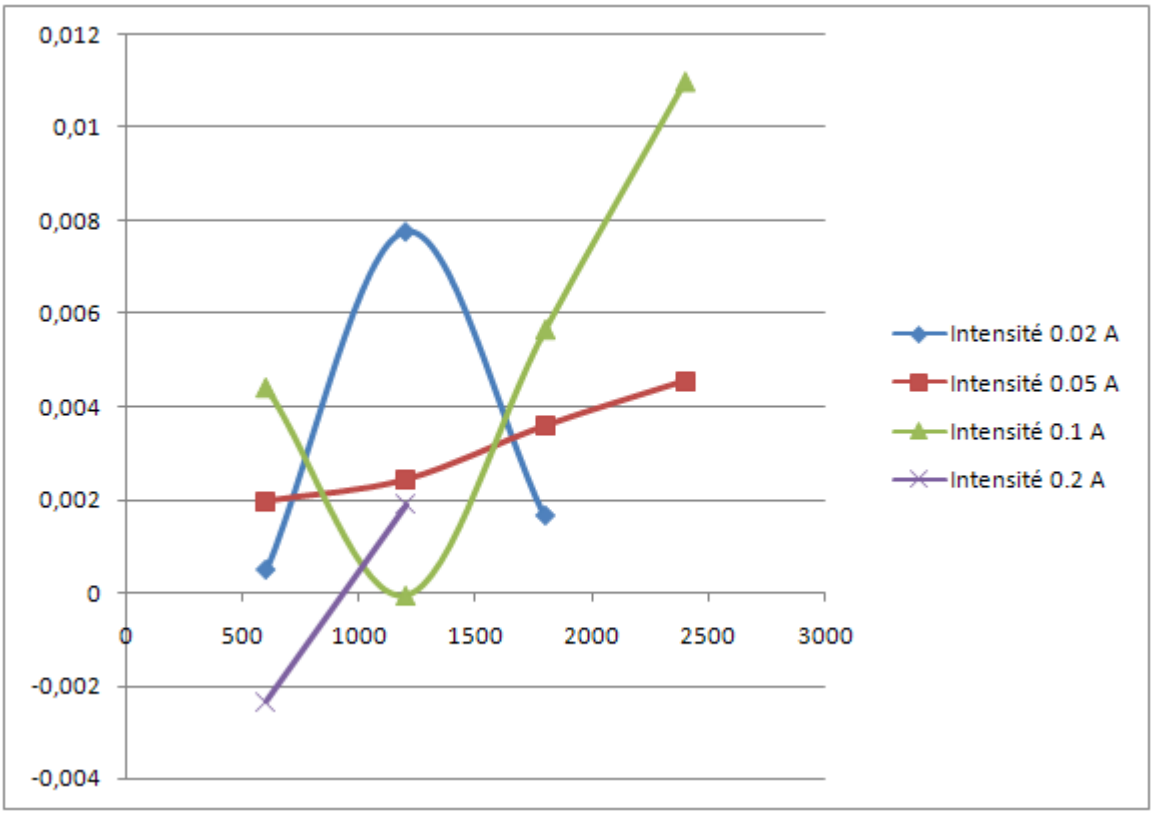
La première représente la quantité en masse de ZrO_2 incorporée en fonction des différentes intensités et du temps (déterminer l'incorporation continue de ZrO_2 au cours du temps) (Graphique 1, 3, 5, 7).

La deuxième représente le pourcentage en masse de ZrO_2 dans le poids total du dépôt en fonction des différentes intensités et du temps (optimisation de l'intégration de ZrO_2 dans le dépôt en fonction des différents paramètres) (Graphique 2, 4, 6, 8).

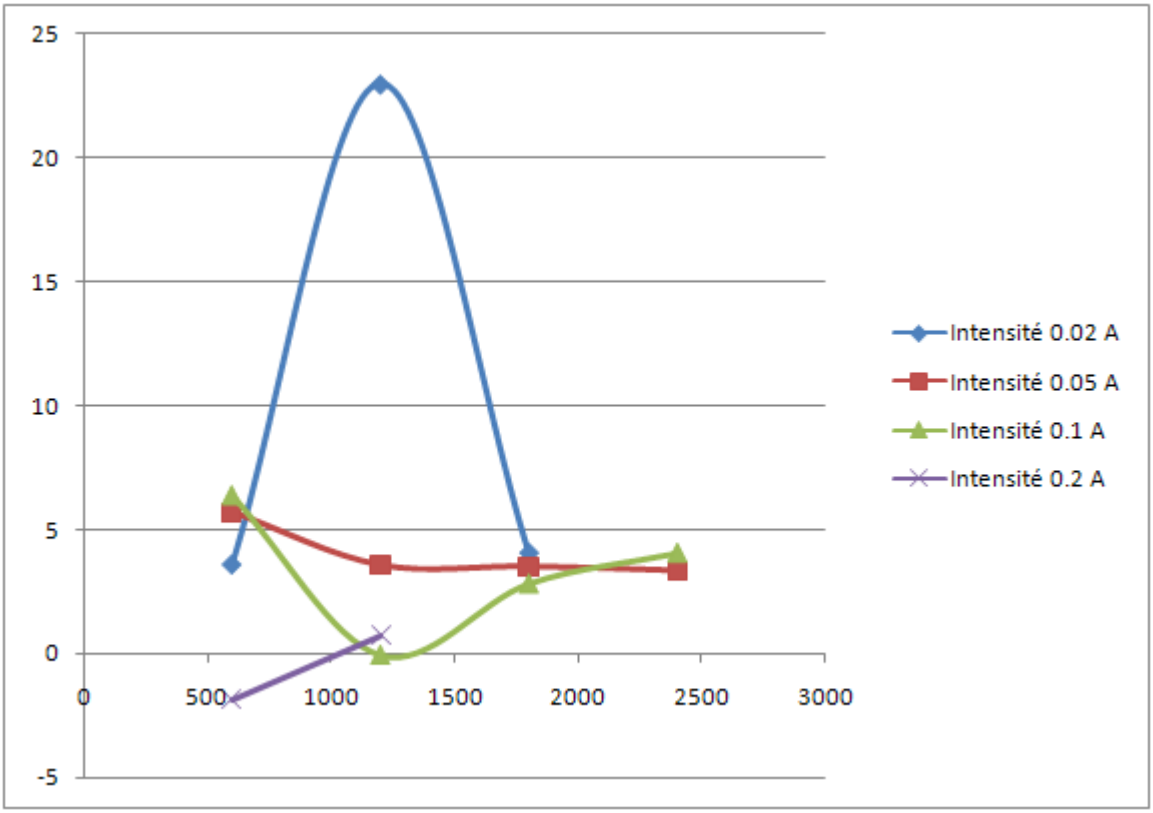
7.1.1 Solution à 5%

Tableau 7

		Dépôt Ag-ZrO_2							
I (A)	Temps (s)	Masse Ag théorique (g)	Rendement (%)	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	DeltaM (g)	Masse ZrO_2 (g)	Rapport ZrO_2/Ag*100	% ZrO_2 dans le dépôt
0,02	600	0,0134	97	12,5999	12,6134	0,0135	0,000484912	3,725767463	3,59194013
0,02	1200	0,0268	97	13,0927	13,1265	0,0338	0,007769824	29,84929408	22,9876445
0,02	1800	0,0403	97	12,0171	12,0578	0,0407	0,001654736	4,237993475	4,06568981
0,02	2400	0,0537	97	12,0687	12,0929	0,0242	-0,027860352	-53,5154894	-115,12542
0,05	600	0,0335	97	9,6919	9,7264	0,0345	0,00196228	6,030784518	5,68776752
0,05	1200	0,0671	97	12,2672	12,3347	0,0675	0,00242456	3,725767463	3,59194013
0,05	1800	0,1006	97	10,164	10,2652	0,1012	0,003586839	3,674544862	3,54430769
0,05	2400	0,1342	97	12,2052	12,3399	0,1347	0,004549119	3,495265758	3,37722284
0,1	600	0,0671	97	11,2632	11,3327	0,0695	0,00442456	6,799123536	6,36627278
0,1	1200	0,1342	97	11,7643	11,8944	0,1301	-5,08808E-05	-0,03909373	-0,039109
0,1	1800	0,2013	97	11,8264	12,0273	0,2009	0,005673679	2,906205844	2,82413079
0,1	2400	0,2684	97	12,2916	12,5629	0,2713	0,010998238	4,225187825	4,05390282
0,2	600	0,1342	97	13,4412	13,569	0,1278	-0,002350881	-1,80627347	-1,8394999
0,2	1200	0,2684	97	12,6823	12,9445	0,2622	0,001898238	0,729245292	0,72396581
0,2	1800	0,4025	97						
0,2	2400	0,5367	97						



Graphique 1 Masse de ZrO_2 dans le dépôt

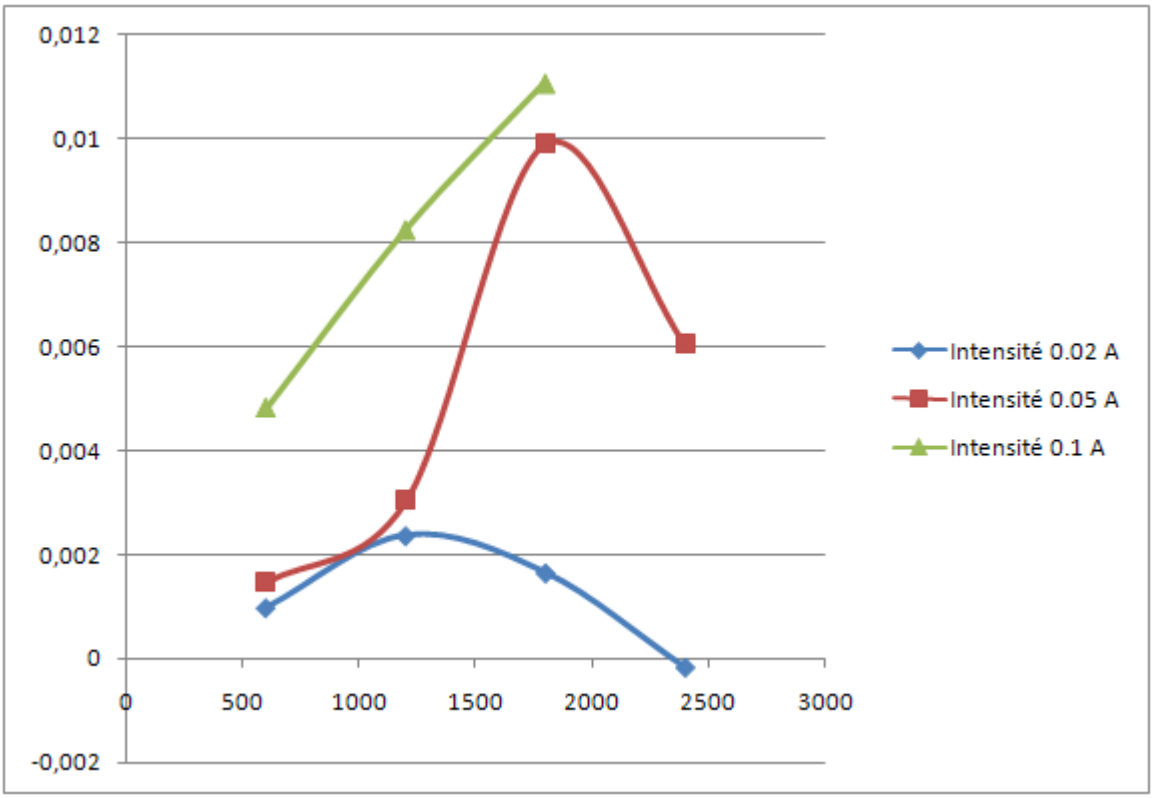


Graphique 2 Pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt

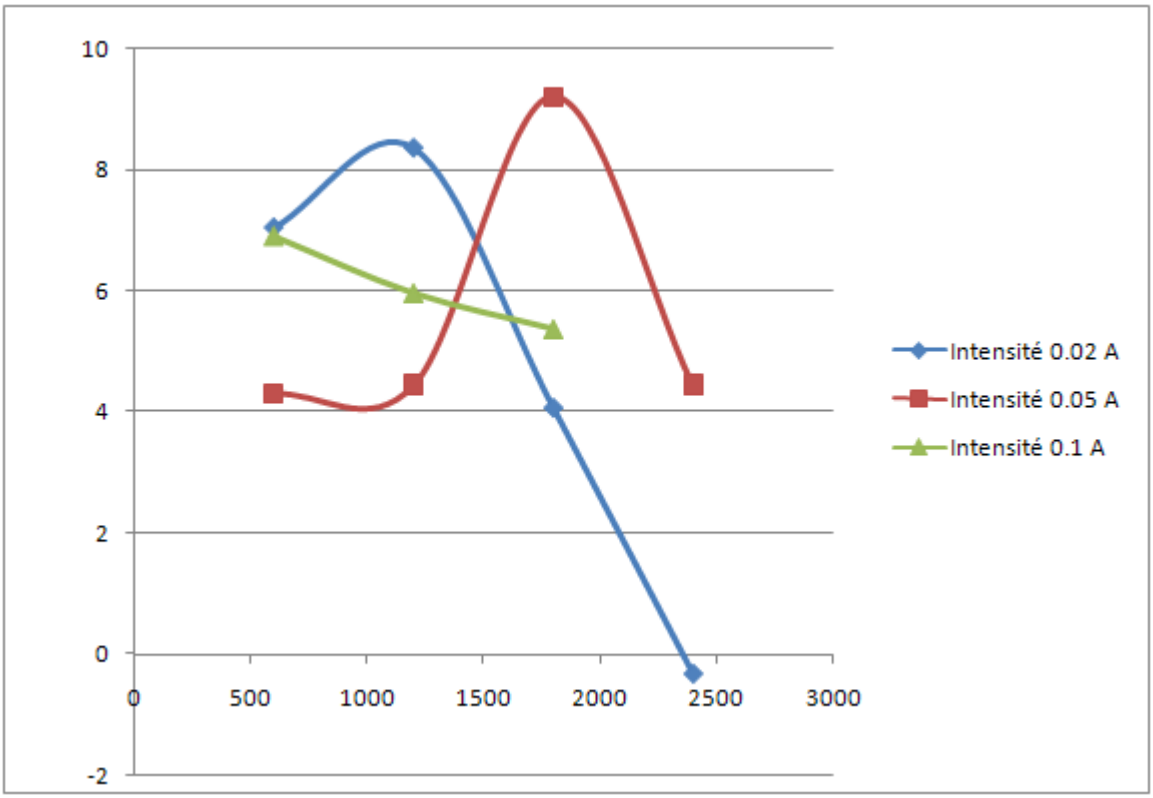
7.1.2 Solution à 10%

Tableau 8

		Dépôt Ag-ZrO_2							
I (A)	Temps (s)	Masse Ag théorique(g)	Rendement (%)	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	DeltaM (g)	Masse ZrO_2 (g)	Rapport ZrO_2/Ag*100	% ZrO_2 dans le dépôt
0,02	600	0,0134	97	9,4173	9,4313	0,014	0,000984912	7,567462554	7,03508512
0,02	1200	0,0268	97	11,913	11,9414	0,0284	0,002369824	9,104140591	8,34445012
0,02	1800	0,0403	97	10,1675	10,2082	0,0407	0,001654736	4,237993475	4,06568981
0,02	2400	0,0537	97	12,263	12,3149	0,0519	-0,000160352	-0,30801238	-0,308964
0,05	600	0,0335	97	13,3789	13,4129	0,034	0,00146228	4,494106481	4,30082292
0,05	1200	0,0671	97	12,6854	12,7535	0,0681	0,00302456	4,647774285	4,44135035
0,05	1800	0,1006	97	11,2584	11,3659	0,1075	0,009886839	10,12859262	9,19705989
0,05	2400	0,1342	97	13,0888	13,225	0,1362	0,006049119	4,647774285	4,44135035
0,1	600	0,0671	97	9,0079	9,0778	0,0699	0,00482456	7,413794751	6,90208811
0,1	1200	0,1342	97	12,5965	12,7349	0,1384	0,008249119	6,338120125	5,96034622
0,1	1800	0,2013	97	11,4048	11,6111	0,2063	0,011073679	5,672226309	5,36775509
0,1	2400	0,2684	97	12,5971	12,608	0,0109	-0,249401762	-95,8125524	-2288,0896
0,2	600	0,1342	97	8,711	8,7144	0,0034	-0,126750881	-97,3876473	-3727,9671
0,2	1200	0,2684	97	12,0804	12,1348	0,0544	-0,205901762	-79,1011787	-378,49589
0,2	1800	0,4025	97						
0,2	2400	0,5367	97						



Graphique 3 Masse de ZrO_2 dans le dépôt

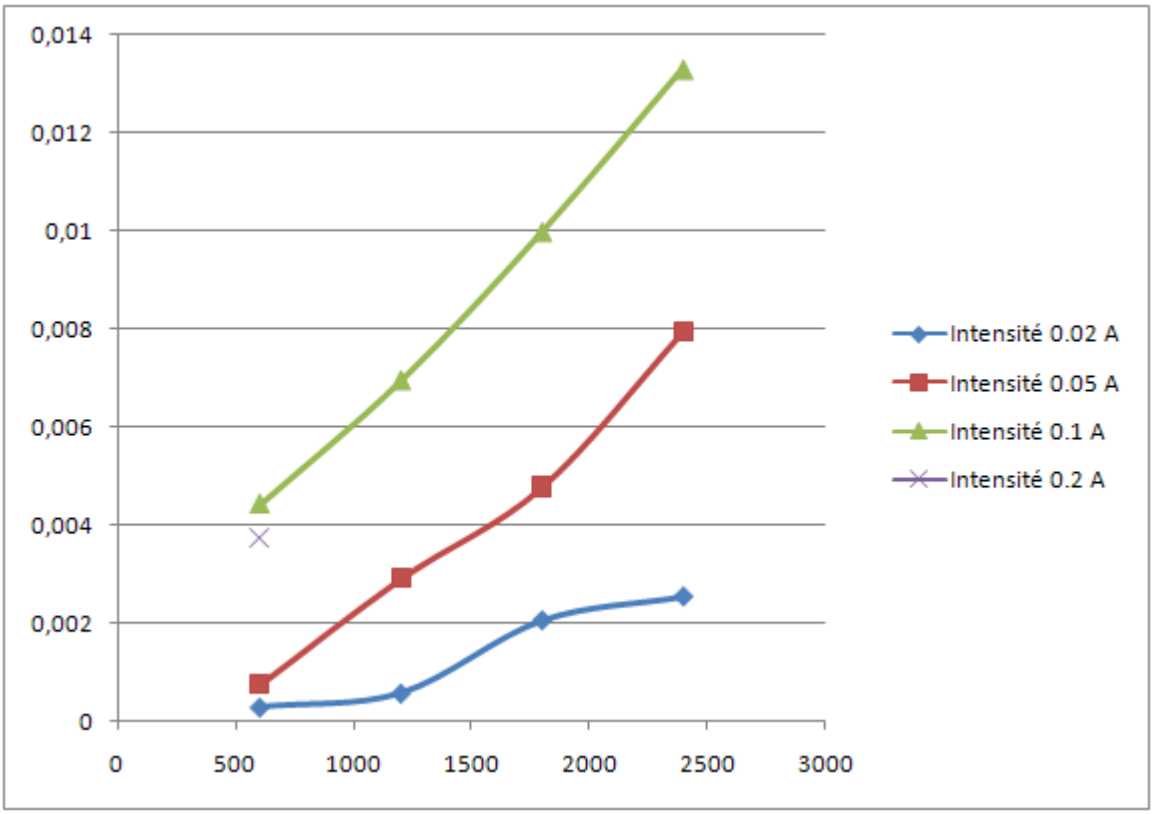


Graphique 4 Pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt

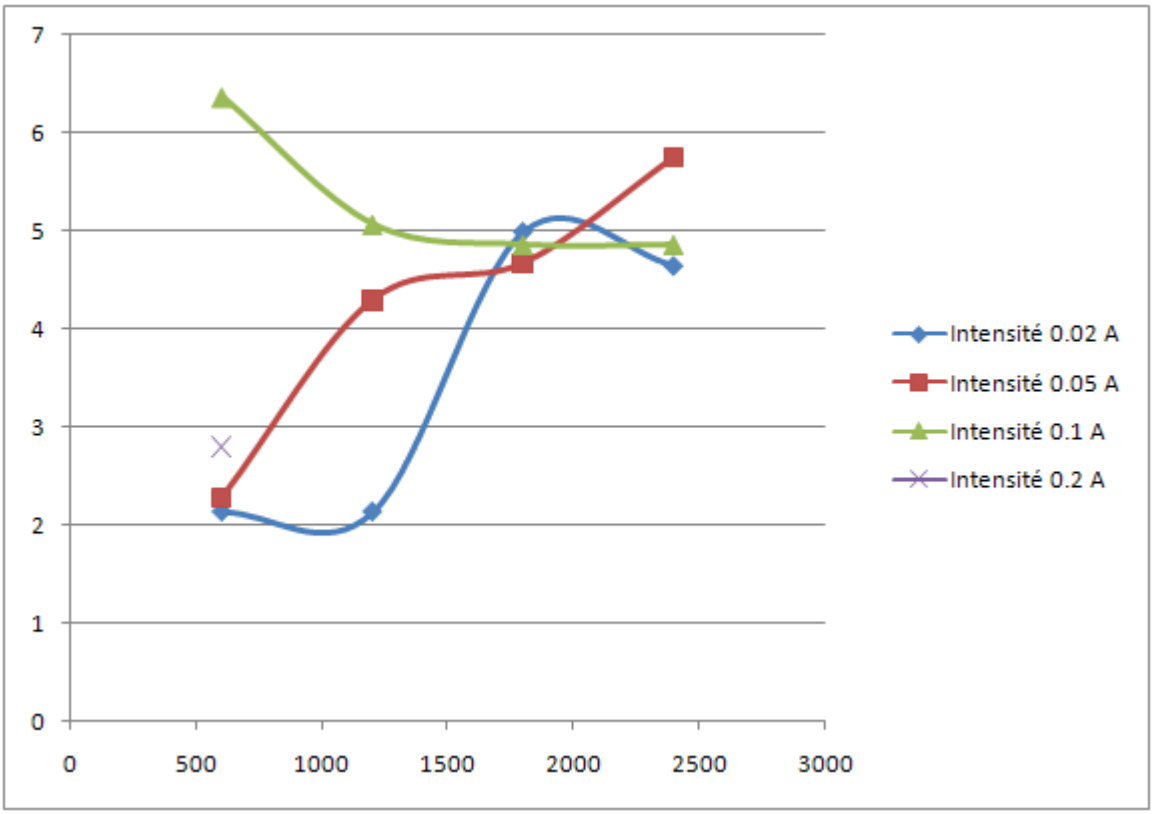
7.1.3 Solution à 15%

Tableau 9

		Dépôt Ag-ZrO_2							
I (A)	Temps (s)	Masse Ag théorique (g)	Rendement (%)	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	DeltaM (g)	Masse ZrO_2 (g)	Rapport ZrO_2/Ag*100	% ZrO_2 dans le dépôt
0,02	600	0,0134	97	9,6835	9,6968	0,0133	0,000284912	2,189089427	2,14219487
0,02	1200	0,0268	97	10,5412	10,5678	0,0266	0,000569824	2,189089427	2,14219487
0,02	1800	0,0403	97	10,4669	10,508	0,0411	0,002054736	5,2624455	4,99935706
0,02	2400	0,0537	97	10,4777	10,5323	0,0546	0,002539648	4,878275991	4,65136936
0,05	600	0,0335	97	9,3902	9,4235	0,0333	0,00076228	2,34275723	2,28912851
0,05	1200	0,0671	97	10,9395	11,0075	0,068	0,00292456	4,494106481	4,30082292
0,05	1800	0,1006	97	9,7364	9,8388	0,1024	0,004786839	4,903887291	4,67464783
0,05	2400	0,1342	97	10,4695	10,6076	0,1381	0,007949119	6,10761842	5,75606023
0,1	600	0,0671	97	12,0109	12,0804	0,0695	0,00442456	6,799123536	6,36627278
0,1	1200	0,1342	97	9,9552	10,0923	0,1371	0,006949119	5,339279402	5,06865002
0,1	1800	0,2013	97	10,4863	10,6915	0,2052	0,009973679	5,108777696	4,86046723
0,1	2400	0,2684	97	11,4235	11,6971	0,2736	0,013298238	5,108777696	4,86046723
0,2	600	0,1342	97	10,8731	11,007	0,1339	0,003749119	2,880594543	2,79993963
0,2	1200	0,2684	97	10,4189	10,5967	0,1778	-0,082501762	-31,6946613	-46,401441
0,2	1800	0,4025	97	9,9909	10,183	0,1921	-0,198352642	-50,8006915	-103,25489
0,2	2400	0,5367	97	11,7513	11,9925	0,2412	-0,279403523	-53,6691572	-115,83894



Graphique 5 Masse de ZrO_2 dans le dépôt

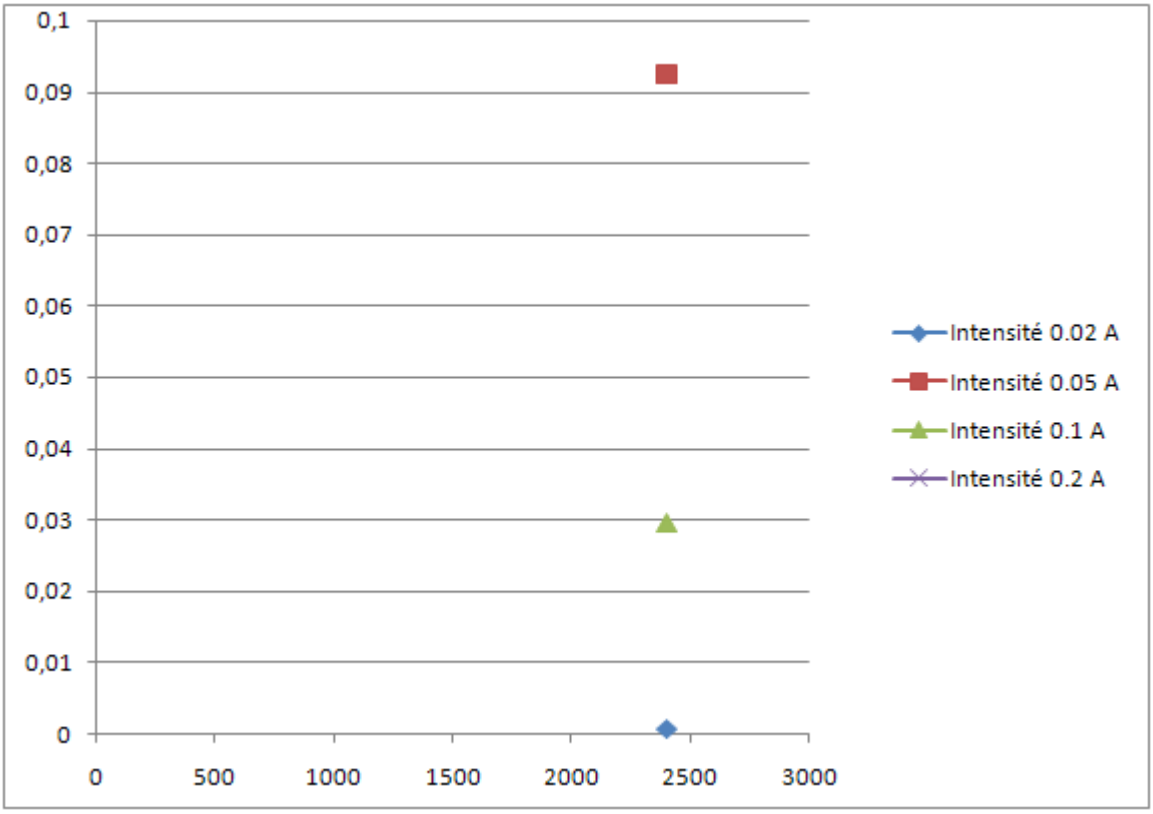


Graphique 6 Pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt

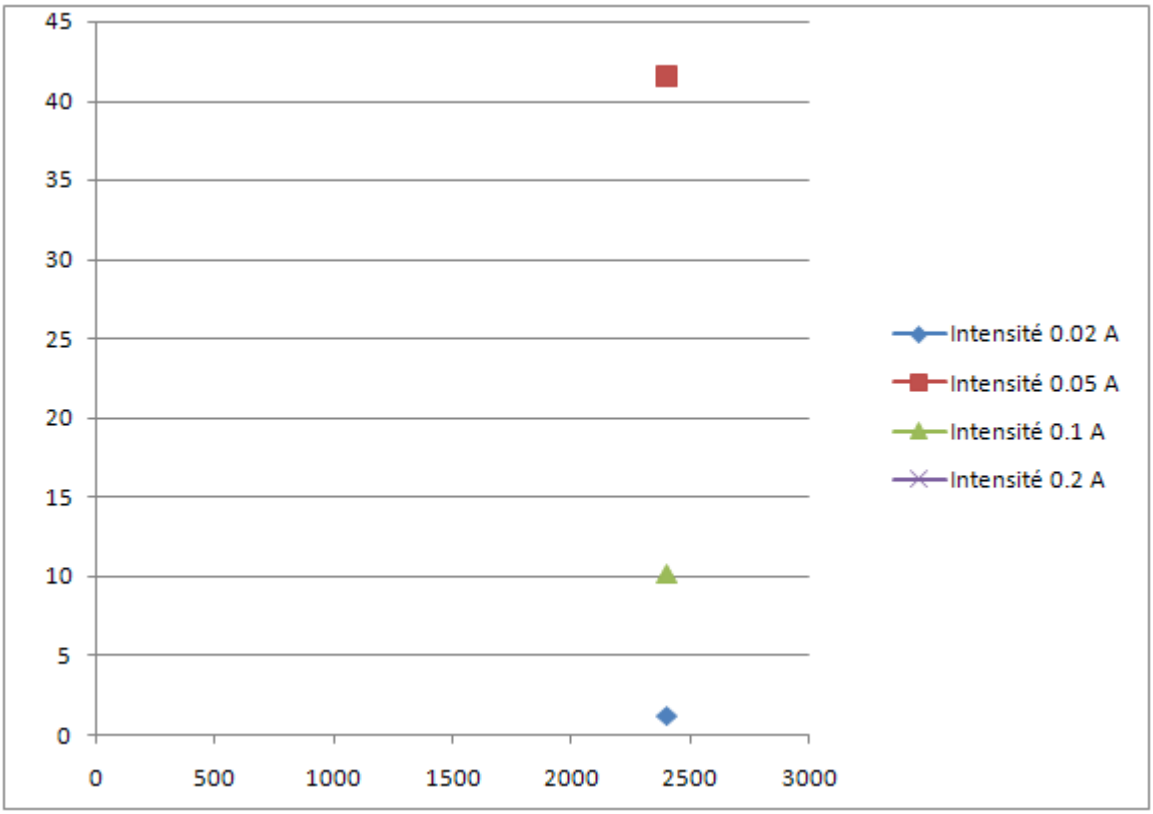
7.1.4 Solution à 20%

Tableau 10

		Dépôt Ag-ZrO_2							
I (A)	Temps (s)	Masse Ag théorique (g)	Rendement (%)	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	DeltaM (g)	Masse ZrO_2 (g)	Rapport ZrO_2/Ag*100	% ZrO_2 dans le dépôt
0,02	600	0,0134	97						
0,02	1200	0,0268	97						
0,02	1800	0,0403	97						
0,02	2400	0,0537	97	10,4344	10,4871	0,0527	0,000639648	1,228665654	1,21375269
0,05	600	0,0335	97						
0,05	1200	0,0671	97						
0,05	1800	0,1006	97						
0,05	2400	0,1342	97	9,9022	10,1249	0,2227	0,092549119	71,10909936	41,5577545
0,1	600	0,0671	97						
0,1	1200	0,1342	97						
0,1	1800	0,2013	97						
0,1	2400	0,2684	97	5,7278	6,0176	0,2898	0,029498238	11,33232374	10,1788262
0,2	600	0,1342	97						
0,2	1200	0,2684	97						
0,2	1800	0,4025	97						
0,2	2400	0,5367	97						



Graphique 7 Masse de ZrO_2 dans le dépôt



Graphique 8 Pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt

7.2 Interprétation des résultats

Dans un premier temps nous voulions confirmer l'incorporation de particules de zircone dans le dépôt d'argent pour les différentes concentrations en zircone (5g/L, 10g/L, 15g/L et 20g/L). Des la solution à 5% (Tableau 6), on constate une intégration de particule de zircone de 0,02A jusqu'à 0,1A. Les mêmes résultats sont observés pour les autres solutions. On peut également noter la présence de deux résultats aberrants sur la solution à 5% (0,1A, 1200s et 0,02A, 2400s) ainsi que sur la solution à 10% (0,02A, 2400s et 0,1A, 2400s) probablement dus à des erreurs de manipulation. A une intensité de 0.2A, les dépôts étaient non adhérents et se désagrégeaient dès la sortie du bain électrolytique, malgré une densité de courant maximale théorique non atteinte. L'addition de particules de zircones doit avoir pour effet de diminuer la densité de courant maximale applicable. Il serait intéressant de vérifier cela dans des études ultérieures.

Dans un second temps, nous voulions vérifier la linéarité de l'intégration des particules dans notre dépôt, en d'autres termes voir s'il y a une relation de proportionnalité entre le temps et la quantité de particules de zircone co-déposées. On voulait connaitre l'influence du temps sur l'incorporation des particules pour chaque tranche d'intensité et pour chaque solution. Pour des intensités de 0,05A et 0,1A et quelque soit la concentration en zircone dans la solution, nous avons observé une linéarité dans l'intégration des particules (Graphiques 1,

3, 5). Cela sous-entend que plus le temps de déposition est important et plus le nombre de particules dans le dépôt augmente. Le même phénomène est observable pour une intensité à 0,02A, à condition de retirer les valeurs aberrantes. Une relation exponentielle est observée pour la solution à 15% avec une intensité de 0.05A (Graphique 6). Si on a une relation proportionnelle entre le temps et l'incorporation des particules de zircone dans le dépôt, on doit observer un plateau sur les courbes représentants le pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt. Dans le cas présent, la courbe continue de croitre, ce qui traduit une relation exponentielle entre le temps de dépôt et la co-déposition de particules de zircone.

Une fois la linéarité observée, nous avons voulu observer l'évolution du rendement de zircone, c'est-à-dire le pourcentage en masse de zircone incorporé dans le dépôt en fonction du temps pour chaque tranche d'intensité ainsi que pour chaque solution. Nous somme partis de l'hypothèse que le rendement du dépôt d'argent de la solution mère restait constant. Ceci s'explique par le fait que l'adjonction de particules de zircone ne pourra que diminuer le rendement de la solution mère et donc augmenter le pourcentage de zircone dans le dépôt. Au maximum, ce rendement resterait inchangé mais en aucun cas augmenté. La concentration de ZrO_2 dans nos solutions est également considérée comme une constante. Ainsi, d'après nos observations, le pourcentage calculé de la masse de zircone dans le dépôt ne continue à augmenter au court du temps que pour une intensité de 0,05A dans une solution à 15% de zircone (Graphique 6). La même observation peut être faite pour une solution à 5% de zircone et une intensité de 0,1A (Graphique 1). Cela traduit pour ces deux exemples, une augmentation exponentielle de l'intégration des particules de zircones au cours du temps.

Au vu des résultats partiels de la solution à 20%, une intensité de 0,05A semble la plus appropriée. En effet, avec cette intensité, on obtient un pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt de plus de 41,5%. Ramené au volume qu'occupe ZrO_2 dans le dépôt, sachant que la masse volumique de celui-ci est de 6,07g/cm^{-3} et que celle de l'argent est de 10,5g/cm^{-3}, on obtient 55,15% du volume du dépôt occupé par le ZrO_2. Cependant, ce dépôt ne possède pas une bonne adhérence à son substrat. En outre, le pourcentage moyen de ZrO_2 incorporé dans les dépôts des différentes séries (5%, 10%, 15%) est meilleur pour la série à 10%. La série à 20% pourra être complétée pour vérifier les premiers résultats obtenus.

7.3 Observations

7.3.1 Microscopie électronique à balayage (Figures 76 à 87)

7.3.1.1 Observations des surfaces

Les observations ont été réalisées en mode SE (électrons secondaires) lorsque l'objectif était d'obtenir des renseignements sur le relief des échantillons (contraste topographique de l'échantillon), et en mode BSE lorsque nous souhaitions voir d'éventuelles impuretés (contraste chimique de l'échantillon). Des analyses EDX ou EDS (électrons rétrodiffusés) ont également été pratiquées ce qui nous a permis d'identifier la composition chimique de la surface de nos échantillons.

Sur les Figures 76, 77, 78, 79, 80, on peut constater un état de surface homogène et constant, indépendant des différents flashs pratiqués (Nickel et Cuivre). L'état de surface de la Figure 80 est sensiblement le même que celui présent sur les Figures 76 et 78. Il n'est donc pas nécessaire de pratiquer un flash pour obtenir un dépôt d'argent de bonne qualité sur le titane. La Figure 77 montre les stries laissées par le polissage, cela traduit une excellente intimité entre le dépôt et son substrat. Malgré le nettoyage et le rinçage, il persiste parfois des impuretés à la surface des échantillons (Figure 81).

A travers la Figure 82, on peut visualiser l'arrête du barreau de titane lors d'un dépôt Ag/ZrO_2 et noter l'homogénéité du dépôt dans ce secteur (ce qui est de bon augure pour le recouvrement du filetage des implants dentaires) et ceci même à fort grossissement (Figure 83).

Lorsque la durée de dépôt d'Ag/ZrO_2 est importante, des agglomérats pédiculés anarchiques se forment (Figures 84, 85, 86). On verra dans les images en coupe, que ces amas englobent des particules de ZrO_2, mais l'on obtient alors avec un dépôt non homogène. Ce problème est probablement dû à la taille des particules qui est de l'ordre du µm.

A partir d'un grossissement de 2000x, on peut commencer à objectiver les cristaux de ZrO_2 en surface (Figure 86). Ceux-ci sont enchâssés dans le dépôt (Figure 87). Leur présence est confirmée par les analyses EDS (Figures 88, 89).

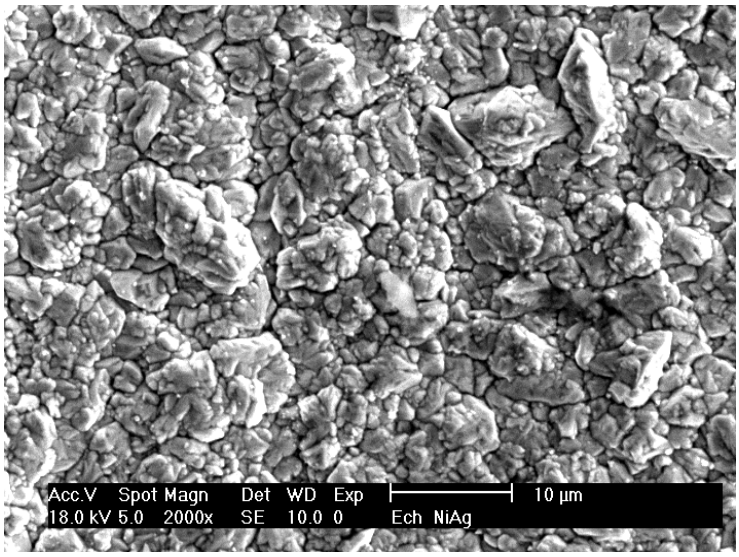


Figure 76 Dépôt d'Argent sur flash de Nickel, 2000x

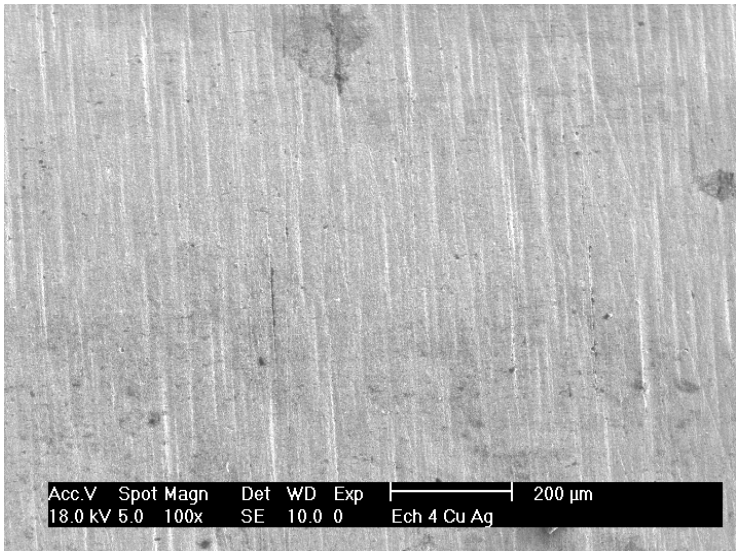


Figure 77 Dépôt d'Argent sur flash de Cuivre, 100x

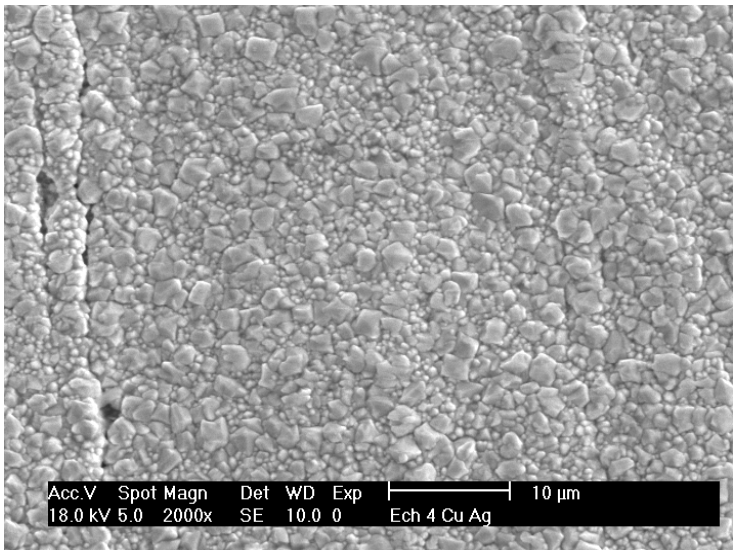


Figure 78 Dépôt d'Argent sur flash de Cuivre, 2000x

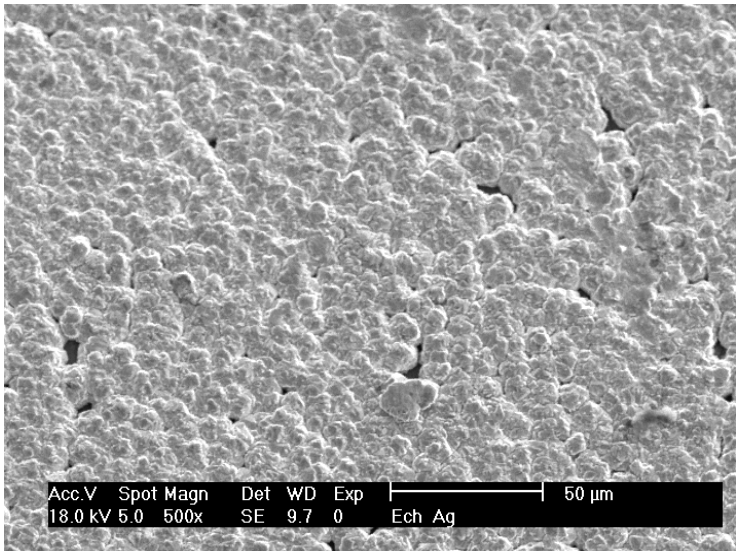


Figure 79 Dépôt d'Argent seul, 500x

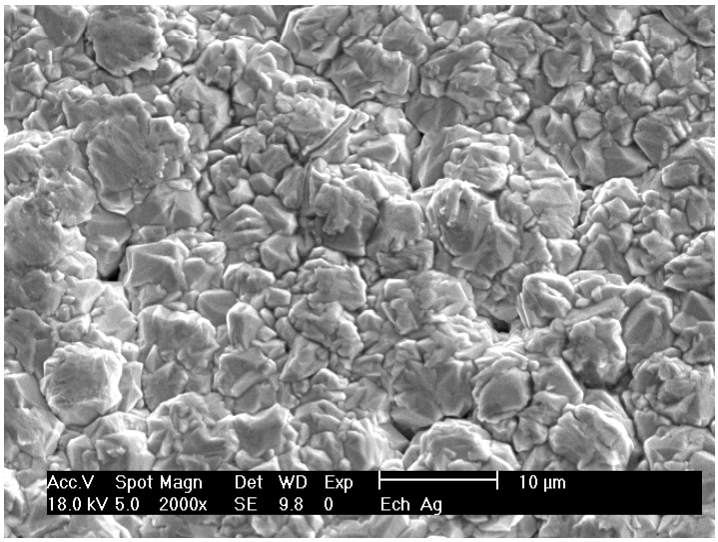


Figure 80 Dépôt d'Argent seul, 2000x

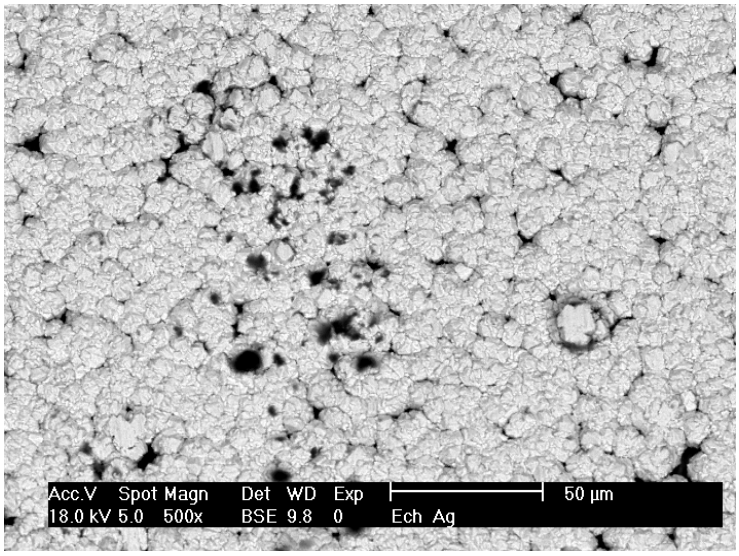


Figure 81 Dépôt d'Argent seul, 500x, Mode BSE, présence d'impuretés en noir

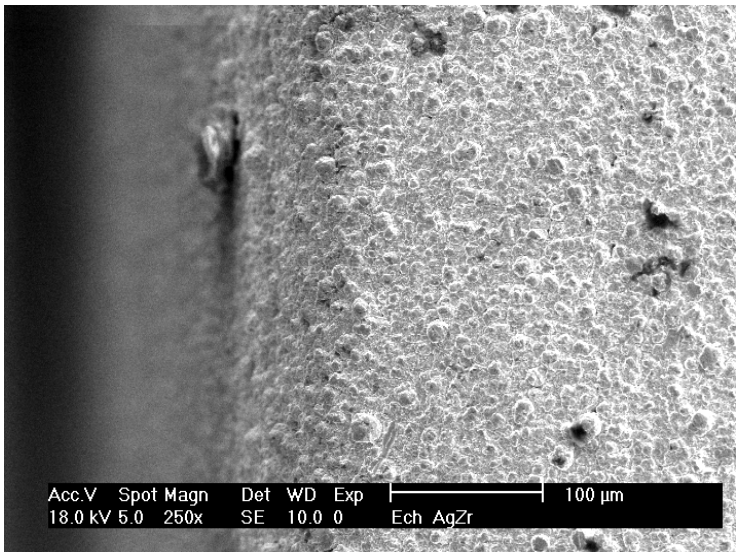


Figure 82 Dépôt à partir de la solution d'Argent/Zircone avec une électrodéposition rapide, 250x

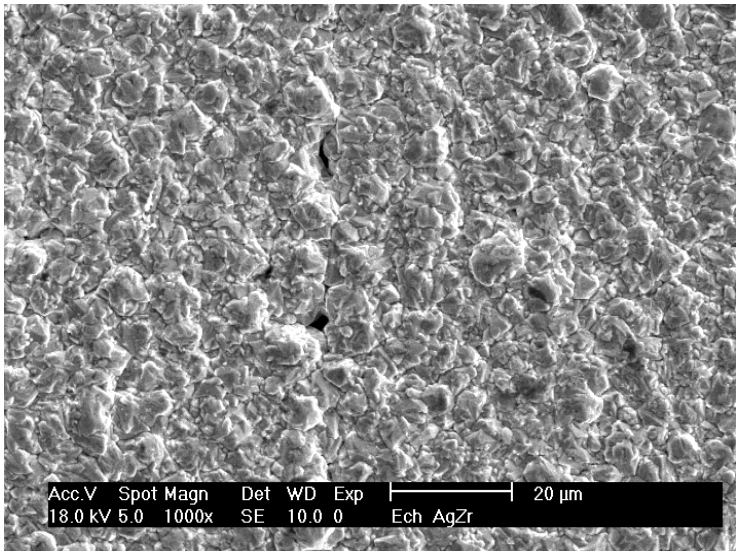


Figure 83 Dépôt d'Argent/Zircone avec une électrodéposition rapide, 1000x

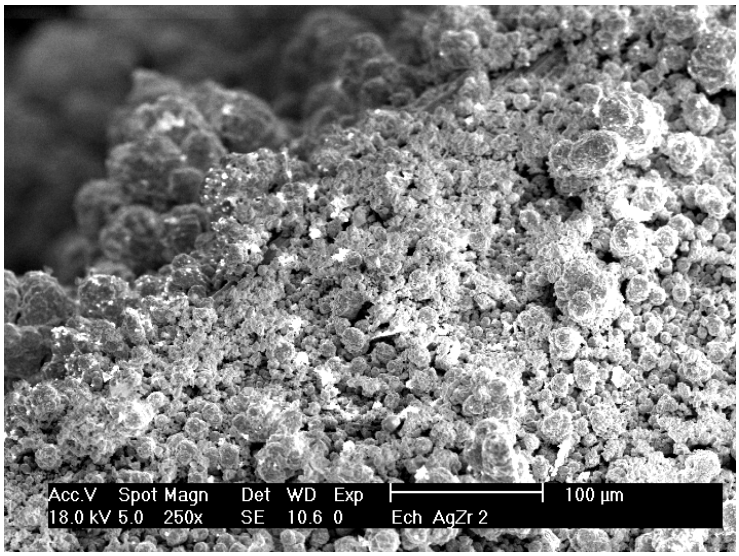


Figure 84 Dépôt d'Argent/Zircone avec une électrodéposition longue, 250x, on peut déjà observer à ce grossissement les agglomérats d'Ag/Zr anarchiques

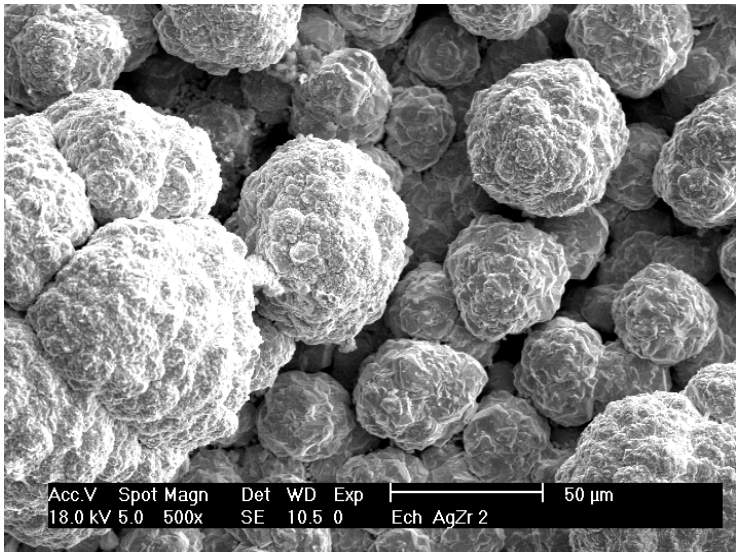


Figure 85 Dépôt d'Argent/Zircone, avec une électrodéposition longue, 500x, Visualisation plus précise des agglomérats, leurs tailles varient de 15µm à 100µm

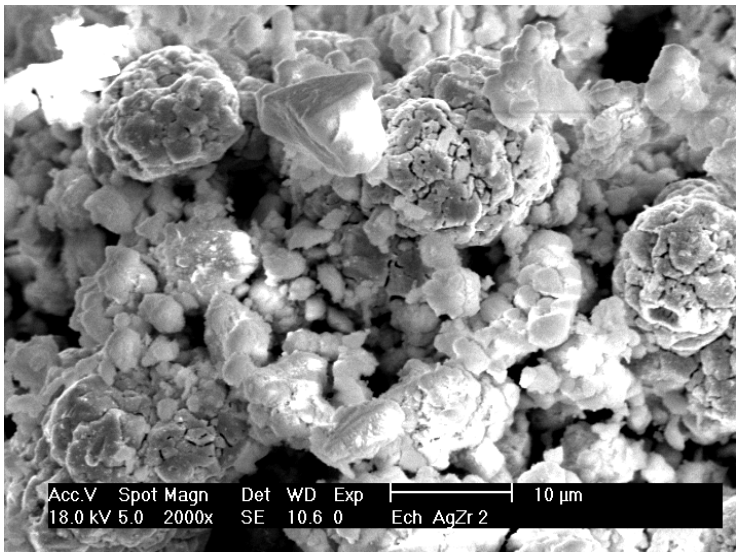


Figure 86 Dépôt d'Argent/Zircone, avec une électrodéposition longue, 2000x, on peut observer les cristaux de zircones enchâssés avec le dépôt d'argent

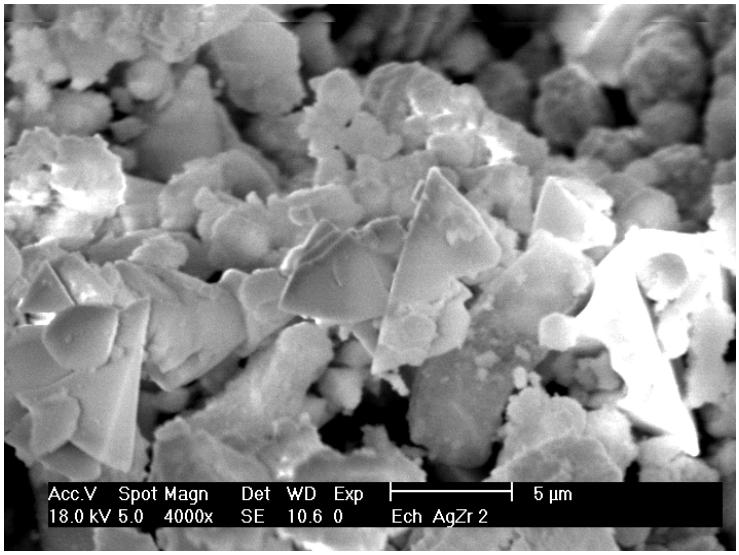


Figure 87 Dépôt d'Argent/Zircone, avec une électrodéposition longue, 4000x, vision directe de l'enchevêtrement des cristaux de zircone avec la couche d'argent

7.3.1.2 Analyses EDS : spectroscopie par dispersion d'énergie (Figures 88, 89)

Les analyses effectuées ont permis de mettre en évidence la présence de particules de zircone à la surface des dépôts.

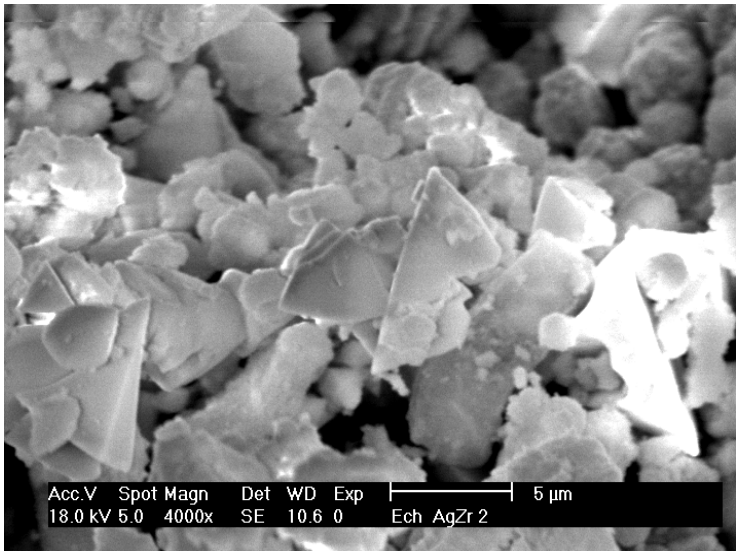
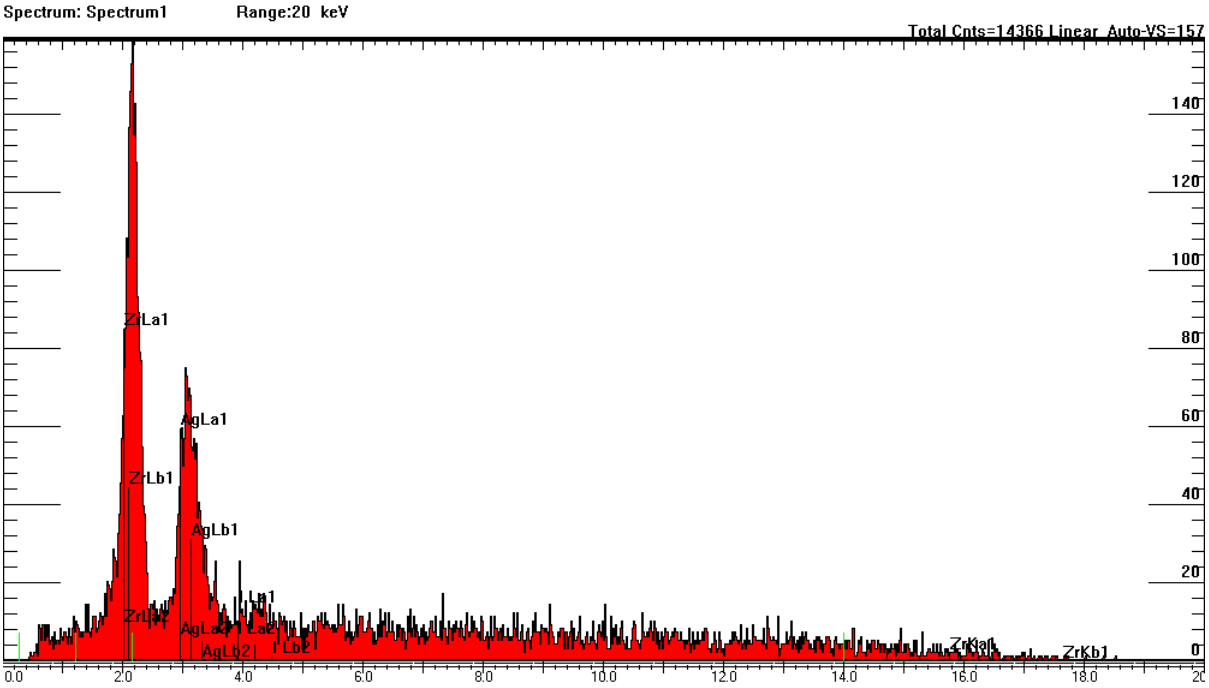


Figure 88 Couche composite d'Ag/Zr obtenue par électrodéposition longue



Graphique 2 Examen EDS sur l'image de MEB de la Figure 88, on observe ici une présence 2,5x plus important de Zircone que d'Argent

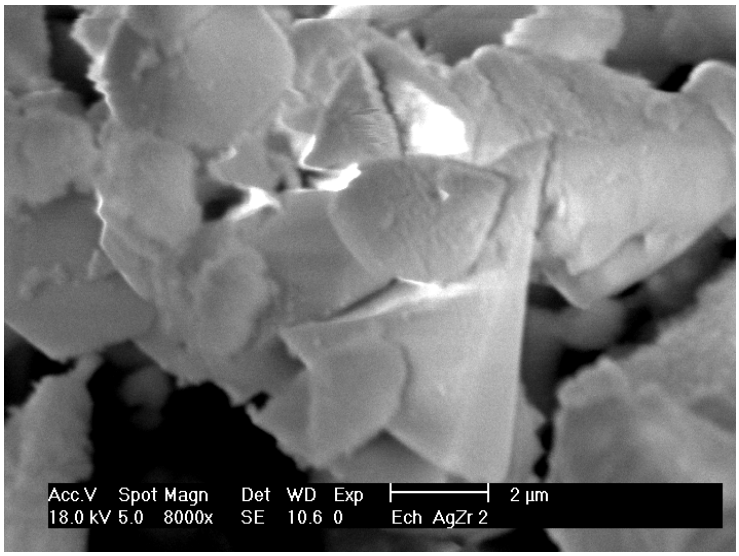
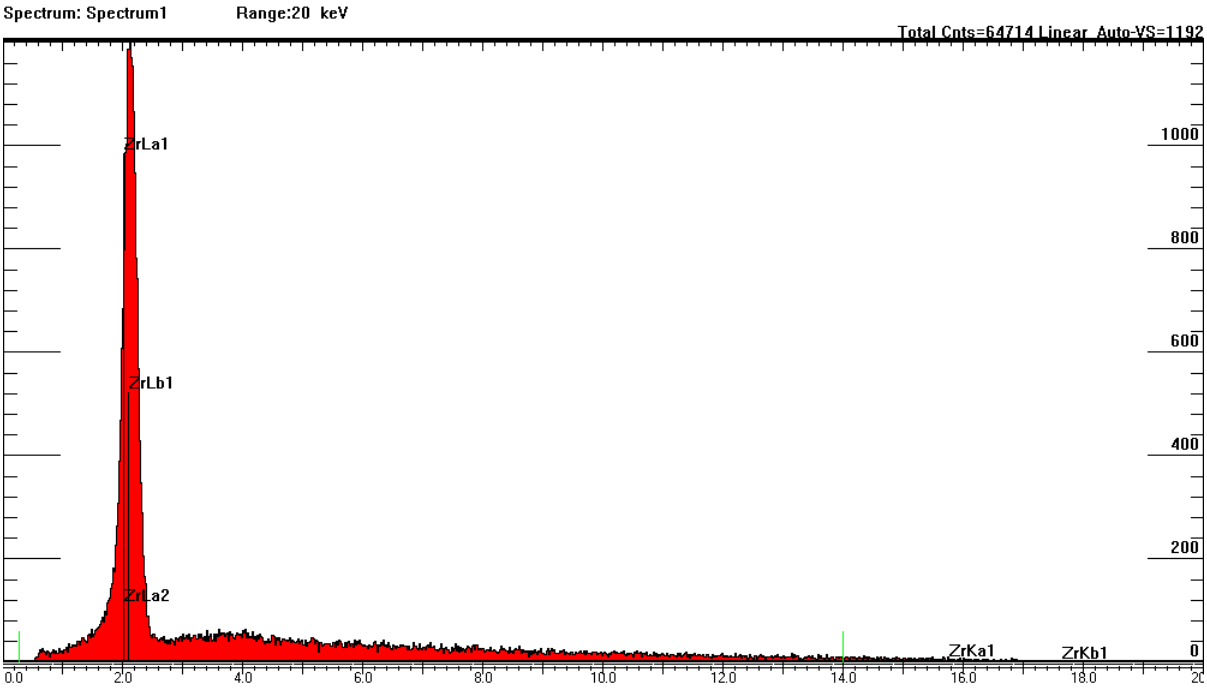


Figure 89 Couche composite d'Ag/Zr obtenue par électrodéposition longue, image avec un très fort grossissement, 8000x le but ici était de bien objectiver les cristaux de zircone



Graphique 3 Examen EDS sur l'image de MEB de la Figure 89, mise en évidence des cristaux de zircone

7.3.1.3 Observations en coupe

En raison des contraintes subies durant la préparation des échantillons pour l'observation en coupe, des décollements de dépôt ont été observés. Un nickelage avant la découpe et le polissage pourrait remédier à ce problème.

L'observation en coupe des échantillons au MEB a permis de mettre en évidence une homogénéité et une épaisseur régulière pour les dépôts avec une solution d'argent seul (Figures 90, 91).

On obtient un dépôt anarchique, désordonné et globuleux avec les solutions intégrant de la zircone (Figures 92, 93). On peut observer l'un de ces agglomérats pédiculés (Figure 92), ainsi qu'à plus fort grossissement la présence de cristaux de zircone en son sein (Figure 93).

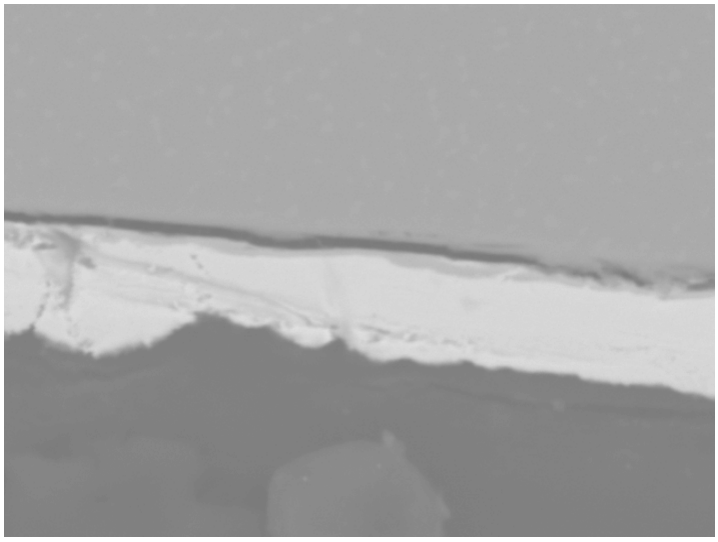


Figure 90 Coupe dépôt d'Argent seul, on peut constater l'épaisseur homogène d'environ 10µm

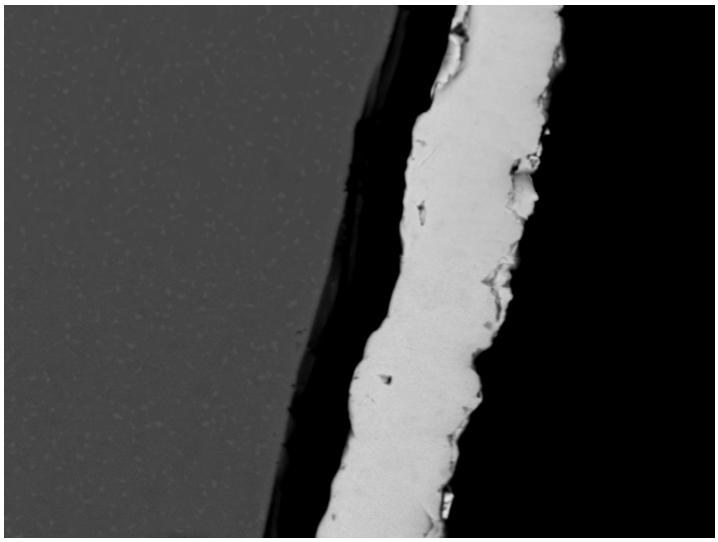


Figure 91 Coupe dépôt d'Argent seul sur un autre secteur, on peut également constater l'épaisseur homogène d'environ 10µm

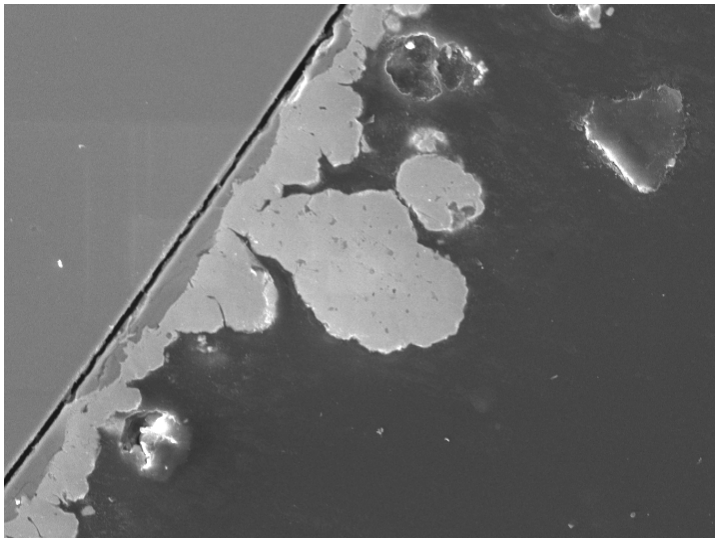


Figure 92 Coupe d'Argent/Zircone faible grossissement

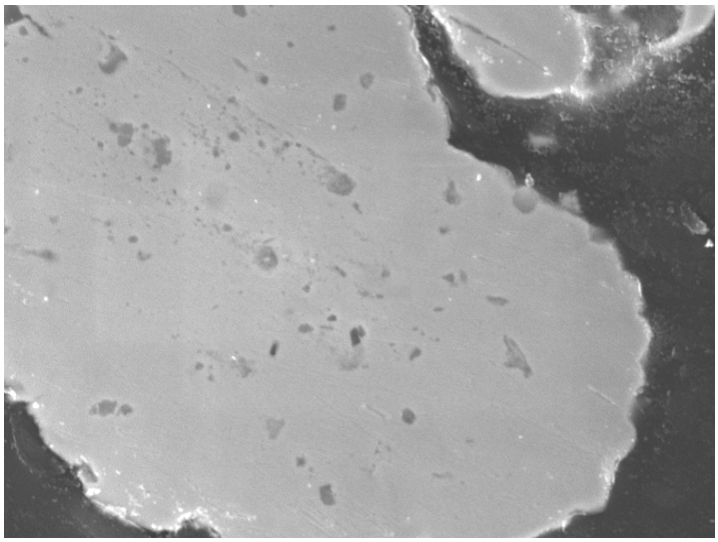


Figure 93 Coupe d'Argent/Zircone gros grossissement

8. Interprétation

L'ensemble des manipulations a permis de mettre en évidence les protocoles et les valeurs d'intensité, de temps et de concentration de zircone les plus favorables au dépôt.

Les intensités élevées au delà de 0,1 Ampères sont à proscrire car on n'obtient alors que des dépôts peu adhérents à cause d'une vitesse de dépôt trop élevée. Sur des temps de manipulations allant jusqu'à 40 minutes, les intensités les plus appropriées sont comprises entre 0,05 et 0,1 Ampères soit une densité de courant d'environ 0.02A/cm^2 (nos échantillons rentraient dans la solution d'environ 3,5cm^2).

L'étude des graphiques issus des tableaux de valeurs obtenus expérimentalement fait ressortir que plus la solution est concentrée en zircone, plus la quantité de ZrO_2 présente dans le dépôt sera grande. Parallèlement, la qualité du dépôt décroit et l'adhérence obtenue devient plus faible.

Sur l'ensemble des manipulations, la masse d'argent déposée reste très supérieure à la masse de zircone. En effet la part de zircone dans le dépôt est, dans le meilleur des cas, de l'ordre de 6,3% pour la solution à 15%. Pour la solution à 20% on obtient (avec une intensité de 0,05A) un rapport d'un peu plus de 41,5%. Ramené au volume occupé dans le dépôt par le ZrO_2 pour ce même exemple, on obtient un rapport d'un peu plus de 55,1%. Cependant le dépôt n'est pas très adhérent et s'effrite.

9. Discussion et perspectives

Toutes ces expérimentations font parties de l'étude préliminaire. Partant de bases bibliographiques s'approchant du sujet, nous nous sommes appuyés sur des expériences connues et nous y avons introduit progressivement nos exigences expérimentales afin de développer une méthode d'ELD fonctionnelle pour créer notre surface composite d'argent et d'oxyde de zirconium.

Les résultats obtenus sont très motivants, et, à travers leurs interprétations, ce sont de nouvelles voies d'optimisations de nos dépôts qui ont été mis en exergues.

9.1 Voies d'améliorations du dépôt

9.1.1 Traitement de surface des échantillons avant l'ELD

En effet, pour améliorer l'adhésion du dépôt, il peut intéressant de traiter la surface des échantillons. Un mordançage à l'acide fluorhydrique de quelques secondes, le nettoyage aux ultrasons dans un bain d'alcool pour mieux le dégraisser et enlever les impuretés de surfaces contreproductives, sont des possibilités à envisager.

9.1.2 Paramètres liés aux bains électrolytiques

Nous ignorons quel est le rendement réel d'argent dans la solution quand la zircone est incorporée. Il serait intéressant d'étudier l'incidence de la viscosité sur le dépôt d'argent. Même si, comme nous l'avons vu plus haut, le rajout de ZrO_2 dans la solution ne pourrait que diminuer le rendement d'argent et donc, à masse égale de dépôt, augmenter le pourcentage de ZrO_2.

Le vieillissement du bain de co-déposition semble influencer seulement certains systèmes métal-particules [148, 149], dans notre cas il serait à préciser par une étude ultérieure.

Aux bains standards d'ELD, des brillanteurs ou des agents mouillants sont souvent ajoutés pour améliorer la co-déposition des particules [150].

9.1.3 Paramètres d'électrolyse

- La température : la température semble modifier la co-déposition, des tests spécifiques pour chaque bain sont nécessaires pour en déterminer les effets et comportements. L'augmentation de la température semble augmenter l'incorporation de particules dans le dépôt [151, 158].
- Le PH : ce paramètre joue un rôle prépondérant dans le rendement des solutions, mais il n'a pas été démontré que l'incorporation des particules varie, des tests sont donc nécessaires [151].
- La densité de courant : l'un des paramètres développé dans cette étude de par sa facilité de variation et la quantité de publication le concernant. Il peut néanmoins être précisé et optimisé.
- La concentration : de particules dans le bain : Il serait intéressant d'explorer dans une étude ultérieure, le comportement de formation des dépôts Ag/ZrO_2, avec des concentrations 10x moins importantes que dans cette étude. Des résultats intéressant ont été obtenus avec l'utilisation de solution dont la concentration en ZrO_2 est comprise entre 10 et 90g/L [157].

9.1.4 Hydrodynamique et agitation

Pour notre étude nous nous sommes appuyés sur des dispositifs basiques pour l'agitation de notre solution (agitateur magnétique et turbulent). Ce type de dispositif engendre un phénomène de vortex et entraine un parcours bien défini des particules autour de l'échantillon, engendrant des variations du dépôt de particules en surface. D'autres dispositifs existent pour amener les particules le plus proche possible de la surface à recouvrir (voir ci-dessous).

Une agitation trop important est donc contre productive à l'incorporation des particules [152], un phénomène de collision peut être observé (la particule à co-déposée acquière une vitesse trop importante avec l'agitation, elle peut alors percuter la surface du dépôt sans pour autant y être incorporée, ce qui traduit une vitesse de dépôt des ions métalliques insuffisante par rapport à l'énergie cinétique des particules) [159].

Il existe une multitude de systèmes d'agitations [151], (Figures 94 à 100) :

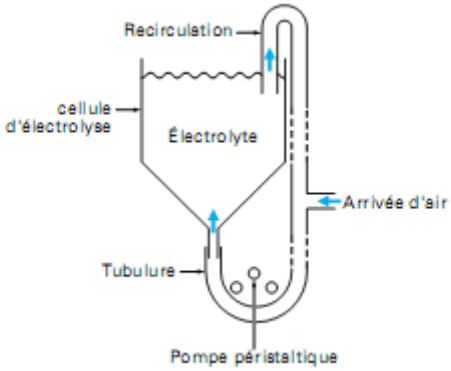


Figure 94 Procédé d'agitation par l'air : système Kedward/Bristol-Aerojet

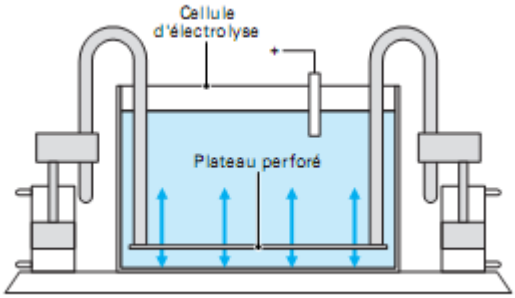


Figure 95 Unité de pompage par plateau : systèmes Kedward/Bristol-Aerojet

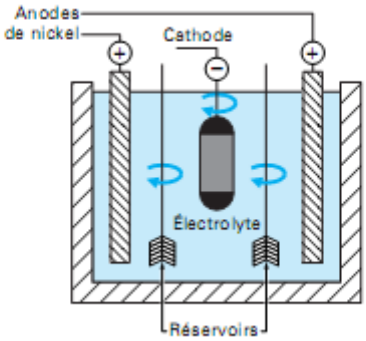


Figure 96 Système d'agitation Thoma/Motoren und Turbinen Union (MTU)

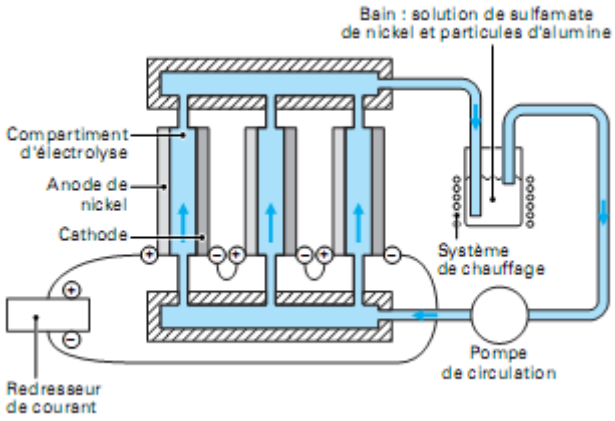


Figure 97 Système d'agitation Greco-Baldauf

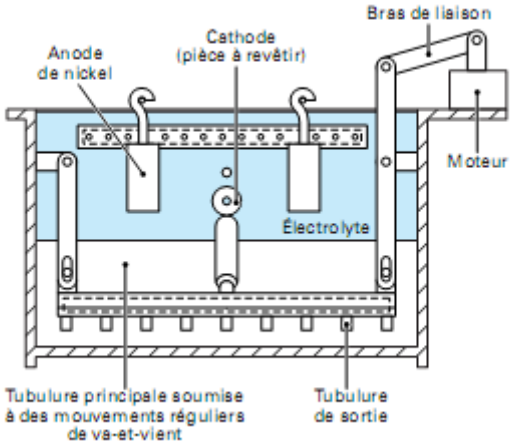


Figure 98 Système d'agitation Grazen

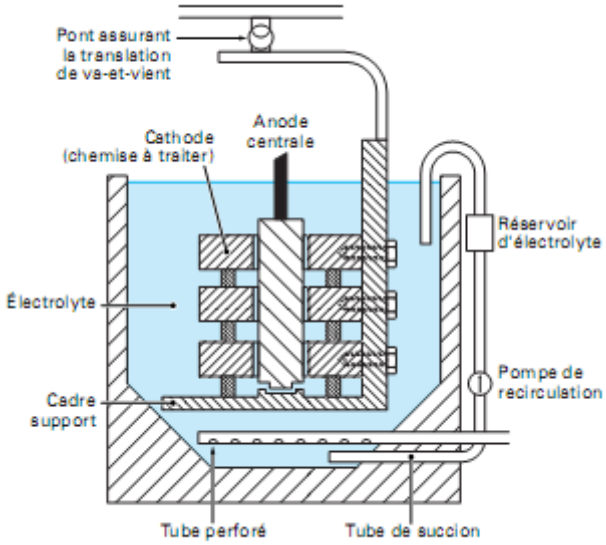


Figure 99 Système d'agitation NSU (Motorenwerke Aktiengesellschaft)

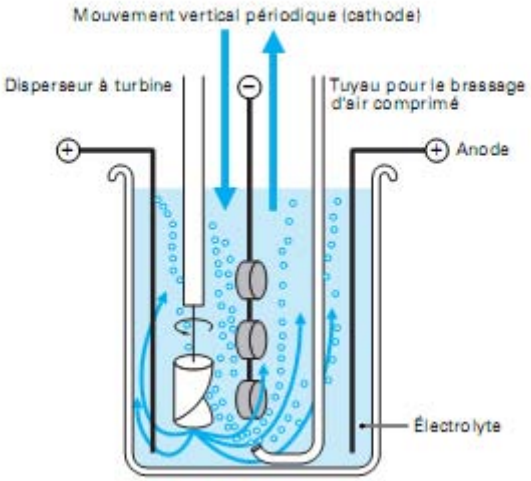


Figure 100 Système d'agitation SNECMA

Le but étant toujours d'amener les particules le plus intimement possible à la surface de l'échantillon, d'autres systèmes comme les bacs à ultrason peuvent faire office d'agitateur, surtout avec des particules de faibles poids et diamètres.

9.1.5 Paramètres liés aux particules

- Concentration dans le bain : paramètre exploré dans cette étude. D'autres voies sont à explorées, comme les faibles concentrations de l'ordre de 1 à 90g/L (0.1 à 10%) soit environ 10 fois moins que la plage explorée dans cette étude [157, 158].
- Forme des particules.
- Taille des particules : dans notre étude, nous avons utilisé des particules d'une taille de l'ordre du micromètre. Des particules nanométriques pourront être plus facilement attirées et mobilisées du fait de leur faible poids et taille. De plus, des études récentes ont montré l'intérêt d'un état de surface conjointement nano et microstructuré [145]. En effet le corps des ostéoblastes (environ 10 µm de diamètre) va se localiser sur les pores micrométriques alors que ses prolongements cytoplasmiques vont chercher une accroche préférentielle sur la nanostructure [153, 154] [figures 101, 102].

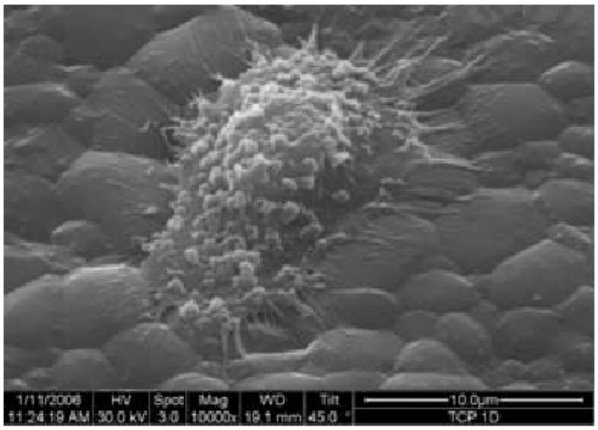


Figure 101 Ostéoblaste

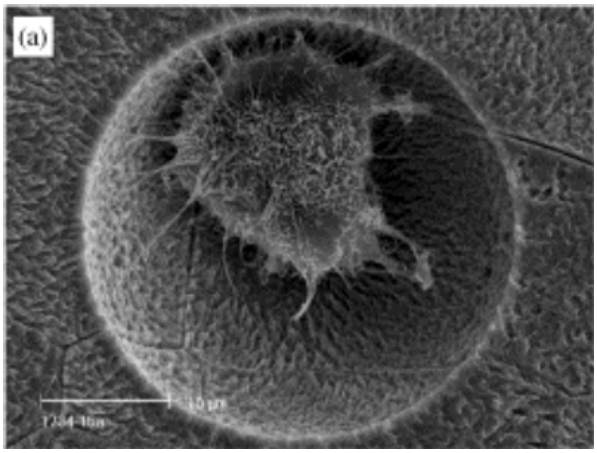


Figure 102 Ostéoblaste

- Charge de surface des particules : c'est un paramètre complexe, qui varie avec plusieurs paramètres vu précédemment. Une charge positive favorise la co-déposition parce que les particules sont électrostatiquement attirées vers la cathode [155].

9.1.6 Pourcentage de ZrO_2 dans le dépôt [156]

Il faut que ce pourcentage soit le plus grand possible pour obtenir les propriétés de résistivité électrique et de conductivité thermique correspondant à notre cahier des charges. A condition bien sur qu'il n'y ait pas de co-déposition préférentielle de particules de zircone en surface du dépôt. Le pourcentage optimal du volume d'argent dans un composite Ag-ZrO_2 devrait se situer en dessous de 15% et celui de ZrO_2, au dessus de 85% [figures 94, 95]. Ce pourcentage de zircone dans le dépôt pourrait être inférieur si on arrivait à concentrer les particules de ZrO_2 en surface du dépôt [157]. C'est pourquoi nos recherches s'orientent dans ce sens.

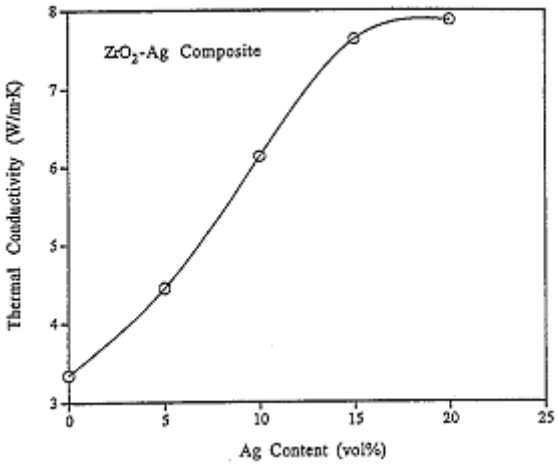


Figure 103 Conductivité thermique d'un composite Ag-ZrO_2 en fonction de la fraction en volume d'argent

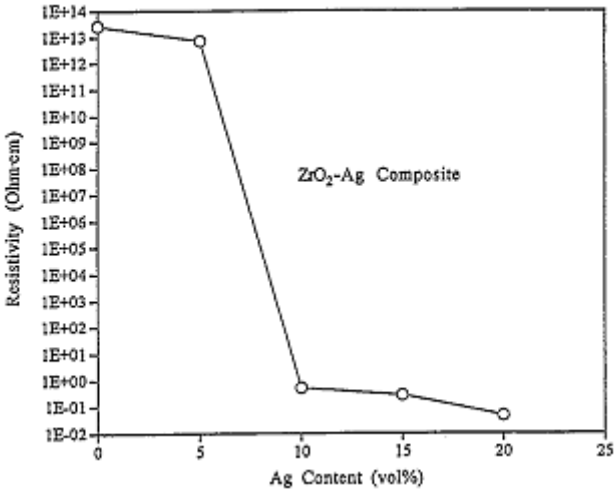
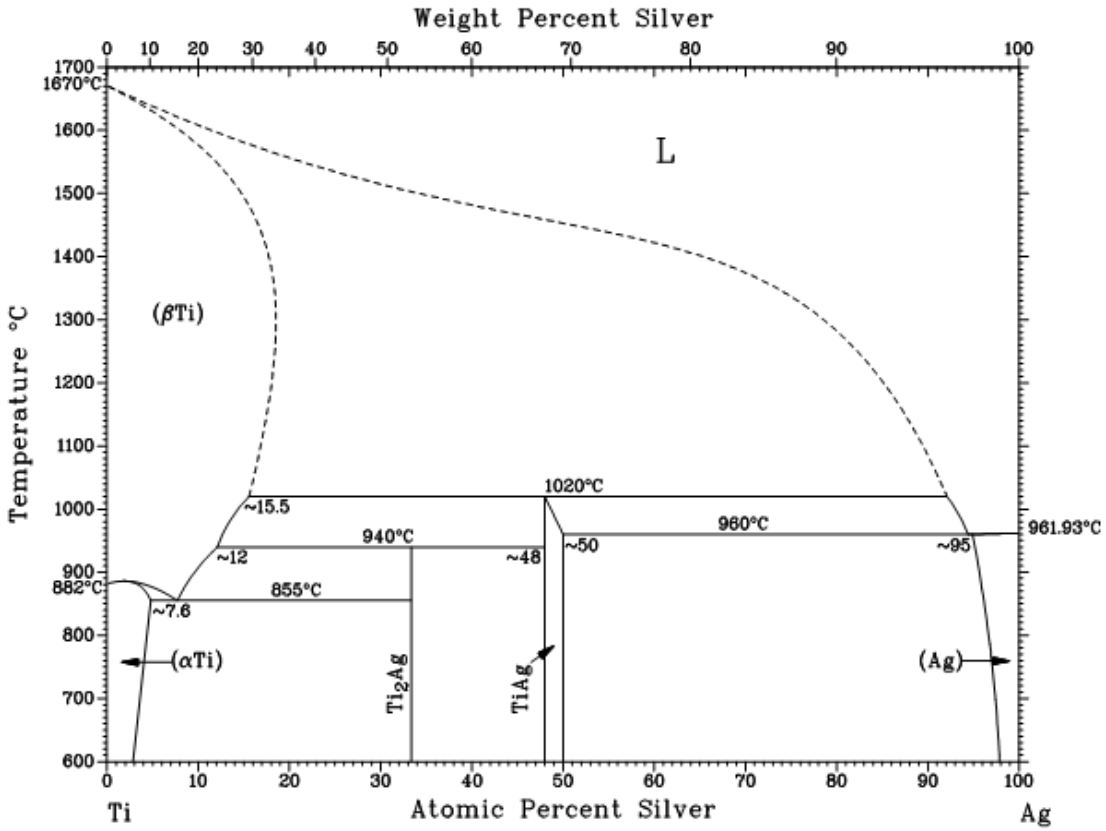


Figure 104 Résistivité électrique en fonction de la fraction d'argent en volume

9.1.7 Traitement thermique de l'échantillon

Un traitement thermique (ou frittage) de l'échantillon après le dépôt va améliorer l'adhérence du dépôt au substrat en créant des liaisons métalliques de type Ti-Ag, Ti_2Ag. Une homogénéisation du dépôt devrait également se produire. Il faut, pour connaitre les températures à appliquer, se référer au diagramme de phase entre l'argent et le titane (Graphique 4).



Graphique 4 Diagramme de phase Ti-Ag

9.1.8 Résumé de l'intérêt générale de l'utilisation de la zircone et de l'argent sur les surfaces implantaires par déposition électrolytique

Nous avons vu au début de cette étude les différents éléments moteurs qui nous ont poussés à développer un nouveau type d'implant. Par la suite nous avons exploré différents procédés pour atteindre cet objectif. La déposition électrolytique est un bon moyen pour satisfaire le cahier des charges complexes que l'on s'est imposé. Mais créer ce dépôt composite d'argent et zircone nécessitera encore de multiples recherches.

Le potentiel d'un tel dépôt et impressionnant, que ce soit d'un point de vue biomédical :

- Une meilleure ostéo-intégration, par une limite de la compétition entre les ions aluminiums du titane et les ions calciums de l'os ainsi que par un terrain favorable à l'adhésion des ostéoblastes sur la surface micro et nano-structurée grâce à la zircone bioinerte.
- Une bioactivité s'exprimant par une protection bactérienne grâce à l'argent qui pourra diffuser dans la zone péri-implantaire sous forme ionique.
- La conservation des propriétés mécaniques acquises depuis le début du développement des implants en titane.
- Un gain esthétique grâce au recouvrement des surfaces en titane qui pourraient être exposées au cours de la vie de l'implant. L'argent et le ZrO_2 déposées sont de couleur blanche.
- Obtention d'une résistance aux phénomènes de galvanisation orale, diminuant ainsi l'inflammation péri-implantaire. (résistivité électrique accrue ainsi que diminution de la conduction thermique)

Que d'un point de vu industriel :

- Maitrise des paramètres jouant sur le dépôt.
- Facilité de mise en œuvre ainsi qu'une adaptation à la production de grande échelle aisée.
- Adaptation de la technique aux géométries complexes des dispositifs biomédicaux préexistants.
- Faible coût de reviens d'un tel dépôt ainsi que de ses installations techniques.
- Gros potentiel de développement, car beaucoup de dispositifs médicaux sont à base de métal. On peut facilement imaginer la valeur ajoutée que pourrait apporter un tel procédé tout en ne modifiant pas les propriétés fondamentales du dispositif médical.

L'intérêt de ses recherches se justifie d'autant plus que le dépôt par ELD est adaptable aux différents implants et pièces métalliques conçues pour une utilisation médicale déjà existant.

10. Conclusion

L'ELD est une technique prometteuse dans le développement des surfaces implantaires. Sa facilité de mise en œuvre couplée à une flexibilité d'utilisation en fait un processus de choix dans le recouvrement de pièces métalliques. Les résultats de cet étude doivent bien évidement être complétés et perfectionnés en suivant les directives émises dans le chapitre concernant les voies d'améliorations.

Ceci étant, le manque de bibliographie concernant les dépôts composites d'argent et d'oxyde de zirconium nous oblige à explorer expérimentalement une multitude de paramètres. Cela retarde d'autant plus l'application clinique d'un tel implant. Les différentes propriétés, telles que la capacité anti-bactérienne de l'argent, la biocompatibilité et l'intégration esthétique du ZrO_2 ainsi que la résistance mécaniques du titane, sont inexistant simultanément dans un seul et même élément implantaire sur le marché médical actuel.

Les études comparatives sur les autres modes de création d'un dépôt sur un substrat, menées dans ce travail (électrophorèse, projection plasmatique), montrent bien l'intérêt que peut apporter un procédé comme l'ELD.

Cette étude préliminaire a pour vocation d'entrouvrir la possibilité de créer un dépôt en adéquation avec un cahier des charges strict, régit par les contraintes biologiques et cliniques rencontrées en odontologie et plus particulièrement celles rencontrées en implantologie.

Il convient de garder à l'esprit la cinétique des traitements que l'on prodigue. Il est impossible de conjuguer toutes les restaurations et traitements d'un même patient pour créer l'équilibre parfait. Son historique médical est constitué d'une série d'actes et de décisions qui vont se superposer ayant pour conséquence de possibles effets pathogènes. A ce titre, ce procédé pourra être appliqué non seulement aux surfaces en titane mais aussi à toutes les surfaces métalliques qui pourraient entrer en contact avec le milieu biologique du patient, laissant ainsi présager une multitude d'application.

Ce sont nos matériaux implantables qui doivent s'adapter à la bouche du patient et non le patient qui doit subir les interactions incontrôlées de nos matériaux…

11. Bibliographie

1. Branemark P.I., et al., *Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period.* Scand J Plast Reconstr Surg Suppl, 1977. 16: p. 1-132.
2. Branemark P.I., B. Svensson, and D. van Steenberghe, *Ten-year survival rates of fixed prostheses on four or six implants ad modum Branemark in full edentulism.* Clin Oral Implants Res, 1995. 6(4): p. 227-31.
3. Davarpanah M, Szmukler-Moncler S, Khoury PM, Jakubowicz-Kohen B, Martinez H, *Manuel d'implantologie clinique - Concepts, protocoles et innovations récentes*. CdP - 2è édition Rueil-Malmaison : Ed. CdP, 2008. 539 p.
4. Trisi P and Rao W, *Bone classification: clinical-histomorphometric comparison.* Clin Oral Implants Res, 1999. 10(1): p. 1-7.
5. Trisi P, Rao W, and Rebaudi A, *A histometric comparison of smooth and rough titanium implants in human low-density jawbone.* Int J Oral Maxillofac Implants, 1999. 14(5): p. 689-98.
6. Smeacetto F, Szmukler-Moncler S, Ferraris M, *Protective coatings for induction casting of titanium.* Surf. Coat. Technol., 2007. 201: p. 9541-9548.
7. Christophe Grosjean C., *Les états de surface en implantologie et leur influence sur l'ostéo-intégration*. 2003, Thèse d'exercice de Chirurgie dentaire : Nancy : 2003. 142p.
8. Stainless Steel World. *Le titane dans les applications médicales*. 2008 [en ligne]. Disponible sur : "www.stainless-steel-world.net".
9. Titanium Fabrication Corporation. *Le titane pour les utilisations industrielles: spécifications et grades*. 2001 [en ligne]. Disponible sur : " www.tifab.com".
10. Brunette DM, T.P., Textor M, Thomsen P. *Titanium in medicine*. in *Springer Verlag*. Berlin, New York : Spinger, 2001. 1019p.
11. Szmukler-Moncler S, Z.P., Perrin D, Bernard JP, Neumann HG, *Bio-implant interface* : *Improving the biomaterials.* Boca Raton : CRC Press, 2003. 448p.
12. Mahiat, Y., *La zircone, cette méconnue.* Stratégie prothétique, 2006. 6(1): p. 55-66.
13. Sandhaus, S., *[The C.B.S. implant]*. Rev Assoc Paul Cir Dent, 1969. 23(5): p. 153-61.
14. Rimondini, L., et al., *Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: an in vitro and in vivo study.* Int J Oral Maxillofac Implants, 2002. 17(6): p. 793-8.

15. Andreiotelli M. and R.J. Kohal, *Fracture Strength of Zirconia Implants after Artificial Aging.* Clin Implant Dent Relat Res, 2008.
16. Merickse-Stern, R., et al., *Long-term evaluation of non-submerged hollow cylinder implants. Clinical and radiographic results.* Clin Oral Implants Res, 2001. 12(3): p. 252-9.
17. Electroplating, *Mordechay Schlesinger Department of PhysicsUniversity of WindsorWindsor, ON N9B 3P4, Canada*, 2002 [en ligne]. Disponible sur : "http://electrochem.cwru.edy/encycl/art-eo1-electroplat.htm".
18. Zhitomirsky I., *Ceramic Films Using Cathodic Electrodeposition*, JOM, 2000, 52(1).
19. Sriveeraraghavan S., et al., *Silver Electrodeposition from Thiosulfate Solutions.* Met. finich. 1989, 1(3) : p. 115-17.
20. Jain J., et al. *Silver Nanoparticles in Therapeutics: Development of an Antimicrobial Gel Formulation for Topical Use.* 2009. Mol. pharm. 6(5) : p. 1388-401.
21. Schlesinger M. and Paunovic M., *Modern Electroplating.*4ème edition New York : Wiley J. 2000 868p.
22. Berçot P., *Dépôts composites par électrolyse, Paramètres et applications,*Techn. ing., Mater. mét. M 1 623: p. 2-14.
23. Pang X., Zhitomirsky I., *Electrodeposition of hydroxyapatite-silver-chitosan nanocomposite coatings.* Surf. coat. techn., 2008. 202(7) : p. 3815-21.
24. Missika P., Robert-Maillet C., *Traitement de la péri-implantite : étude bibliographique.* Actual. odonto-stomatol. 1997, 198(19) : p. 405-24.
25. Thomson-Neal, D., Evans G. H., MEFFERT R. M. *Incidence des traitements prophylactiques sur les implants en titane en saphir et à revêtement d' hydroxyapatite : étude au microscope électronique à balayage.* Parodontie, dentisterie restauratrice, 1989, 9 : 301-311.
26. Newman M. G., Flemming T. F. *Periodontal considerations of implants and implant associated microbiota.* J. Dent. Educ., l988, 52 (12) : 737.
27. Rosenberc E. S., Torosian J. P., Slots J. *Microbial differences in 2 clinically distinct types of failures of osseintegrated implants.* Clin. Oral Implants. Res., 1991, 2 : 135-144.
28. Apse P. *Cross-sectional clinical and microbiological comparaison of peri-implant (osseointegrated) and periodontal sulcus.* J. Dent. Res. ; 1988, 67 (142) : 768.

29. Tonetti M. S. *La péri-implantite : considérations biologiques.* J. Parodontol. Implantol. Orale, 1996, 15 : 269-284.

30. Schou S., Hendrik T. *Traitement de la péri-implantite, utilisation des techniques chirurgicales de régénération.* Titane. 2006, 3(1) : 19-27.

31. Hultin M., Gustafsson A., Hallstöm H., Johansson L.A., Ekfeldt A., Klinge B. *Microbiological finding and host response in patients with peri-implantitis.* Clin. Oral Implant Res. 2002, 1: 349-358.

32. Mombelli A., Lang N.P. *The diagnosis and treatment of peri-implantitis.* Periodontol. 2000, 17, 1998: 63-76.

33. Mombelli A., Van Oosten M.A., Schurch E. Jr., Lan N.P. *The microbiota associated with successful or failing osseointegrated titanium implants.* Oral Microbiol Immunol. 1987 Dec, 2(4) : 145-151

34. Mombelli A. *Microbiology and anti-microbial therapy of peri-implantitis.* Periodontol. 2000, 2002, 28: 177-189.

35. Heitz-Mayfield L.J. *Diagnosis and management of peri-implant diseases.* Aust. dent. J. 2008 Jun, 53 (suppl 1): 543-8

36. Quirynen M., Vogels R., Alsaadi G., Naert I., Jacobs R., van Streenberghe D. *Predisposing conditions for retrograde peri-implantitis, and treatment suggestions.* Clin Oral Impl Res. 2005, 16: 599-608

37. Quirynen M., Van essche N., Botticelli D., Berglundh T., *How does the timing of implant placement to extraction after outcome?* Int. J. oral maxillofac. implants. 2007, 22(suppl.) : 203-223.

38. Ross-Jansaker A-M., Renvert H., Lindahl C., Renvert S. *Nine to fourteen-year follow-up of implant treatment. Part III : factors associated with peri-implant lesions.* J Clin Periodontol 2006, 33: 296-301.

39. Giovannoli J-L. *Technique chirurgicale de réparation osseuse péri-implantaire.* Titane. 2007, 4: 50-52.

40. Van der Weijden G.A., Van Bemmel K.M., Renvert S. *Implant therapy in partially edentulous, periodontally compromised patients: a review.* J Clin Periodontol. 2005, 32(5): 506-511.

41. Ferreira S.D., Silva G.L., Cortelli J.R., Costa J.E., Costa F.O. *Prevalence and risk variables for peri-implant disease in Brazilian subjects.* J Clin Periodontol 2006, 33: 929-935.

42. Cunes M.S., de Putter C. *A single dimension statistical evaluation of predictors in implant-overdenture treatment.* J Clin Periodontol. 1996, 23(5): 425-431.

43. Karoussis I.K., Slavi G.E., Heitz-Mayfield L.J., Brägger U., Hämmerle C.H., Lang N.P. *Long-term implant prognosis in patients with and without a history of chronic periodontitis: a 10-year prospective cohort study of the ITI dental implant System.* Clin Oral Implants Res. 2003, 14(3): 329-39.

44. Nakazato G., Tsuchiya H., Sato M. *In vivo plaque formation on implant materials.* Int. J. Oral Maxillofac. Implants. 1989, 4(4): 321-326.

45. Martins M.C., Shibli J.A., Abi-Rached R.S., Marcantonia E. Jr. *Progression of experimental chronic peri-implantitis in dogs : clinical and radiographic evaluation.* J. Periodontol . 2005, 76(8): 1367-1373.

46. Quirynen M., van der Mei H.C., Bollen C.M., Schotte A., Marechal M., Doornbusch G.I., Naert I., Busscher H.J., van Steenberghe D. *An in vivo study of the influence of the surface roughness of implants on the microbiology of supra- end subgingival plaque.* J Dent Res. 1993, 72(9): 1304-1309.

47. Berglundh T., Gotfredsen K., Zitzmann N.U., Lang N.P., Lindhe J. *Spontaneous progression of ligature inducted peri-implantitis at implants with different surface roughness.* Clin Oral Implants Res. 2007, 18 : 655-661

48. Tillmanns H.W., Hermann J.S., Tiffee J.C., Brugess A.V., Meffert R.M. *Evaluation of three different dental implants in ligature inducted peri-implantitis in the beagle dog. Part II histology and microbiology.* Int J Oral Maxillofac Implants. 1998, 13: 59-68.

49. M. Vardelle, A. Vardelle and P. Fauchais. *Spray parameters and particle behavior relationship during plasma spraying.* J. therm. spray techn. 2 (1993): 79-91.

50. E. Pfender and C. G. Pentecost. *Laminar to turbulent transition and entrainment in thermal plasmas jets.* HTD-Vol. 161, Heat Transfert in Thermal Plasma Processing, ASME, 1991,101-106

51. G. Espie. *Oxydation de particules de fer dans un plasma d'arc Ar-H_2 s'écoulant dans l'air. Influence sur les propriétés de dépôt.* Thèse de doctorat en science des peocédés céramiques et traitements de surface : Limoges : 2000, 183p.

52. K. Wittman, J. Fazilleau,J. F. Coudert, P. Fauchais and F. Blein. *A new process to deposit thin coatings by injecting nanoparticles suspensions in a d.c. plasma jet.* Proceedings of the thermal spray conference, Pub. DVS, Essen (Germany), 2002, 519-522.

53. M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K. I. Li, B. Dussoubs, N. J. *Themelis. Controlling particle injection behavior relationship in plasma spraying.* J. Therm. Spray Tech. 10/2, 2001, p.267-284.

54. Y. Lu, A. M. Yu and J. X. Yang. *Two factors having a stricking influence on plasma spraying coatings*. In 2nd plasma technik symposium, (Ed.) S. Blum-sandmeier, H. Escnauer, P. Huber and A. R. Nicoll, wolhen : Plasma Technik, 1991, p.127-135.

55. M. P. Planche. *Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Applications à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement*. Thèse de doctorat en sciences des matériaux : Limoges : 1995, 140p.

56. B. Pateyron, G. Delluc, M. F. Elchinger, P. Fauchais. *Study of the behavior of the heat conductivity and transport properties of a simple reacting system*. J. High Temp. Chem. Process. 1/3 (1992): 325-332.

57. J. Madejski. *Solidification of droplets on a cold surface.* Int. J. Heat Mass Transfer. 19 (1976): 1009-1013.

58. T. Bennet and Poulikakos. *Splat-quench solidification : estimating the maximum spreading of droplet impacting a solid surface. J. Matter. Sci.* 28 (1993): 963-970.

59. A. C. Leger, *Contribution à l'étude expérimentale de la formation de lamelles de zircone, de leur étalement et des contraintes résiduelles de dépôts projetés plasma,* Thèse de doctorat en sciences des matériaux : Limoges : 1997, 181p.

60. V. V. Kudinov, P. Y. Pershev, V. A. Saffiallin. *Forming of the structure of plasma-sprayed materials. High. Temp,* 1989 : 381-410.

61. L. Bianchi, A. Grimaud, F. Blein, P. Lucchese and P. Fauchais. *Comparison of plasma sprayed alumina coatings by RF and DC plasma spraying.* J. Therm. Spray Thech. 4/1 (1995): p.59-66.

62. N. Sakakibara, H. Tsukuda and A. Notomi. *The splat morphology of plasma sprayed particles and the relation to coating properties.* In 1st international Thermal Spray Conference, Monreal, 2000, p.753-758.

63. L. Pershin, A. L. Thomann, J. M. Bauchire and E. Robert. *Effect of substrate temperature on nickel coating adhesion.* In 15th International symposium on plasma chemistry, Orléans : GREMI., 2001, p.2633-2637.

64. P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle and M. Vardelle. *Knowledge concerning splat formation.* J. Therm. Spray Tech. 2003, In Press.

65. S. Sampath and X. Jiang. *Splat formation and micostructure development during plasma spraying: deposition temperature effect.* Mater. sci. eng. A304-306 (2001) : p.144-150.

66. X. Jiang, Y. Wan, H. Herman and S. Sampath. *Role of condensates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray.* Thin Solid Films 385 (2001): p.132-141.

67. M. fukumoto, E. Nishioka and T. Matsubara. *Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto a flat substrat.* In Thermal Spray : Meeting the challenge of the 21th century, Materials Park : ASM International, 1998, p.401-407.

68. J. Pech. *Préoxydation générée par jet plasma d'arc soufflé. Relation entre surface, oxydation et ahérence de dépôts.* Thèse de doctorat en sciences et techniques, 1999 : Rouen, 177p.

69. L. Bianchi, A. Denoirjean, F. Blein and P. *Fauchais. Microstructural investigation of plasma-parayed ceramic splats.* Thin Solid Films 299 (1997) : p.125-135.

70. J. Madesjski. *Solidification of droplets on a cold surface.* J. Heat Mass. Transfer. 19 (1976) : p.1009-1013.

71. M. Fukumoto, E. Nishioka and T. Matsubara. *Flattening and solidfication behavior of a metal droplet on a flat substrate surface held at various temperature.* Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) : p.131-137.

72. R. Ghafouri, S. Shakeri, S. Chandra and J. *Mostaghimi. Interactions between molten metal droplet impinging on a solid surface.* Int. J. Heat. Mass. Transfer 46 (2003) : p.1395-1407.

73. Z. Navid, N. Z. Mehdizadeh, S. Chandra and J. *Mostaghimi. Adhesion of tin droplet impinging on a stainless steel plate effect of substrate temperature roughness.* Sci. Technol. Adv. Mater. 4 (2003) : p.173-181.

74. Y. K Chae, J. Mostaghimi and T. Yoshida. *Deformation and solidification process of a super cooled droplet impacting on the substrate under plasma spraying conditions.* Sci. Technol. Adv. Mater. 1 (2000) : p.147-156.

75. L. Pawlowski. *Optimisation des paramètres de projection des céramiques par plasma d'arc. Etude des propriétés physiques et thermiques des couches projetées. Exemple d'application : substrat pour la microélectronique hybride.* Thèse de doctorat en sciences physiques, 1985 : Limoges, 289p.

76. S. Tobe. *A review on protection from corrosion, oxidation and hot corrosion by thermal spray coatings.* In Thermal Spray: Meeting the challenge of the 21th century, Materials Park : ASM International, 1998, p.3- 11.

77. K. Ishikawa, T. Suzuki, Y. Kitaruma and S. Tobe. *Corrosion of thermal sprayed titanium coatings in chloride solution.* J. Therm. Spray. Technol. 8/2 (1998) : p.273-278.

78. T. Valente and F. P. Galliano. *Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings.* Surf. Coat. Technol. 127 (2000) : p.86-92.

79. J. Wigren and L. Pejryd. *Thermal barrier coatings - Why; How, Where and Where to.* Procedings of the 15th Internationnal Thermal Spray Conference, 1998, p.1531-1542.

80. W. Beele, G. Marijnissen and A. van Lieshout. *The evolution of thermal barrier coatings - status and upcoming solutions for today's key issues.* Surf. Coat. Tech. 120-121(1999) : p.61-67.

81. G. C. Gualco, E. Cordano, F. Fignino, C. Gambaro, S. Ahmaniemi, S. Tuurna, T. Mäntyla and P. Vuoristo. *An improved deposition process for very thick porous thermal barrier coatings.* Proceedings of the thermal spray conference, Pub. DVS, Essen (Germany), 2002 : p.196-201.

82. E. Kreyszig. *Advanced Engineering Mathematics*. 3e éd. New york : wiley, 1972, 866p..

83. L. Palacio, P. Pradanos, J. I. Calvo and A. Hernandez. *Porosity measurement by a gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization.* Thin Solid Film, 348 (1999) : p.22-29.

84. J. Ilavsky, C. C. Berndt and J. Karthikeyan. *Mercury intrusion porosimetry of plasma-sprayed ceramic.* J. Mater. Sci. 32 (1997) : p.3925-3932.

85. S. J. Gregg and K. S. W. Sing. *Adsorption surface area and porosity.* Londres: Academic Press, 1982, 173p.

86. T. Valente and F. P. Galliano. *Corrosion resistance properties of reactive plasma-prayed titanium composite coatings.* Surf. Coat. Tech. 127 (2000) : p.86-92.

87. B. Normand, F. Renaud, C. Coddet and F. Tourenne. *The effect of spraying conditions on the corrosion resistance of titanium coatings for surgical implants.* In Thermal Spray : Surface engineering via applied research, Washington : ASM International, 1996 : p.73-78.

88. I. Yu, Konyashin and T. V. Chukalovskaya. *A technique for measurement of porosity in protective coatings.* Surf. Coat. Technol. 88 (1996) : p.5-11.

89. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland and A. MAtthews. *An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: PartI. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling.* Corros. Sci. 45 (2003): p.1243-1256.

90. P. Siitonen, T. Konos, and P. O. Kettunen. *Corrosion of stainless steel coatings made by different methods of thermal spraying.* In Thermal Spray Industrial Applications, Washington : ASM International, 1994 : p.105-110.

91. K. Ishikawa, T. Suzuki, Y. Kitamura and S. Tobe. *Corrosion resistance of thermal sprayed titanium coatings in chloride solution.* J. Therm. Spray Techn, 8/2 (1999) : p.273-278.

92. C. L. Li, H. X.Zhao, T. Takahashi,and M. Matsumura. *Improvement of corrosion resistance of materials coated with a Cr2O3/NiCr dilayer using a sealing treatment.* Mater. Sci. Eng. R A308 (2001) : p.268-276.

93. R. Sivakumar and B. L. Mordike. *High temperature coatings for gas turbine blades: A review.* Surf. Coat. Techol. 7 (1989) : p.139-160.

94. I. Zaplatynsky. *Performance of laser-glazed zirconia thermal barrier coatings in cyclic oxidation and corrosion burner rig tests.* Thin Solid Film 95 (1982) : p.275-284.

95. K. A. Khor and Y. W. Gu. *Hot isostatic pressing of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia.* Mater. Lett. 34 (1998) : p.263-268.

96. C. S. Yip, K. A. Khor, N. L. Loh and P. Cheang. *Thermal spraying of Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post-spray treatment.* J. Mater. Process. Technol. 65 (1997) : p.73-79.

97. K. A. Khor, C. S. Yip, P. Cheang. *Post-spray hot isostatic pressing of plasma sprayed Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composite coatings.* J. Mater. Process. Technol. 71 (1997) : p.280-287.

98. P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi and A. C. Leger. *Parameters controlling the generation and properties of plasma sprayed zirconia coatings.* Plasma Chem. Plasma process. 16/1 (1996) : p.99-125.

99. S. Kuroda, T. Fukushima and S. Kitahara. *Signifiance of the quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings.* J. Therm. Spray Tech. 1 (1992) : p.325-323.

100. S. Kuroda and T. W. Clyne. *The quenching stress in thermally sprayed coatings.* Thin Solid Films, 200 (1991) : p.49-66.

101. T. Renault, *Contrôle des propriétés d'un dépôt élaboré par projection thermique : mise au point d'un appareil de diagnostic 'in-situ' du procédé sur site industriel*. Thèse de doctorat en sciences et techniques : Limoges : 2001, 210p.

102. J. Comyn. *Surface treatment and analysis for adhesive bonding.* Int. J. Adhes. Adhes 10 (1990) : p.161-165.

103. M. Mellali, P. Fauchais and A. *Grimaud. Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings.* Surf. Coat. Tech. 81 (1996) : p.275-286.

104. D. T. Gawne, B. J. Griffiths and G. Dong. *The influence of pretreatment on the adhesion of ceramic coatings on steel.* Trans Inst. Met. Finish 75 (1997) : p.205-207.

105. J. Pech, B. Hannoyer, A. Denoirjean and P. Fauchais. *Influence of substrate preheating monitoring on alumina splat formation in d. c. plasma process. In* Thermal Spray : Surface engineering via Applied Research, Washington : ASM Int. 2000, p.759-765.

106. T. GLAIZOT. *Les cahiers de biotherapie.* (1994) n° 126.

107. Danze J-M. *Les alliages métalliques utilisés en dentisterie,les effets galvaniques… leurs conséquences sur la santé.* Monde dentaire (2002) n°114.

108. Philibert P. *Protection contre la corrosion.* Paris : Presses Universit. De France, 1973, 176p.

109. Hartwig A., Mullenders L.H.F., Schlepegrell R., Krueger I, Beyersmann D. *Interaction ofnickel (II) with D.N.A. repair processes : inhibition of the incision step in nucleotide excisionrepair*. In Metal Ions in Biology and Medicine, Montrouge : J. Libbey, 1994, p.235-240.

110. Rodilla V., Miles A.T., Hawksworth G.M. *Metal toxicity and induction of metallothionein incultured human proximal tubular cells*. In Metal ions in Biology and Medicine, Vol.4, Montrouge : J. Libbey, 1996, p.88-90.

111. Littlefield N.A., Hass B.S. *Effect of magnesium on DNA damage from cadmium, nickel,mercury and lead.* In Metal ions in Biology and Medicine, Montrouge : J. Libbey, 1994, p.507-512.

112. Ruess F.F. *Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique.* Mem. Soc. Imp. Natur. Moscou, 2(1809), p.327.

113. Harsanyi E. *U.S. Patent*. N°1897,1933, p.902.

114. Hamaker H.C., Verwey E.J.W. *Part II. Colloid stability : the role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena.* Trans. Faraday Soc., 36(1940) : p.180-185.

115. Faraday M. *Experimental relations of gold (and other metals) to light.* Proc. Roy. Soc. Lon., 1857, p.145-181.

116. Jolivet J.P. *De la solution à l'oxyde.* Paris, CNRS Edition, (savoirs actuels; série chimie), 1994, 387p.

117. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O., J. Colloid. Interface Sci., 63(1978), 480p.

118. Hasthrope V. *Rhéologie des suspensions céramiques*. Cours, Faculté Polytechnique de Mons, Belgique, 1995.

119. Derjaguin B.V., Landau L.D. *Acta Physicochimica*. URSS, 14(1941) : p.633-652.

120. Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. New York : Elsevier, 1948, 205p.

121. Lebrette S. *Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux, élaboration de couches céramiques par électrophorèse.* Thèse de doctorat Université de Limoges, France, 2002, 173p.

122. Van der Biest O., Vandeperre L.J. *Electrophoretic deposition of matérials.* Annu. Rev. Mater. Sci., 29(1999) : p.327-352.

123. Washburn C., Jorne J., Kurinec S. C*athodic electrophoretic deposition of ceramic nano particle manganese zinc perrite*. Key Eng. Mat., 314(2006) : p.127-132

124. Mizuguchi J., Muchi T., Sumi K. *A highly stable monoaqueous suspension for electrophoretic deposition of powdered substances.* J. Electrochem. Soc., 130 (9), p.1819-1825.

125. Vandeperre L., Van der Biest O., Bouyer F., Persello J., Foissy A. *Electrophoretic forming of silicon carbide ceramics.* J. Eur. Ceram. Soc., 17 (2), (1997) : p.373-376.

126. Andrews J.M., Dracass J., Collins A.H., Cornish D.C. *The forming of ceramic bodies by electrophoretic deposition.* Proc. Br. Ceram. Soc., 12(1969) : p.211-229.

127. Ferrari-Fernandez B. *Conformado de materiales cerámicos por deposición electrophoretica.* Thèse de doctorat Universidad Politécnica de Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio, 1998.

128. Moreno R., Ferrari B. *Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition.* Mat. Res. Bull., 35(2000) : p.887-897.

129. Mihailescu M., Emandi M., Vancea V., Marcu M. *Electrophoretic behavior of ceramic sanitaryware slips. Interceram.* 1991, 40 (3), p.165-170.

130. Ferrari B., Moreno R. *Electrophoretic deposition of aqueous alumina*. J. Eur. Ceram. Soc., 17(1997) : p.549-556.

131. Ferrari B., Farinas J.C., Moreno R. *Determination and control of metallic impurities in alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition.* J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84 (4), p.733-739.

132. Zhitomirsky I., Kohn A., Gal-Or L. *Cathodic electrosynthesis of PZT Films*. Mater. Lett., 25(1995) : p.223-227.

133. Hiemenz P.C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry.* 2e éd. New York : Deker, 1986, 815p.

134. Koelmans H. *Suspensions in non-aqueous media*. Philips Res. Rep. 10(1955), p.161-193.

135. Grillon F., Fayeulle D., Jeandin M. *Quantitative image analysis of electrophoretic coatings.* J. Mater. Sci. Lett., 11(1992) : p.272-275.

136. Sarkar P., Nicholson P.S. *Electrophoretic Deposition (EPD) : mechanisms, kinetics, and applications to ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1996, 79 (8), p.1987-2002.

137. Shimbo M., Tanzawa K., Miyakawa M., Emoto T. *Electrophoretic deposition of glss powder for passivation of high voltage transistors.* J. Electrochem. Soc., 132(1985) : p.393-398.

138. Sluzky E., Hesse K. *Electrophoretic preparation of phosphore screens*. J. Electrochem Soc., 1985, 136 (9), p.2724-2727.

139. Pierce P.E. *The physical chemistry of the cathodic electrodeposition process.* J. Coat. Technol., 1981, 53 (672), p.52-67.

140. Van Tassel J.J., Randall C.A. *Mechanisms of electrophoretic deposition.* Key Eng. Mat., 314(2006) : p.167-174.

141. Biesheuvel P.M., Verweij H. *Theory of cost formation in electrophoretic deposition.* J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82(6), p.1451-1455.

142. Ferrari B., Moreno R., Cuesta J.A. *Aresistivity model for electrophoretic deposition.* Key Eng. Mat., 314(2006) : p.175-180.

143. Uchida M. *Antibacterial zeolite and its application*. Chem Int. 46(1995) : p.48-54.

144. Kawashita M, Tsuneyama S, Miyaji F, Kokubo T, Kozuka H, Yamamoto K. *Antibacterial silver-containing silica glass pre-pared by sol-gel method.* Biomaterial 21(2000) : p.393-398.

145. Das K. et al. *Surface Coatings for lmprovement of Bone Cell Materials and Antimicrobial Activities of Ti lmplants.* J. biomed mater res., PartB appl. biomater., 2008, 87(2), p.455-466.

146. Kawahara K, Tsuruda K, Morishita M, Uchida M. *Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic condition.* Dent. Mater., 2000, I 6:452-45-5.

147. Kunin CM. *Detection, Prevention and Management of Urinary Tract Infection.* 4th ed. Philaclelphia, Lea & Febiger, 1987, 447p.

148. Lakshmi Narayan G.R., Chen E.S., Sauter F.M. *Plating and Surface Finishing,* 63(1976) : p.38.

149. Narayan R., Chattopadhyay S. *Electrodeposited Cr-Al2O3 composite coatings.* Surf. Technol., 16(1982) : p. 227.

150. Tomaszewski T.W., Clauss R.J., Brown H. Proc. Electrochem. Soc., 50(1963) : p. 169.

151. Berçot P. *Dépôts composites par électrolyse, Paramètres et applications, Techniques de l'Ingénieur*. Traité Matériaux métalliques.

152. Lee K.L., Wan C.C. *A study of the composite electrodeposition of copper with alumina powder*. J. Electrochem Soc., 135(1988) : p.1930.

153. Bobyn J.D., Pilliar R.M., Cameron H.U., Weatherly G.C. *The optimum pore size lbr the fixation of porous-surfaced metal implants by the ingrowth of bone.* Clin. Orthop. Relat. Res., 150(1980) : p.263-270.

154. Das K., Bose S., Bandyopadhyay A. *TiO2 nanotubes on Ti : Influence of nanoscale morphology on bone-cell matederl interaction.* J. Biomed. Mater. Res. partA (in press).

155. Fink C.G., Prince J.D. *The codeposition of copper and graphite. Transations of the American Electrochemical society.* 54(1928) : p.315.

156. Dean-Mo Liu, W. H. Tuan. *Microstructure and its influence on thermal and electrical conductivity of ZrO_2-Ag composites.* Mater. Chem. Phys., 48(1997) : p.258-262.

157. Gay P-A., Berçot P., Pagetti J. *Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO_2 electroplated coatings*. Surf. Coat. Technol., 140(2001) : p.147-154.

158. Gay P.-A., Limat J.M., Steinmann P.-A., Pagetti J. *Characterisation and mechanical properties of electroless NiP–ZrO2 coatings*, Surf. Coat. Technol., 202(2007) : p.1167–1171.

159. S.H. Yeh, C.C. Wan. *Study of SiC/Ni composite plat-ing in the watts bath.* Plat. Surf. Finish., 84(1997) : p.54.

Résumé :

Dans ces recherches nous avons exploré la possibilité de co-déposer des particules de zircone sur du titane à l'aide d'un liant conducteur qui est l'argent par le procédé de déposition électrolytique (ELD). L'intérêt d'un tel revêtement réside dans son adaptation aux implants dentaires existants tout en leurs apportant une caractéristique bioactive par l'argent ainsi qu'une plus value esthétique et de biocompatibilité par la zircone. En effet aucun système implantaire existant sur le marché ne propose conjointement les excellentes propriétés mécaniques des implants en titane allié combiné au caractère inerte des implants tout zircone ainsi qu'à une bioactivité générée par l'effet bactériostatique et ou bactéricide de l'argent. Le but final de ces recherches est d'aboutir à un process de fabrication d'un implant en titane, recouvert d'une bio-couche nano ou micro composite de zircone/argent. Nous verrons les différents points étudiés comme le principe de déposition électrolytique, sont adaptation en implantologie, l'élaboration du bain électrolytique ainsi que l'optimisation des différentes variables étudiées (intensité, temps, concentration de zircone dans la solution). Ceci pour obtenir le meilleur dépôt en fonction du cahier des charges initiale et des limites expérimentales. Enfin un résumé des résultats ainsi que les différentes voies d'améliorations de ce procédé seront envisagées.

Zircone – Electrodéposition – Titane – Argent – Implantologie